

June 2019

Bi / Pb room temperature superconducting phases of $T_c=291$ K, 295 K obtained by solar energy

Gulamova Dilbara

Material Sciences Institute SPA Physics-Sun, Tashkent, Uzbekistan, gulamova@uzsci.net

Ashimov Sabir

Institute of Physics, Tbilisi, Georgia, ashimov.sabir@rembler.ru

Chigvinadze Jaba

Institute of Physics, Tbilisi, Georgia, chigvinadze@yahoo.com

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/cce>

Recommended Citation

Dilbara, Gulamova; Sabir, Ashimov; and Jaba, Chigvinadze (2019) "Bi / Pb room temperature superconducting phases of $T_c=291$ K, 295 K obtained by solar energy," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2019 : No. 2 , Article 1.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2019/iss2/1>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact sh.erkinov@edu.uz.

BI/PB ROOM TEMPERATURE SUPERCONDUCTING PHASES OF $T_s=291$ K, 295 K OBTAINED BY SOLAR ENERGY

Dilbara GULAMOVA¹ (gulamova@uzsci.net), Sabir ASHIMOV² (ashimov.sabir@rembler.ru),
Jaba CHIGVINADZE² (chigvinadze@yahoo.com)

¹Material Sciences Institute SPA Physics-Sun, Tashkent, Uzbekistan

²Institute of Physics, Tbilisi, Georgia

The purpose of the study is to obtain superconducting phases with $T_s \geq 260$ K. The advanced "Solar Fast Alloys Quenching-T" technology obtained nanoscale precursors and ceramics of nominal composition $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{19}Cu_{20}O_y$. The main crystalline phase in the precursors is the low-temperature superconducting phase Bi / Pb 2201. According to the ceramic technology, massive samples were obtained from the precursors by calcining at 840-851 °C, 3-120 hours. The microstructure, phase composition, critical temperature of the transition to the superconducting state T_s are investigated. The influence of the properties of precursors on the formation of layered microstructure of ceramics is determined. The obtained superconducting phases with the transition temperature to the superconducting state $T_s = 290 \pm 5$ K. The formation of superconducting phases is due to the influence of technology based on solar energy.

Keywords: Bi/Pb superconductors, sun energy, melt quenching technology, superconducting transition temperature $T_s=291$ K.

BI/PB КОМНАТНО-ТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ФАЗЫ $T_c=291$ K, 295 K ПОЛУЧЕННЫЕ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИЕЙ

Дильбара Джурбаевна ГУЛАМОВА¹ (gulamova@uzsci.net), Сабир АШИМОВ² (ashimov.sabir@rembler.ru),
Джаба ЧИГВИНАДЗЕ² (chigvinadze@yahoo.com)

¹Институт материаловедения НПО Физика-Солнце, Ташкент, Узбекистан

²Институт физики, Тбилиси, Грузия

Цель исследования - получение сверхпроводящих фаз с $T_c \geq 260$ K. Усовершенствованной "Solar Fast Alloys Quenching-T" технологией получены наноразмерные прекурсоры и керамика номинального состава $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{19}Cu_{20}O_y$. Основной кристаллической фазой в прекурсорах является низкотемпературная сверхпроводящая фаза Bi/Pb 2201. По керамической технологии из прекурсоров обжигом при 840-851 °C в течение 3-120 часов получены массивные образцы. Исследована микроструктура, фазовый состав, критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c . Определено влияние свойств прекурсоров на формирование слоистой микроструктуры керамики. Получены сверхпроводящие фазы с температурой перехода в сверхпроводящее состояние $T_c=290 \pm 5$ K. Образование сверхпроводящих фаз объясняется влиянием технологии на основе солнечной энергии.

Ключевые слова: Bi/Pb сверхпроводник, солнечная энергия, технология закалки расплава, температура сверхпроводящего перехода $T_c=291$ K.

QUYOSH ENERGIYADAN OLINGAN BI/PB XONA-TEMPERATURASI O'TA O'TKAZUVCHAN FAZALAR $T_c=291$ K, 295 K

Dilbara GULAMOVA¹ (gulamova@uzsci.net), Sabir ASHIMOV¹ (ashimov.sabir@rembler.ru),
Jaba CHIGVINADZE² (chigvinadze@yahoo.com)

¹Fizika-Quyosh ICHB Material shunoslik instituti, Toshkent, O'zbekiston

²Fizika Instituti, Tbilisi, Gruziya

Tadqiqot maqsadi - $T_c \geq 260$ K bo'lgan o'ta o'tkazuvchan fazalar olish. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{19}Cu_{20}O_y$ nominal tarkibli keramika va nano o'lchamli prekursorlar olishning "Solar Fast Quenching - T" texnologiyasini takomillashtirish. Prekursorlarda asosiy kristall faza bu Bi/Pb 2201 past temperaturali o'ta o'tkazuvchan faza hisoblanadi. Keramik texnologiya bo'yicha 840 - 851 °C, 3 - 120 soat pishirilgan katta miqdordagi namunalar olindi. Olingan namunalarining mikrotuzilishi, fazaviy tarkibi, o'ta o'tkazuvchanlik holatiga o'tishning kritik temperaturasi T_c o'rganildi. Keramikalar qatlamli mikrotuzilishi shakllanishiga prekursorlar tarkibining ta'siri aniqlandi. O'ta o'tkazuvchanlik holatiga o'tish temperaturasi $T_c=290K \pm 5K$ bo'lgan o'ta o'tkazuvchan fazalar olindi. O'ta o'tkazuvchan fazalar hosil bo'lishi quyosh energiyasi asosidagi texnologiyalar ta'sirida tushuntiriladi.

Kalit so'zlar: Bi/Pb super o'tkazgich, quyosh energiyasi, eritishni söndürme texnologiyasi, supero'tkazuvchi o'tish harorati $T_c = 291$ K.

Введение

Существенное влияние условий синтеза на критические свойства T_c и J_c определило разработку различных методов получения Bi/Pb сверхпроводящих купратов. Поэтому значительная часть исследований в области материаловедения сверхпроводников направлена на поиск новых технологий, позволяющих получить воспроизводимый фазовый состав, слоистую микроструктуру, высокую текстуру, устойчивость к распаду и многолетнюю повторяемость критических параметров. В ряду различных технологий получения ВТСП распространен метод твердофазных реакций, как наиболее доступный и многократно апробированный [1, 2]. Используется химическое осаждение [3], золь-гель процесс [4], обработка в жидком азоте [5], "расплавные" методы MQMG, MQG и их модификации [6-10]. С целью получения стеклообразных прекурсоров для последующего синтеза

керамических сверхпроводников производится закалка расплава на роликах, спиннингованием, сливом расплава на холодную металлическую подложку и его прижатие другой пластиной, melt-casting processes. Закалка в жидком азоте также позволила получить аморфную фазу [11]. Преимуществами стеклокристаллической технологии являются гомогенизация, уменьшение сегрегации; возможность формирования сложного профиля благодаря пластичному состоянию исходного прекурсора. Пока этот метод распространен мало, но стеклокерамическая технология представляет потенциальный интерес для получения трубок, фибер-частиц и вискерсов [12]. Обобщая результаты многочисленных исследований установлено, что фазы Bi/Pb 2201, 2212, 2223, 2234 получают путем термообработки в температурном интервале 450-890 °C. Объемное содержание каждой из этих фаз зависит от типа прекурсора, температуры, времени, сре-

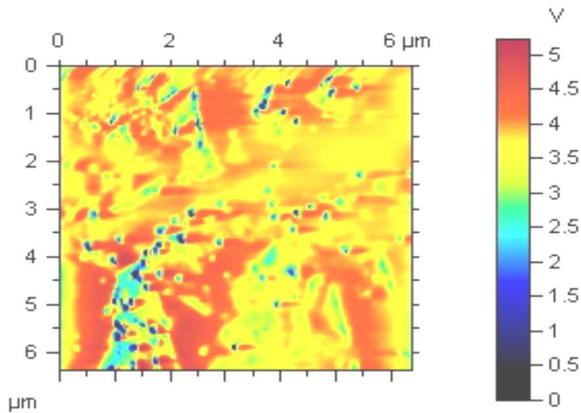


Рис.1. Микроструктура прекурсора номинального состава Bi/Pb 221920, полученного усовершенствованной SFAQ-T (Solar fast alloys quenching) технологией.

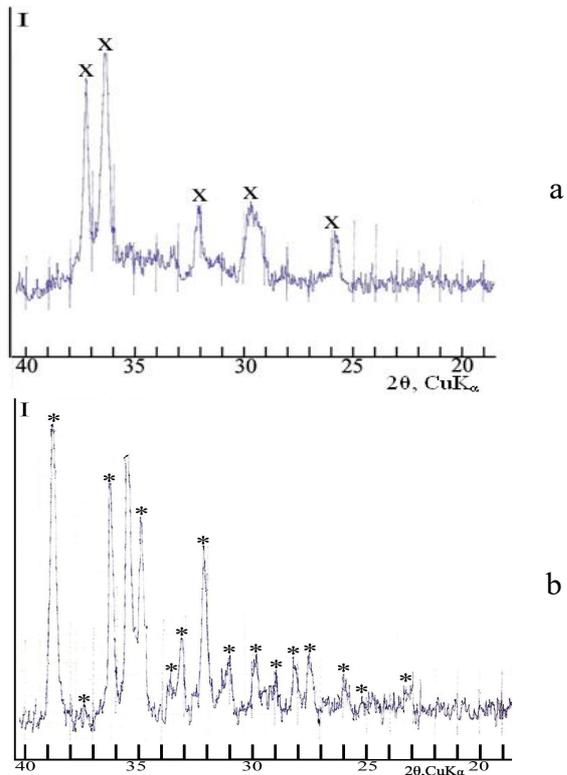


Рис. 2. Дифрактограмма прекурсора номинального состава Bi/Pb 221920, полученного усовершенствованной SFAQ-T (Solar fast alloys quenching) технологией. а-прекурсор (x- 2201); б- после обжига при 847 °С, 24 ч (*- фаза 221920).

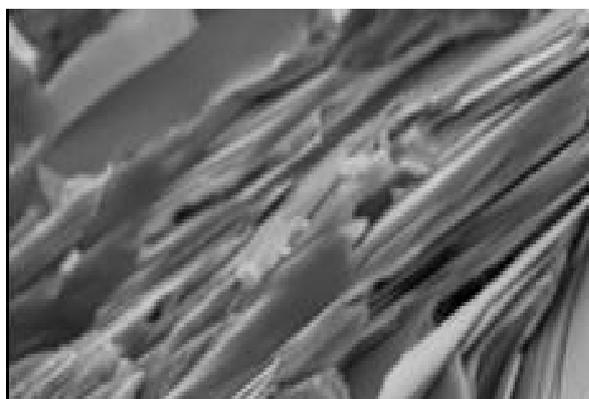


Рис. 3. Пластинчатая микроструктура образца 221920 (847 °С, 24 час), синтезированного из нано прекурсоров, полученных солнечной энергией.

ды, парциального давления кислорода, валентности меди. Различные методы изготовления прекурсоров влияют на количество, устойчивость к распаду и T_c сверхпроводящих фаз, синтезированных из них. Длительный отжиг более 150 часов при температуре более 850 °С приводит к разложению фазы Bi/Pb 2223 [12]. Установлено, что кристаллическая решетка высокотемпературных фаз Bi/Pb 2223, 2234 образуется на основе фаз Bi/Pb 2201, 2212, имеющих более низкие критические температуры сверхпроводящего перехода $T_c = 34$ К и 97 К по сравнению с фазами Bi/Pb 2223, 2234 [13], из чего следует предположение о возможности получения ВТСП фаз с высокими T_c путем синтеза многослойных кристаллических структур с большими параметрами элементарной ячейки [14]. Пока в литературе нет объяснения основного принципа образования сверхпроводящих фаз из стеклообразных прекурсоров. Однако, есть единое мнение, что во всех реакциях образования ВТСП фаз участвует промежуточная жидкая фаза [1]. Образование ВТСП фаз предполагается по механизму диффузии и образования центров кристаллизации, но разложение твердой фазы наименее вероятно [12]. Несмотря на множество методов, синтезировать долговременно стабильные комнатно-температурные Bi/Pb сверхпроводящие фазы пока не удалось. Фазы Bi/Pb с высокой $T_c = 197$ К получена при давлении 10^3 торр, но она распадалась при атмосферном давлении [15]. Достигнутые нами прогрессивные результаты синтеза сверхпроводников с возрастающими критическими температурами сверхпроводящего перехода от 97 К до 260 К [16] явились оптимистичным обоснованием для продолжения поиска нетрадиционного пути синтеза Bi/Pb высокотемпературных сверхпроводящих фаз.

Осуществленная нами разработка технологии получения Bi/Pb ВТСП “расплавным” методом под воздействием концентрированной солнечной энергии является развитием “SFAQ-T” технологии [17].

Объекты и методы исследования

Прекурсоры для синтеза ВТСП керамик готовили из смесей порошков оксидов: Bi_2O_3 , PbO , SrSO_3 , CaO , CuO марок “ч” в соотношениях, соответствующих формуле $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{19}\text{Cu}_{20}\text{O}_y$. Прекурсоры получали плавлением в Большой солнечной печи при плотности лучистого тока не менее 600 Вт/см^2 . Одновременно, выплавляемое в течение 3-8 минут количество материала составляло 10-15 кг. Расплав закачивали методом диспергирования. Сверхпроводящую керамику в виде дисков диаметром 10-15 мм, толщиной 1-2 мм. получали из прекурсоров по стандартной керамической технологии: помол, прессование, обжиг на воздухе в температурном интервале 840-851 °С в течение 3-120 часов. Микроструктуру исследовали на атомном микроскопе «Adjilient», электронном микроскопе «ZEISS».

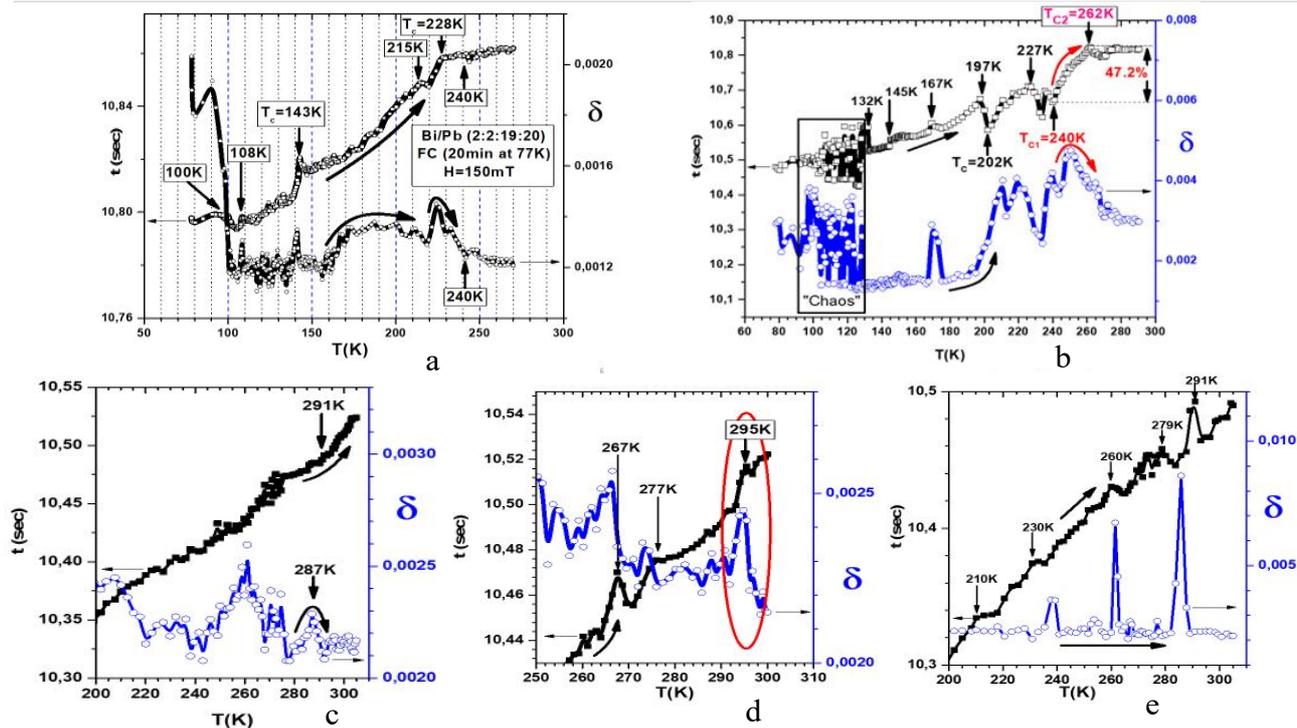


Рис. 4. Температурные зависимости периода “ t ” и декремента затухания колебаний “ δ ” для образцов, отожжённых при 847 °C в течение 3 (a), 10 (b), 21 (c) 23 (d) 24 (e) часа.

Для рентгеновского анализа использовали диффрактометр «ДРОН-УМ-1», $\text{CuK}\alpha$ излучение, Ni фильтр. Для определения критической температуры сверхпроводящего перехода использовалась методика торсионных колебаний [17], высокая чувствительность которой была показана в работах Чигвинадзе Дж.Г. [18] при исследованиях сверхпроводников 2-го рода в магнитном поле.

Результаты и обсуждение

Исследование микроструктуры прекурсоров выявило образование кристаллов, размер которых составлял менее микрона (рис. 1). Исследование фазового состава прекурсоров номинального состава $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{19}\text{Cu}_{20}\text{O}_y$ по данным рентгеновского анализа определяло образование кристаллической фазы, идентичной Bi/Pb 2201 (рис. 2a).

После отжига при температуре 848 °C в течение 21 часа таблеток, полученных из прекурсоров, образовались фазы Bi/Pb 2212 и 2223 . Установлены также рефлексы слабой интенсивности, которые было затруднительно идентифицировать. Дополнительные рефлексы вблизи основных отражений, соответствующих фазам Bi/Pb 2212 и 2223 , указывали на образование фаз-гомологов (рис. 2b).

Для исследования сверхпроводящих свойств готовили образцы-таблетки диаметром 5 мм, толщиной 1 мм. традиционной керамической технологией: помол (величина зерна менее 40 мкм), прессование, обжиг при 847 °C в течение 24 часов в среде воздуха. Обжиг осуществляли при соблюдении точечного касания образца с подложкой. В результате обжига образовалась пластинчатая структура. Толщина слоя, состоящего

из параллельных пластин, составляла 87-148 нм (рис. 3). Подобное строение структуры определялось историей обожженного образца и хорошо сопоставлялось с микроструктурой исходного прекурсора. Пластинчатая структура формировалась на основе нано-кристаллитов зародышей прекурсора. При обжиге термодинамически выгодным процессом являлось сочленение кристаллов-пластин когерентными кристаллографическими плоскостями, в результате чего происходило образование многослойных блоков с межзеренными границами, составляющими менее 2 нм. Таким образом, выполнялось условие благоприятствования эффекту сверхпроводимости согласно [1, 2].

Исследование сверхпроводящих свойств показало эффекты, свидетельствующие о сверхпроводящих переходах “ T_c ” выше 210 K (рис. 4 a,b,c). Результаты получены при исследовании образцов Bi/Pb 221920 , синтезированных обжигом при 847 °C в течение 3, 10 и 24 часов соответственно. На (рис. 4a) приведены температурные зависимости периода “ t ” и декремента затухания колебаний “ δ ” для образца отожжённого при 847 °C в течение 3 часов. Чётко просматриваются пики затухания колебаний, сопровождающие сверхпроводящие переходы при $T=143$ K и 228 K.

На (рис. 4b) приведены температурные зависимости периода “ t ” и декремента затухания колебаний “ δ ” для образца, полученного при 847 °C и выдержке 10 часов. Увеличение времени обжига образцов привело к существенному изменению характера зависимостей “ t ” (T) и “ δ ” (T). Проявилась высо-

котемпературная фаза с началом сверхпроводящего перехода при $T_{c1}=240$ К, который заканчивается при $T_{c2}=262$ К. Переход также сопровождается соответствующим пиком затухания. На (рис. 4б) приведена оценка процентного вклада 47,2% сверхпроводящей фазы с $T_{c2}=262$ К в измеряемую величину “ χ ” (T) в интервале температур от 77 до 300 К. Наибольший интерес вызывает результат, полученный при исследовании образца, полученного после обжига при 847 °С в течение 24 часов. Впервые нами наблюдаются диамагнитные отклики сверхпроводящих фаз в области комнатных температур. На рисунках 4с,д,е показаны фрагменты экспериментальных зависимостей “ χ ” (T) и “ δ ” (T). Приведенные графики свидетельствуют о синтезе комнатно-температурных сверхпроводящих фаз.

Заключение

Образование комнатно-температурных сверхпроводящих (КТС) фаз произошло в результате сочетания ряда факторов. Первый фактор – технология синтеза, характеризуемая специфическими условиями, отличающимися от традиционных известных методов синтеза. Отличительными чертами солнечной технологии является влияние полихроматического спектра энергий солнечного излучения на обрабатываемый материал. Если предположить, что в результате этого воздействия, каждый элемент поглощает ту длину волны солнечного спектра, которая коррелирует с энергией возбуждения

его валентных электронов, то будет возможно образование высших или промежуточных валентностей катионов (Bi^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}). Как результат проявления высших валентностей возможно образование связей с “избыточным” кислородом, растворимость которого возрастает в расплаве при синтезе на воздухе. Такое состояние системы “замораживается” резкой закалкой расплава, в результате чего образуются наноразмерные “гомо-зародыши”. В процессе последующего обжига происходит образование ВТСП фаз - гомологов на основе зародышей. ВТСП фазы имеют переменный состав, так как образуются на основе зародышей переменного состава.

В процессе термообработки термодинамически выгоден рост кристаллов по идентичным кристалло-графическим плоскостям, что приводит к образованию слоистой микроструктуры с минимальной разориентацией слоев-пластин и при расстоянии между слоями порядка 1-2 нм создаются благоприятные условия для сверхпроводимости [1]. Таким образом, были изначально созданы благоприятные условия для образования сверхпроводящих фаз с высокими T_c .

В результате использования солнечной технологии (SFAQ-T) получены комнатно-температурные сверхпроводящие фазы номинального состава $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{19}Cu_{20}O_y$ с критической температурой сверхпроводящего перехода $T_c=290-295\pm 5$ К.

REFERENCES

1. Tretyakov Yu.D., Kazin P.E. Novye problemy i resheniya v materialovedenii keramicheskikh sverhprovodyashchikh kupratov [New problems and solutions in materials science of ceramic superconducting cuprates]. *Neorganicheskie materialy*, 1993, vol. 29, no. 12, pp. 1571-1581.
2. Li S.R., Oleynikov N.N., Gudilin E.A. Problemy i perspektivy razvitiya metodov polucheniya VTSP materialov iz rasplavov [Problems and prospects for the development of methods for obtaining HTS materials from melts]. *Neorganicheskie materialy*, 1993, vol. 29, no. 1, pp. 1571-1581.
3. Tretyakov Yu.D., Gudilin E.A. Himicheskie principy polucheniya metalloksidnykh sverhprovodnikov [Chemical principles of metal oxide superconductors]. *Uspekhi himii*, 2000, vol. 69, no. 3, pp. 3-40.
4. Masuda Y., Ogowa R., Kawate Y., Tateshi T. [Preparation of Bi based high - T_c superconductors containing Pb and Sb by the sol-gel method. *Journal of Materials Research*, 1992, vol. 7, no. 2, pp. 292-298.
5. Grigorashvili Yu.E. Manufacturing Technology of the $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ high temperature superconductors-properties. Published in book: *Technology and Application 2012*, April, pp. 242-260.
6. Akopyan V., Parinov I., Chang S. *Sverhprovodimost': metody polucheniya vysokotemperaturnykh sverhprovodnikov* [Superconductivity: Methods for Production of High-Temperature Superconductors]. Available at: <http://www.relga.ru/Environ/WebObjects/tgu-www.woa/wa/Main?textid=2556&level1=main&level2=articles>.
7. Demchuk K.M., Pozkanieva G.K., Lebedev S.A., Cheshnitsky S.M. and et al. Poluchenie i issledovanie goryachepressovannoy keramiki (Bi-Pb-Sr-Ca-cu-O) [Preparation and study of hot-pressed ceramics (Bi-Pb-Sr-Ca-cu-O)]. *Sverhprovodimost'. Fizika, himiya, tekhnika*, 1991, vol. 4, no. 10, pp. 1971-1975.
8. Tarascon J.M., Le Page Y., Barboux P. et al. Crystal Substructure and Physical Properties of the Superconducting Phase $Bi_4(Sr,Ca)_6Cu_4O_{16+x}$. *Phys. Rev. B*, 1988, vol. 37, no. 16, pp. 9382-9389.
9. Lima R.G., Rodrigues V.G., C.L.Carvalho, Teiheira S.R. et al. Synthesis of Bi-based superconductor by microwave-assisted hydrothermal method. *11th European Conference on Applied Superconductivity (EUCAS2013)*. *Journal of Physics: Conference Series* 507 (2014) 012053. doi:10.1088/1742-6596/507/1/012053.
10. Naoki U., Noritsugu E., Yasuzo T., Hiroshi T. Synthesis of Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductor by Vacuum Calcination Method. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1988, vol. 27, no. 6, pp. L1013-L1014.
11. Yoshida K., Sasakura H., Tsukui S., Mizokawa Y. New Bi-cuprate thin films of $Bi_2(La,Ca)_2Ca_{n-1}Cu_nO_z$ ($n=3, 4, 5, 6$ and 7) prepared by the laser ablation method. *Physica C: Superconductivity*, 1999, vol. 322, no. 1-2, pp. 25-30.
12. Yoshihiro A. Superconducting glass-ceramics in BiSrCaCuO. Fabrication and its Application. Available at: https://play.google.com/store/books/details?id=uxHtCgAAQBAJ&rdid=book-uxHtCgAAQBAJ&rdot=1&source=gbs_atb&pcampaignid=books_booksearch_atb.
13. Shimomura Sh., Takahashi K., Seki H., Sakata K., Takenaka T. [Preparation of Superconductive (Bi, Pb)-Sr-Ca-Cu-O Thick Films by Rapid Quenching]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1989, vol. 28, no. 4, pp. L612 - L614.
14. Tretyakov Yu.D. Himiya i tekhnologiya VTSP - osnovnye napravleniya razvitiya [Chemistry and technology of HTSC - the main directions of development]. *Zhurnal Vserossiyskogo himicheskogo obshchestva*, 1989, vol. 34, no. 4, pp. 436-445.
15. Rabinovich K.S., Samoilenko L.L., Schneider A.G. *Sposob polucheniya sverhprovodyashchego materiala na osnove Bi-2223 s kriticheskoy temperaturoj perekhoda 197K* [Method of obtaining a superconducting material based on Bi-2223 with a critical transition temperature of 197K]. Patent RF, no. 216.013.8FEF
16. Chigvinadze J.G., Acrivos J.V., Ashimov S.M., D. D. Gulamova, G. J. Donadze. Superconductivity at $T=200K$ in Bismuth Synthesized Using Solar Energy. [arXiv.org>cond-mat>arXiv:1710.10430](https://arxiv.org/cond-mat>arXiv:1710.10430). <https://arxiv.org/abs/1710.10430>
17. Chigvinadze Dzh.G. Investigation of dissipative processes in single-crystal type II superconductors. *JETP*, 1973, vol. 36, no. 6, pp. 1132-1135.
18. Chigvinadze Dzh.G. [Effect of surface and volume defects on the dissipative processes in type-II superconductors]. *JETP*, 1974, vol. 38, no. 5, pp. 960-963.