

*на правах рукописи*



**Михайлова Александра Борисовна**

**Структура и критические токи висмутовых  
высокотемпературных сверхпроводников**

01.04.07- физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва, 2009 г.

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте  
металлургии и материаловедения  
им. А.А. Байкова РАН

**Научный руководитель:** Доктор физико-математических наук,  
профессор **Шамрай Владимир  
Федорович**  
Учреждение Российской академии наук  
Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН

**Официальные оппоненты:** Доктор технических наук,  
**Кудинов Владимир Владимирович,**  
Учреждение Российской академии наук  
Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН

Кандидат технических наук,  
**Круглов Виталий Сергеевич,**  
Институт сверхпроводимости и физики  
твёрдого тела Курчатовский РНЦ

**Ведущая организация:** **Государственный технологический  
университет «Московский государственный  
институт стали и сплавов»**

Защита состоится «18» июня 2009 г. в 14 час. 00 мин. на заседании  
диссертационного совета Д.002.060.01. в Учреждении Российской академии  
наук Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, по  
адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения  
Российской академии наук Институте металлургии и материаловедения им.  
А.А. Байкова РАН.

Автореферат разослан « 15 » мая 2009 г.

**Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор технических наук, профессор**



**Блинов В.М.**

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы

Материалы из высокотемпературных сверхпроводников типа висмутовых купратов (Bi-ВТСП) находят в настоящее время применение в электротехнике как длинномерные сильноточные композиты. Более широкое их использование, однако, сдерживается низкими значениями критического тока во внешнем магнитном поле. Так же как и другие высокотемпературные сверхпроводники, Bi-ВТСП, обладают некоторыми особенностями физических свойств, такими как резкие зависимости критического тока от температуры и магнитного поля. Они обусловлены, прежде всего, сильными термическими флуктуациями, ослабляющими силу пиннинга магнитных вихрей на структурных несовершенствах, обеспечивающих высокие плотности критического тока. Поэтому одна из наиболее актуальных задач структурных исследований ВТСП-материалов вытекает из необходимости выявления таких структурных несовершенств, способных выполнять роль эффективных центров пиннинга и повышать критические токи.

Для Bi-ВТСП характерна резкая анизотропия критических токов, обусловленная слоистым характером их кристаллической структуры. Дефекты на атомно-кристаллическом, или наноуровне, порядка длины когерентности, рассматриваются в них, обычно, как наиболее очевидные центры пиннинга. Поэтому выявление особенностей кристаллической структуры служит необходимым звеном в исследованиях, посвященных критическим токам материалов на их основе. Слоистый характер кристаллических структур, предъявляет также достаточно очевидное требование к материалам, разрабатываемым на основе Bi-ВТСП, а именно, создание в них выраженной базисной текстуры. В случае реализации такой текстуры основной структурный элемент, с которым связывается наличие сверхпроводимости в медных купратах – плоскости  $\text{CuO}_2$ , оказываются с хорошим приближением ориентированы вдоль направления транспортного тока.

Отсутствие признанной теории, объясняющей феномен высокотемпературной сверхпроводимости на фундаментальном уровне, в известной мере, компенсируется модельными представлениями, позволяющими в практической деятельности интерпретировать полученные результаты и планировать эксперименты, в которых ставится задача установления взаимной связи между структурными параметрами и

сверхпроводящими характеристиками. Среди них следует отметить кристаллохимическую модель «резервуар - плоскость», в которой достижение высоких значений критической температуры  $T_c$  связывается с оптимальной концентрацией носителей в сверхпроводящем фрагменте структуры, образованном плоскостями  $\text{CuO}_2$ . Эта модель достаточно хорошо воспроизводит, например, зависимость  $T_c$  от состояния окисления катионов, оптимизируемом на заключительном этапе изготовления сверхпроводящих композитов - их термообработке, которая необходима для создания в материале плотной ориентированной структуры.

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей кристаллических структур  $\text{Bi-ВТСП}$  в поликристаллических материалах на их основе, их микроструктур и влиянию этих параметров на сверхпроводящие характеристики.

### **Цель работы**

Исследовать структуру  $\text{Bi-2223}$  и  $\text{Bi-2212}$  высокотемпературных сверхпроводников для разработки сверхпроводящих материалов, обладающих высокой токонесущей способностью.

*Достижение указанной цели потребовало решения следующих задач:*

1. Исследовать методами рентгеноструктурного анализа структуру  $\text{Bi-2223}$  и  $\text{Bi-2212}$  для выявления дефектов атомно-кристаллического уровня, способных выполнять роль эффективных центров пиннинга.
2. Изучить кинетику образования соединения  $\text{Bi-2223}$  методами твердофазного синтеза, в том числе, из прекурсоров.
3. Исследовать возможность получения тонких текстурированных покрытий из  $\text{Bi-2223}$  методом прокатки порошков на подложках из различных металлических материалов.
4. Исследовать структурные трансформации при получении сверхпроводящих  $\text{Bi-2212}$  ионно-плазменных покрытий на серебряной подложки с целью оптимизации их технологии.
5. Изучить влияние ультрадисперсных добавок тугоплавких неорганических соединений на структуру и критические токи поликристаллов  $\text{Bi-2223}$ .
6. Исследовать критические токи полученных материалов с целью выявления их корреляций со структурными параметрами.

7. Провести исследование критических токов, микроструктуры многожильных композитов из Bi-ВТСП.

### **Научная новизна**

1. Установлены основные структурно-образующие этапы процесса формирования фазы Bi-2223 в поликристаллических образцах и композитах. Образование модулированной структуры в этой схеме рассматривается как заключительная стадия этого процесса.

2. Изучены атомно-кристаллические дефекты в структуре Bi-2212 и Bi-2223 и их влияние на механизм пиннинга вихрей магнитного поля в этих соединениях.

3. Изучены процессы текстурообразования и эволюции микроструктуры в сверхпроводящих композитах типа «порошок – подложка» при прокатке порошка Bi-2223 на металлических подложках с различным модулем упругости; на их основе разработан оригинальный способ получения плотных покрытий из Bi-2223 на подложках из различных металлов.

4. Разработан способ нанесения ионно-плазменных покрытий включающий получение плотных покрытий с хорошей адгезией покрытия с подложкой и ориентированной структурой сверхпроводящих слоев.

5. В результате комплексного исследования поликристаллических образцов Bi-2223, допированных добавками NbC, TaC и ZrN, установлено, что они относятся к добавкам, действующим по типу «внедрения» и позволяют достигнуть двухкратного увеличения критического тока. Установлена зависимость критического тока от дисперсности частиц при исследовании системы Bi-2223 - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### **Практическая значимость работы**

1. Результаты исследований процессов текстурообразования при прокатке в композитах «порошок– подложка» на основе Bi-ВТСП использованы при разработке способа получения плотных покрытий. На этот способ подана авторская заявка: «Способ получения многослойных сверхпроводящих лент».

2. С использованием сведений о структуре ионно-плазменных покрытий из Bi-2212 на серебряной подложке разработан способ их получения. Эти покрытия рассматриваются, как перспективный материал для использования их в качестве керн в технологии многожильных сверхпроводящих композитов.

3. Установлено повышение критических токов поликристаллических образцов  $\text{Bi-ВТСП}$  при введении дисперсных не растворяющихся частиц тугоплавких карбидов и нитридов ( $\text{NbC}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{ZrN}$ ).
4. В результате уточнения структур  $\text{Bi-ВТСП}$  методом Ритвелда получены новые данные о дефектных состояниях в материалах на их основе, актуальные для развития представлений о механизмах пиннинга в этих системах.
5. Результаты, полученные в работе, были использованы в учебном курсе «Специальный практикум по высокотемпературной сверхпроводимости» и при подготовке дипломных проектов студентов на факультете «Электроника и компьютерные технологии» МИЭТ.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на Российских и международных конференциях, в том числе: Межд. Конф. «Электромеханика, электротехнологии и электроматериаловедение (МКЭЭЭ – 2003), Крым, Алушта (2003), 7-th International Workshop High Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering, 2004, Moscow, Russia, Науч.-практ. Конф. материаловедческих обществ России «Создание материалов с заданными свойствами методология и моделирование», Ершово, (2004), I (2004) и III (2008), Межд. Конф. «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости», Звенигород, II-ой Межд. Конф. «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости» (ФПС-06), Звенигород, 2006, XXXIV Сов. по физике низких температур. (LT-34). Лоо, 2006, IV науч.-практ. Конф. материаловедческих обществ России. «Новые градиентные и слоистые композиты», Ершово, (2006), Российской науч. Конф. «Материалы ядерной техники от фундаментальных исследований к инновационным решениям» (МАЯТ-ОФИЭ-2006), Краснодарский край., г.Туапсе, 2006, Межд. Конф. «Магниты и магнитные материалы», г.Суздаль, 2006, IX Российско-Китайском симп. «Новые материалы и технологии», 19-22 сентября 2007 г. Астрахань, XIX Межд. конф «Материалы с особыми физическими свойствами и магнитные системы» г. Суздаль, 2007, Науч. Сес. МИФИ-2003, Москва 2003, I, II, III, IV, V Российской ежегодной конф. молодых научных сотрудников и аспирантов. Москва, (2004, 2005, 2006, 2007, 2008 г.)

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 25 печатных работ, из них 7 статей в научных журналах, 16 статей и 2 тезиса в рецензируемых трудах международных и российских конференций и симпозиумов.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертация включает введение, литературный обзор, методическую часть, разделы, посвященные обсуждению результатов, заключение, список литературы и приложение. Работа изложена на 167 страницах машинописного текста, иллюстрирована 77 рисунками и 15 таблицами. Список цитируемой литературы 236 источников.

### **Содержание работы**

**1. Во введении** представлен анализ проблемы, показана актуальность темы, сформулирована цель, научная новизна и практическая ценность диссертационной работы, а также изложены основные результаты, выносимые на защиту.

**2. В литературном обзоре** рассмотрены характерные структурные, микроструктурные и сверхпроводящие особенности висмутовых купратов, отличающие их от «обычных», традиционных или низкотемпературных сверхпроводников, их фазовые диаграммы, а также описаны различные технологические приемы, применяемые для создания на их основе материалов пригодных для широкого использования.

### **3. Экспериментальная часть**

**3.1. Исследованные материалы.** В работе исследованы: поликристаллические образцы соединения  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  (Bi-2223), приготовленные методом спекания порошков готового соединения, полученного методом совместного осаждения карбонатов; образцы Bi-2223 изготовленные методом твердофазного синтеза из сложных оксидных прекурсоров ( $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ,  $\text{CuO}$ ); образцы из Bi-2223, содержащие ультрадисперсные добавки порошков тугоплавких соединений NbC, TaC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ZrN; тонкослойные покрытия из Bi-2223 на подложках из Sn, Al, Ag, Ti, Ni, Cu; ионно-плазменные покрытия из  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  на серебряной подложке и многослойные композиты в серебряной оболочке на основе соединения Bi-2223 полученные во ВНИИНМ им. А.А. Бочвара (образцы серии Л1 и образцы серии Л2 (ленты сечением 4x0,3 мм и 5x 0,3 мм)), и в МИСиС (на основе Bi-2212).

При изготовлении образцов Vi-2223 из прекурсоров отжиг смесей проводили с различной продолжительностью при температуре 1118К по различным схемам включающим разное число циклов размола и прессования.

Поликристаллические образцы Vi-2223, содержащие добавки ультрадисперсных порошков ZrN, NbC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TaC (размер частиц от 0,04 – 5 мкм) были получены методом твердофазного синтеза. Порошки Vi-2223 и добавки перемешивали в течении 50 часов во вращающемся контейнере; полученную смесь спрессовывали в таблетки диаметром 10мм и толщиной 2-3 мм при давлении 25 МПа и подвергали отжигу на воздухе при температуре 1113К/24 часа.

Образцы холоднокатаных покрытий были получены прокаткой порошков соединения Vi-2223 нанесенных на металлические ленты из Sn, Al, Ag, Cu, Ni, Ti, характеризующиеся разными значениями модуля нормальной упругости на прокатном стане с диаметром валков 90 мм. Степень деформации составляла 50-60%. Далее полученные покрытия отжигали при температуре 1113К.

Для получения ионно-плазменных покрытий на основе Vi-2212 была использована стандартная промышленная плазменная установка, снабженная плазмотроном. Она была снабжена специальным насадком, сконструированным в лаб.№25 ИМЕТ РАН и позволяющим осуществлять «отсос» плазменной струи, устраняя ее тепловое воздействие на подложку. На подложке был установлен нагреватель, с помощью которого температуру подложки регулировали в пределах  $293\text{K} < T < 773\text{K}$ .

### **3.1. Методы исследования**

#### **Качественный рентгенофазовый анализ**

Анализ фазового состава образцов был выполнен рентгенографическим методом с использованием дифрактометра ДРОН-7 и программного комплекса PD-WIN разработанного ОАО «Буревестник». Съемка проводилась в  $\text{CuK}\alpha$  – излучении в интервале  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $80^\circ$  с шагом  $h = 0.05^\circ$ , с использованием плоского графитового монохроматора, установленного на вторичном пучке (угол  $26^\circ 30'$ ). Время экспозиции в точке составляло 2 сек.

#### **Количественный рентгенофазовый анализ**



На образцах, с известным фазовым составом, в программе Quan ОАО «Буревестник» методом «Полного анализа многофазной смеси» проводились количественные расчеты содержания фаз.

### **Уточнение структуры рентгеновским методом Ритвелда**

Уточнение атомных параметров структур Bi-2223 и Bi-2212 в исследованных материалах выполнен рентгеновским методом Ритвелда в кристаллографическом программном комплексе JANA2000 с применением аппарата 3+d- мерной кристаллографии.

Набор интенсивностей проведен:

*а. При уточнении структуры соединения Bi-2223 и структуры поликристаллического образца соединения Bi-2212* данные были получены на рентгеновском дифрактометре Siemens D500 в  $\text{CuK}\alpha$  - излучении с плоским графитовым монохроматором на первичном пучке. Запись рентгенограмм проведена по точкам с шагом  $0,02^\circ$  в интервале от  $5^\circ$  до  $100^\circ$ .

*б. При уточнении структуры керамических композитов Bi-2223 без добавок и Bi-2223 входящего в состав композитов с добавками* рентгенографические исследования проводились на дифрактометре ДРОН-7 (НПО «Буревестник») в режиме отражения (геометрия Брега- Брентано) с использованием  $\text{CuK}\lambda$  излучения и плоского графитового монохроматора. Съёмка производилась в интервале по  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $100^\circ$  с шагом  $h = 0,02^\circ$ . Время экспозиции в точке составляло 3с.

### **Исследование текстуры**

Съёмка прямых полюсных фигур (ППФ)  $\{0024\}$  выполнена на дифрактометре (ДРОН-7 с приставкой ПГТМ) по методу Щульца на отражение. Положение плоского образца, установленного в центре гониометра, изменялось его поворотом на угол  $0^\circ < \alpha < 70^\circ$  вокруг вертикальной оси гониометра и вращением в своей плоскости вокруг оси  $x$ , перпендикулярной плоскости образца на угол  $b = (0 - 360^\circ)$ . По результатам съёмки с помощью программного комплекса Texh 2005 выполнен расчет полюсной плотности  $P$  и выполнена оценка среднего разброса ориентировок кристаллитов в образце относительно направления  $\langle 001 \rangle$ .

### **Измерения критических токов**

*Измерения транспортных критических токов ионно-плазменных покрытий и многожильных композитов из Bi-ВТСИ в серебряной оболочке в магнитных полях*

$0 < H < 18$  Тл при  $T = 4,2$  К выполнены в биттеровских соленоидах, создающих магнитное поле напряженностью до 18 Тл. Образцы покрытий, нанесенных на серебряные ленты, и ленточных многожильных композитов припаивали оловом к медным шинам сечением 1x3 мм. Потенциальные контакты припаивали с противоположной стороны лент.

Оценка величины критического тока многожильных композитов и ионно-плазменных покрытий по результатам измерений магнитного момента в магнитных полях до 14 Тл при  $4,2 < T < 77$  К выполнены с помощью индукционного магнитометра в магнитных полях напряженностью  $0 < H < 14$  Тл, в сверхпроводящем магните фирмы Oxford Instruments. Величину критического тока  $j_c$  оценивали по методу Бина из необратимой части зависимости  $M(H)$ , образующей петлю гистерезиса при  $H < H_{irr}$ , где  $H_{irr}$ -магнитное поле необратимости. Эти измерения, так же как и измерения транспортных токов выполнены в Международной Лаборатории Сильных Магнитных Полей и Низких Температур (г. Вроцлав, ПР).

Оценка величины критического тока образцов с добавками тугоплавких соединений проведено по модели Бина на основании кривых намагниченности  $M(H)$  полученных по результатам измерений магнитного момента при  $T = 77$  К во внешнем магнитном поле  $H$ , направленном параллельно оси таблеток.

**Растровая электронная микроскопия (РЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА)** проводились с помощью сканирующего микроскопа JSM-35 (JEOL, Япония) с приставкой LINK и электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализатора Камебакс (Camebax). Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 25 кэВ.

**Дифференциально термический и термогравиметрический анализы** проводили при помощи синхронного термического анализатора STA 409 PC (дериватограф) фирмы Netzch Geratebau GmbH при нагреве до 1273К и охлаждении в токе аргона. Скорость нагрева и охлаждения была установлена на уровне 10 град/мин, с выдержкой при 1273К в течение 5 минут.

## 4. Основные результаты и их обсуждение

### **4.1. Исследование структуры соединения Bi-2223 в процессе синтеза**

В результате экспериментов по твердофазному синтезу Bi-2223, образцы с наибольшим содержанием сверхпроводящей фазы (до ~95 %) и оптимальным значением критической температуры ( $T_c \sim 105$  К) были получены при спекании прекурсоров ( $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ,  $\text{CuO}$ ). Оптимальной температурой синтеза оказалась  $T_c = 1118 \pm 3$  К. Из фазовой диаграммы  $\text{Bi}_{2.27-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{2-y}\text{Ca}_{2+y}\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  -  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  -  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  -  $\text{CuO}$  -  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  -  $\text{Bi-2212}$  -  $119 \times 5$  [1] следует, что при этих температурах образование фазы Bi-2223 контролируется твердофазной диффузией, то есть достаточно медленным процессом, существенно осложняемым многокомпонентным составом исследованных композиций. При синтезе фазы Bi-2223 из прекурсоров, он заметно облегчен присутствием жидкой составляющей. Показано, что на промежуточном этапе синтеза образуется смесь фаз Bi-2223 с различными периодами решетки. На рентгенограммах она проявляется в виде размытых и наложенных рефлексов. Для получения однородного однофазного материала необходимы дальнейшие длительные отжиги. Варьируя химический состав исходных смесей и режимы отжига (температуру, время, состав газовой среды, гранулированный состав), удалось получить практически однофазные образцы Bi-2223 (содержание вторых фаз составляло ~2 %). На этих образцах рентгеновским методом Ритвелда структура Bi-2223 была уточнена в пространственной группе  $A2aa$  ( $a00$ )  $000$  (табл.1.).

**Таблица 1.**

Атомные координаты ( $x/a$ ,  $y/b$ ,  $z/c$ ), тепловые поправки ( $U_{\text{эКВ}}$ ) и коэффициенты заполнения атомных позиций (Р), полученные при уточнении структуры соединения  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  методом Ритвелда с периодами решетки  $a = 5.411(3)$  Å,  $b = 5.409(1)$  Å,  $c = 37.082(1)$  Å и вектором модуляции  $q \sim 0,21$  a\*; факторы сходимости:  $R_{\text{wp}} = 8,1\%$ ,  $R_p = 5,49\%$ .

Образец Bi-2223					
Атом	Координаты атомов			$U_{\text{эКВ}} \times 10^2 (\text{Å}^2)$	Р
	$x/a$	$y/b$	$z/c$		
Bi(1)	-0.005(7)	0.2733(8)	0.0422(4)	1.02(8)	0.94(1)
Sr(1)	0.516(7)	0.240(2)	0.1154(9)	1.4(2)	0.97(5)
Cu(1)	0.014(8)	0.243(2)	0.1608(1)	0.3(3)	1
Ca(1)	0.5	0.25	0.2059(11)	0.49(1)	0.90(6)
Cu(2)	0.0	0.25	0.25	0.85(4)	1
Bi(2)	0.5	0.25	0.2059(11)	0.49(1)	0.09(4)
O(1)	0.456(5)	0.328(6)	0.0435(9)	0.67(9)	1
O(2)	0.0	0.25	0.1015(8)	2.11(1)	1
O(3)	0.25	0.5	0.1609(1)	0.81(8)	1
O(4)	0.25	0.0	0.1693(2)	0.60(3)	1
O(5)	0.25	0.0	0.25	0.66(3)	1

Из результатов уточнения следует, что кристаллическая структура Bi-2223 обладает особенностями, присущими Bi-2212, которые были обнаружены ранее при исследовании монокристаллов. В ней характерным образом искажены слои Bi-O, проявились искажения сеток CuO<sub>2</sub> и дефектность позиций в слое кальция (рис.1.). Однако, признаков существования модулированной структуры обнаружено не было (рис.2.). Принимая во внимание результаты работы [2], можно предположить, что формирование модулированной структуры является заключительным этапом синтеза Bi-2223, протекающим наиболее активно при росте кристаллов из жидкой фазы.

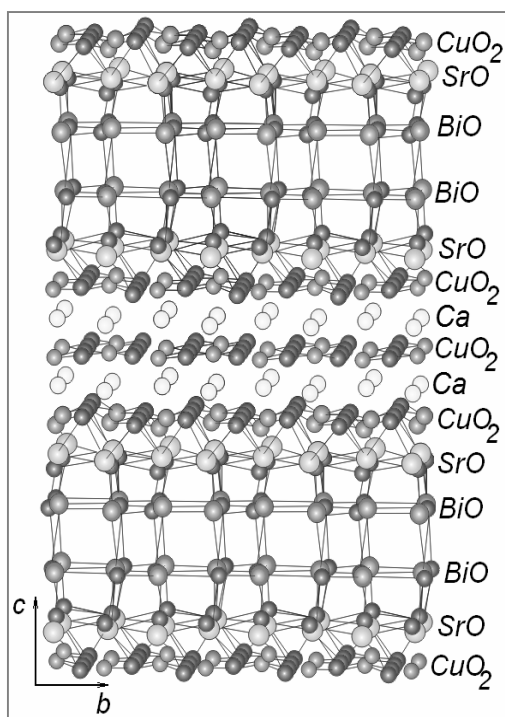


Рис.1. Модель кристаллической структуры соединения Bi-2223, построенная по результатам уточнения по методу Ритвелда в программе JANA2000.

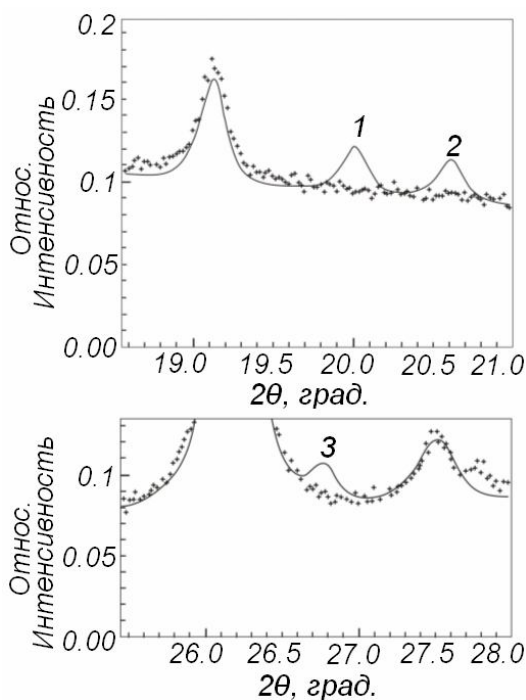
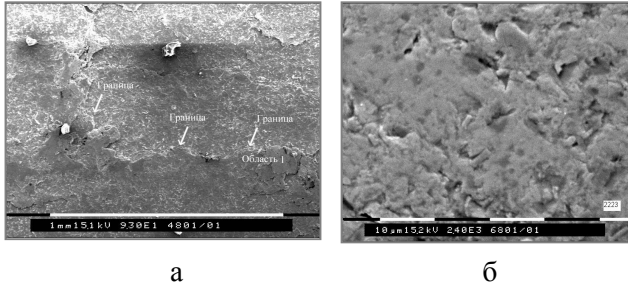


Рис.2. Фрагмент рентгенограммы фазы Bi-2223, (\*) – экспериментальный профиль интенсивности, (-) - расчетный профиль, сверхрефлексы: 1- [015-1], 2- [0151], 3- [019-1].

#### 4.2. Исследование многожильных сверхпроводящих композитов и катаных лент из Bi-2223

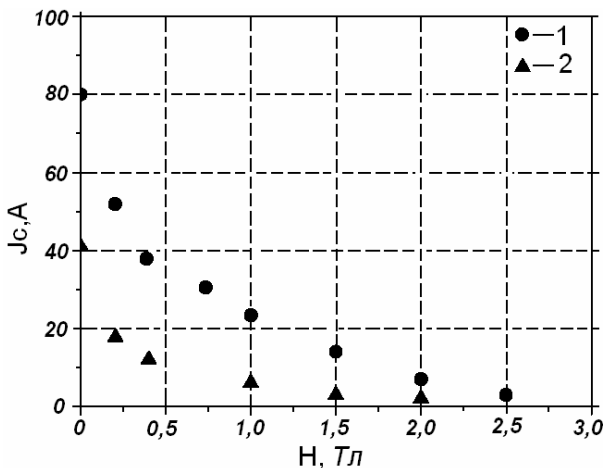
Результаты исследований многожильных композитов и лент, полученных прокаткой на различных металлических подложках, выявили важную роль микроструктуры в определении уровня значений критических токов исследованных материалов. Показано, что оптимальной, с точки зрения достижения высоких значений плотности критического тока  $j_c$ , является плотная однофазная микроструктура типа кирпичной кладки, без пор и вкраплений других фаз, в которой



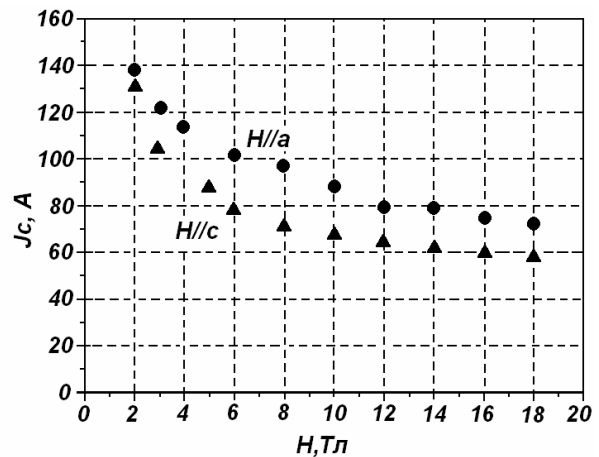
**Рис.3.** Микроструктура фазы Bi-2223: а – внутри б1 – жильного сверхпроводящего кабеля (Л2); б – внутри б1 – жильного сверхпроводящего кабеля (Л1).

что в пределах сверхпроводящих жил таких композитов пластины сверхпроводящей фазы обладают достаточно произвольными ориентировками.

В случае эксплуатации при азотных температурах существенным недостатком ВТСП остается резкая зависимость критического тока от напряженности внешнего магнитного поля  $j_c(H)$ . При значениях  $H \sim 2$  Тл величина критического тока уменьшается до величины, исключающей возможность их практического использования. Проведенные нами исследования критических токов при температуре жидкого гелия (рис.5.), показали, что для всех исследованных композитов Bi-2223 зависимость  $j_c(H)$  при  $H > 14$ Тл выходит на практически горизонтальный участок (рис.5), то есть эти материалы могут быть востребованы при создании систем, предназначенных для эксплуатации в магнитных полях свыше 20 Тл.

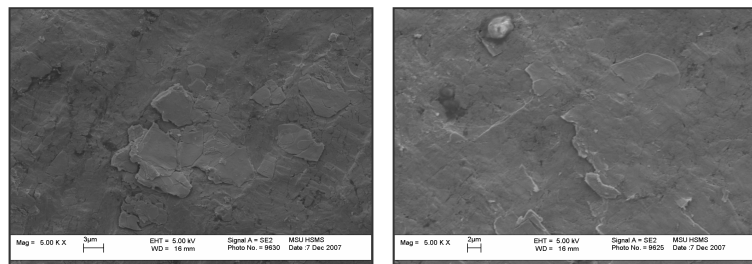


**Рис.4.** Зависимость критического тока от напряженности магнитного поля, измеренная при  $T = 77$ К: 1- б1- жильный кабель (Л2); 2 - б1- жильный кабель (Л1).



**Рис.5.** Зависимость критического тока от величины и направления поля для образца ленты (Л1) (при  $T=4,2$ К)  $H||c$  – поле направлено перпендикулярно к плоскости образца и параллельно оси  $c$ .  $H||a$  – поле направлено параллельно плоскости образца.

Исследование структурных эволюций, протекающих в сверхпроводящем материале в процессе прокатки при изготовлении композитов, нами было проведено



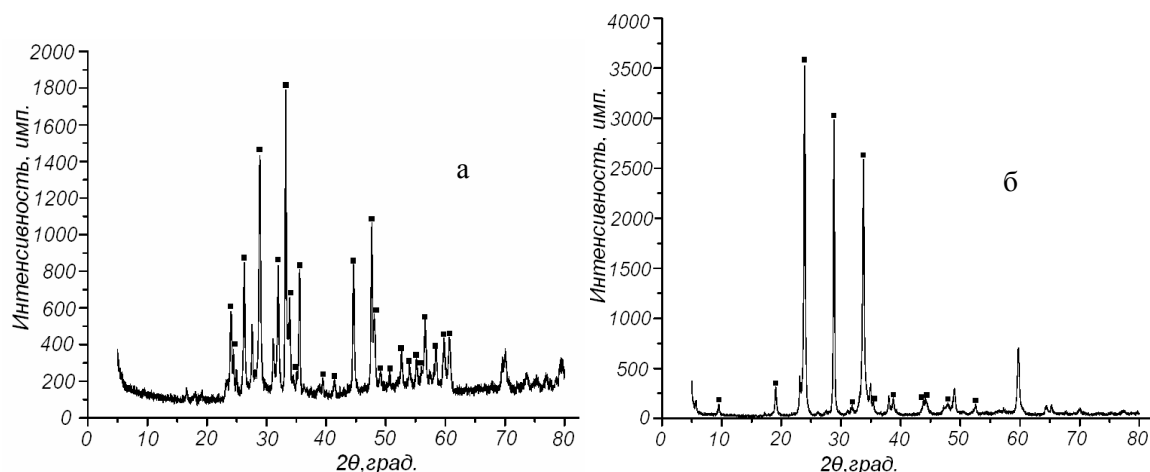
а

б

**Рис.6.** Микроструктуры поверхности покрытий из Bi-2223 керамик, прокатанных на подложках: на медной - а, на никелевой – б.

на лентах на основе порошков Bi-2223, нанесенных на подложки из металлов, обладающих различными прочностными характеристиками. В процессе прокатки с достаточно высокими степенями

деформации гранулы исходных порошков Bi-2223, имеющих обычно сферическую форму, расплющивались и, сцепляясь между собой, образовывали на поверхности подложки тонкое плотное, сплошное покрытие высокой однородности и текстурированности (рис.6,7,8).

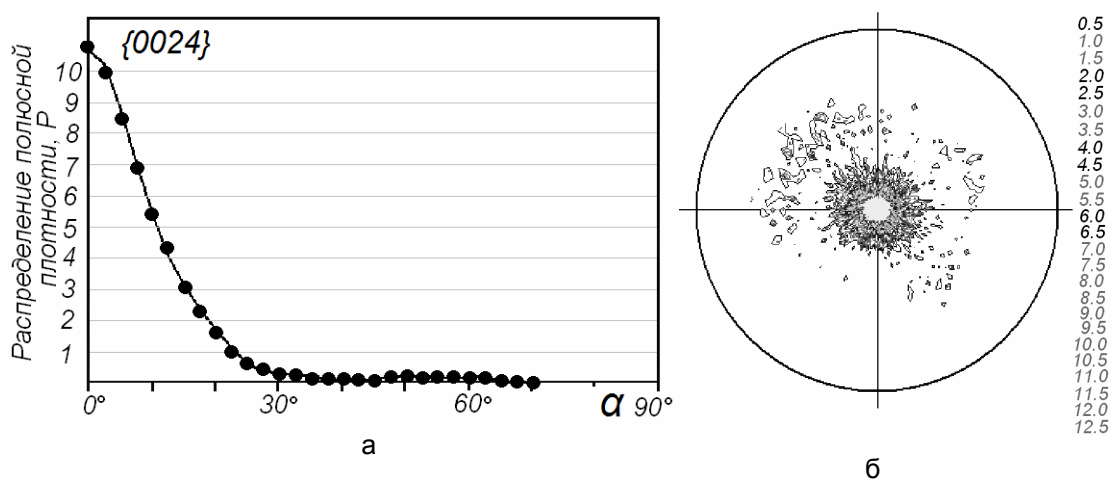


**Рис.7.** Рентгенограммы покрытий из керамики Bi-2223 (■), полученных методом холодной прокатки: а – исходный порошок керамики; б - на серебряной подложке.

Формирование интенсивной базисной текстуры покрытия проявилось в резком повышении интенсивностей  $I_{001}$  на рентгенограммах и, соответственно, усилении полюсной плотности в центре ППФ типа  $\{001\}$  (рис.8). Для покрытий нанесенных на подложку из титана и олова были получены, соответственно, следующие значения параметров, характеризующих базисную текстуру -  $K_{Ti} = (I_{0010}/I_{115})_п / (I_{0010}/I_{115})_{ч.п.} \cong 29,8$  и  $K_{Sn} = (I_{0010}/I_{115})_п / (I_{0010}/I_{115})_{ч.п.} \cong 27,5$ . Соответственно полюсная плотность  $P$  и угол, характеризующий разброс ориентировок зерен относительно направления  $\{001\}$  (угол  $\alpha$ ) были в первом случае равны  $P_{Ti} = 11$  ;  $\alpha_{Ti} = 10^\circ$ ; во втором -  $P_{Sn} = 9$  ;  $\alpha_{Sn} = 12^\circ$ . В результате дальнейших исследований показано, что острота базисной текстуры

существенным образом зависит от режимов прокатки и прочностных характеристик подложки.

На заключительной стадии покрытия были подвергнуты отжигу. Выбор температуры отжига наиболее близкой температуре плавления  $\text{Bi-2223}$  был сделан с использованием результатов дифференциальной сканирующей калориметрии исходного порошка  $\text{Bi-2223}$ . В процессе отжига прокатанного слоя при температурах близких  $T_{\text{пл}}$  ( $855^\circ\text{C}$ ) наблюдалось разложение исходной фазы  $\text{Bi-2223}$  на сложные по составу купраты, присутствующие в покрытии в виде монокристаллов.



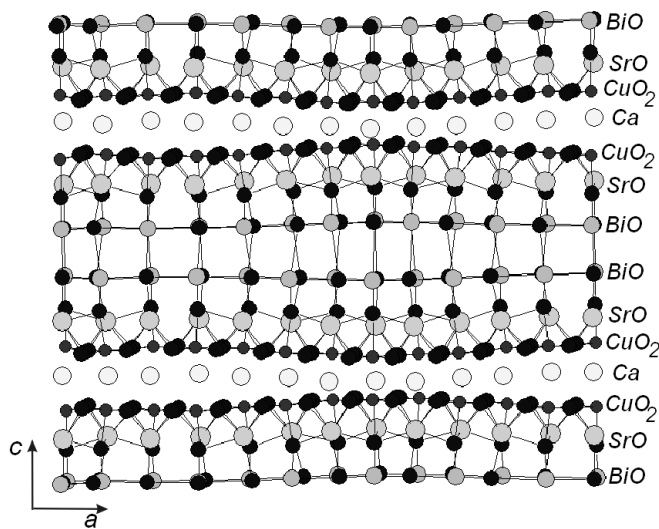
**Рис.8.** Полюсная фигура {0024} и распределение полюсной плотности образца покрытия из порошка  $\text{Bi-2223}$ , полученного прокаткой на подложке из  $\text{Ti}$  (а, б).

Поэтому температура отжига была снижена до  $1113\text{K}$ . Измерения плотности критического тока таких покрытий показали, что его величина достигает  $j_c \approx 2-4 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  ( $T=77\text{K}$ ,  $H = 0 \text{ Tл}$ ). Поскольку слои  $\text{Bi-2223}$  достаточно легко отделялись от подложки, было предложено использовать их, как предварительно текстурированный сверхпроводящий материал для изготовления многослойных композитов. В таком композите в процессе последующей прокатки происходит дальнейшее усиление базисной текстуры и уменьшение угла разброса зерен по ориентировкам.

#### 4.3. Исследование покрытий из $\text{Bi-2212}$ полученных методом ионно-плазменного напыления

Ионно-плазменные покрытия были получены с использованием порошка соединения  $\text{Bi-2212}$ , структура которого была исследована методом Ритвелда в программном комплексе JANA2000. Результаты уточнения в четырехмерной пространственной группе  $\text{Bbmb}(0b1)000$  указывали на то, что, в отличие от  $\text{Bi-2223}$  это соединение обладает модулированной структурой с вектором модулированных

смещений  $q^* = 0.207$  (рис.9-11.). Наиболее сильные искажения вследствие

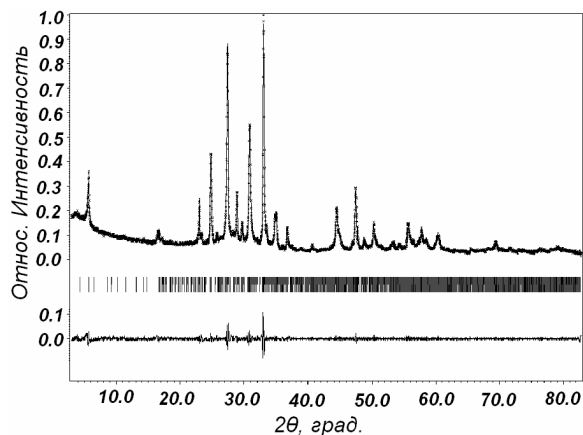


**Рис.9.** Кристаллическая структура соединения Bi-2212, построенная по результатам уточнения по методу Ритвелда в программе JANA2000.

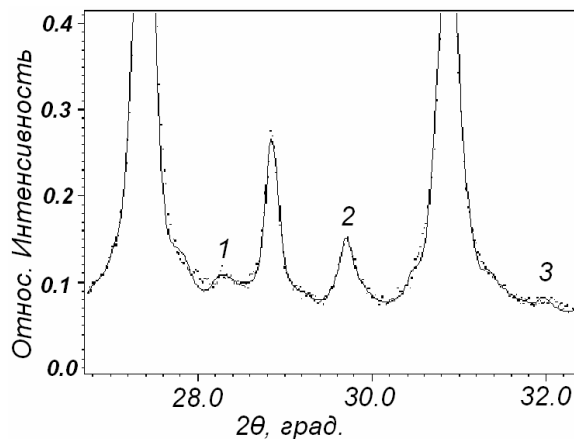
модулированных смещений наблюдались в висмутовом слое, они также затрагивали сверхпроводящий слой  $\text{CuO}_2$ . При этом атомную сетку медь - кислород можно представить как состоящую из фрагментов «правильной структуры», образованной четырехугольниками кислорода, центрированными медью, разделенных полосами с искаженной структурой этого типа (рис. 12 а, б).

Выполненное нами уточнение заселенности позиций Ca, так же как и в структуре Bi-2223, выявило наличие в этом слое дефектов типа замещения кальция на тяжелые атомы Bi и Sr (рис. 12 г, д).

При нанесении покрытий порошок Bi-2212 с размером частиц  $d \sim 50$  мкм вводили в камеру плазмотрона. Там частицы, подхватываемые потоком плазменной струи, подплавлялись и ускорялись до скорости  $v \sim 200$  м/сек.



**Рис.10.** Дифракционная картина, полученная при уточнении структуры Bi-2212 в программном комплексе JANA2000.



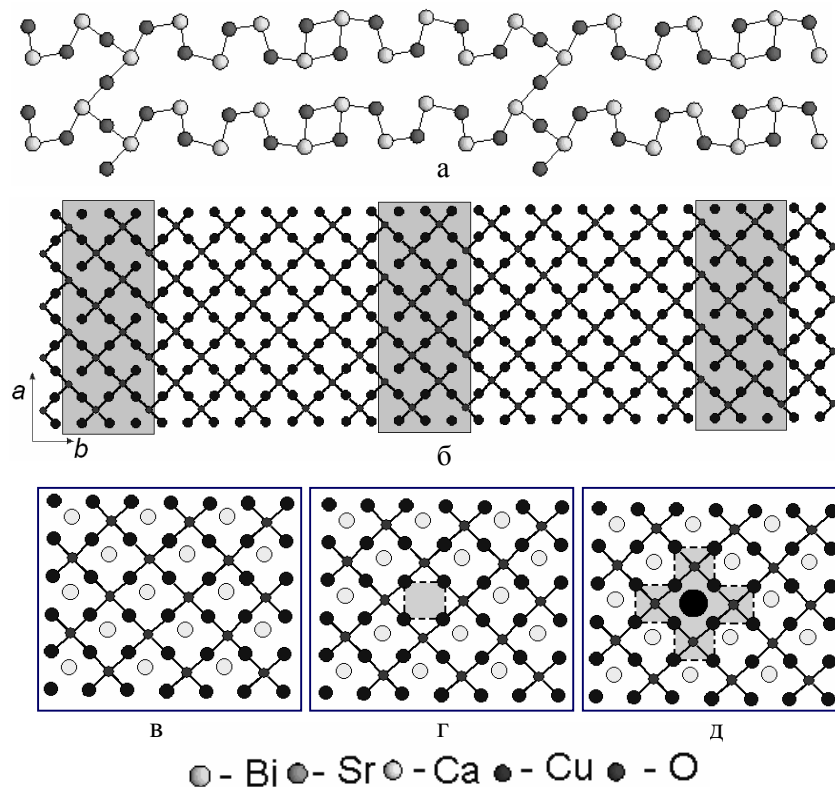
**Рис.11.** Фрагмент рентгенограммы фазы Bi-2212, (.....) – экспериментальный профиль интенсивности, (-) - расчетный профиль). Сверхрефлексы: 1- [015-1], 2- [022-1], 3- [017-1].

Сталкиваясь с поверхностью подложки, они, сплющиваясь, закреплялись на ней, образуя на поверхности плотный слой с хорошим сцеплением с подложкой. Твердо-жидкофазный характер формирования покрытий обеспечивал хорошие контакты между отдельными кристаллитами. Таким способом были получены



покрытия из Bi-2212 с толщиной сверхпроводящего слоя  $\delta \sim 0,5$  мкм на подложках толщиной 0,8 – 1 мм.

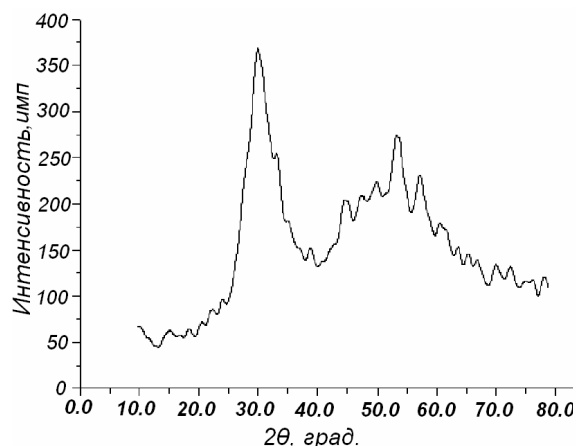
Формирование ориентированной плотной микроструктуры в покрытиях достигалось с помощью ступенчатого отжига.



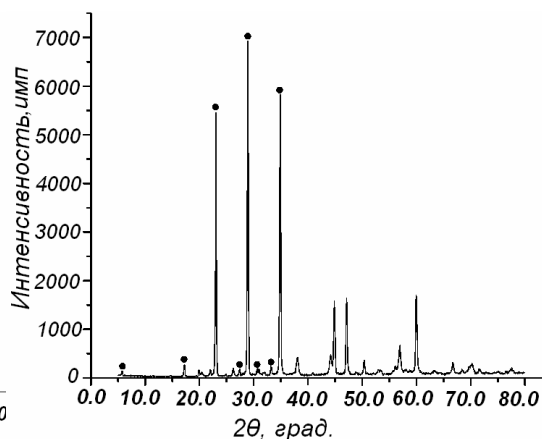
**Рис.12.** Дефекты и искажения в структуре Bi-2212 в проекции на плоскость (001): а – модулированный слой Bi -O, б -области атомных сгущений и разрежений в сверхпроводящем слое CuO<sub>2</sub>, в- слой Ca без дефектов, возникновение дефектов типа замещения тяжелыми атомами (г) или вакансиями (д).

Его ключевой момент - кратковременная выдержка при температуре  $T_{\text{опл}} \sim 1153 \pm 5 \text{K}$ , при которой происходило оплавление зерен, и улучшались межзеренные контакты между ними. Далее следовала стадия медленного охлаждения до  $T = 1093 \text{K}$ , обеспечивающая условия ориентированного роста пластинчатых зерен фазы Bi-2212 и насыщение их кислородом. На заключительном этапе покрытия подвергали резкой закалке для предотвращения выхода кислорода из материала покрытия. Среди параметров, контролирующих процесс получения покрытий, наиболее действенным оказалась температура подложки. В том случае, когда напыление проводили на неподогреваемую подложку, материал свеженапыленных покрытий находился в аморфизированном состоянии (рис.13.), и после отжига были получены практически однофазные покрытия (рис.14.).

При напылении на подогреваемые подложки (до  $T_{п}=773\text{K}$ ) покрытия обладали многофазной структурой, как до, так и после ступенчатого отжига.

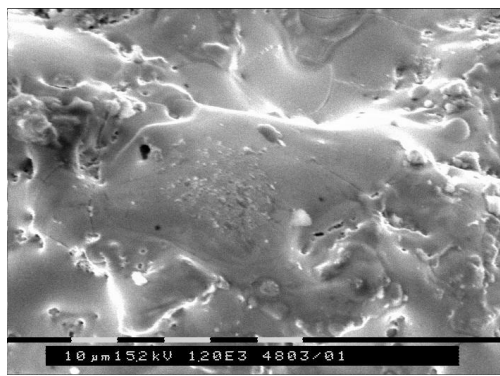


**Рис.13.** Рентгенограмма покрытия из Bi-2212, нанесенного на непогреваемую серебряную подложку.



**Рис.14.** Рентгенограмма покрытия из Bi-2212(●), нанесенного на непогреваемую серебряную подложку после термической обработки.

Достижение высоких скоростей охлаждения материала покрытий в процессе напыления, обеспечивающих условия его аморфизации, оказалось возможным благодаря насадку, позволяющему, предохранять мишень от перегрева плазменной струей.



**Рис.15.** Микроструктура ионно-плазменных покрытий нанесенных на непогреваемую подложку после ступенчатого отжига.

Образующиеся после напыления покрытия обладали хорошей адгезией с подложкой. При изгибе покрытий на  $90^\circ$  в местах изгиба визуально наблюдались трещины, однако, покрытие не отслаивалось от подложки. Микроструктура после напыления имела выраженный слоистый характер. После ступенчатого отжига в материале формировалась однородная плотная, мелкозернистая оплавленная структура (рис.15.),

которая, в тоже время не была однородной по всей глубине сверхпроводящего покрытия. Если на поверхности покрытий и вблизи подложки она была сформирована хорошо ориентированными пластинчатыми кристаллитами соединения Bi-2212, то в серединной части зерна были расположены довольно хаотично и не упорядоченно. С увеличением толщины покрытий этот эффект становился все более выраженным и отражался на величине критического тока значительно снижая его.

Плотность транспортного критического тока ионно-плазменных покрытий из Bi-2212 относительно невелика ( $j_c \cong 0,55 \times 10^4$  А/см<sup>2</sup> при T= 4,2К, H=0Тл), то есть заметно меньше соответствующих значений, полученных на этих же покрытиях при магнитных измерениях ( $j_c \cong 5 \times 10^4$  А/см<sup>2</sup> при T= 4,2К, H=0Тл). Подобная ситуация, согласно основным положениям модели формирования текстуры слоев Bi-ВТСП, [3] обусловлена тем, что пластинчатые ВТСП кристаллы на ранних стадиях затвердевания выстраиваются и прилипают своей осью *c* перпендикулярно контактной серебряной поверхности и свободной поверхности, образуя при этом направленную текстуру. Однако, дальнейшая кристаллизация на уже образовавшихся «первичных» кристаллах приводит к формированию в сечении покрытия скоплений локально выстроенных кристаллов, не имеющих единой структуры. Отсутствие ориентированной структуры в центральных слоях приводит к снижению критического тока всего покрытия. Этот эффект роста плотности критического тока при уменьшении толщины покрытия за счет увеличения вклада ориентированных слоев проявляется также в покрытиях изготовленных шликерным методом [4].

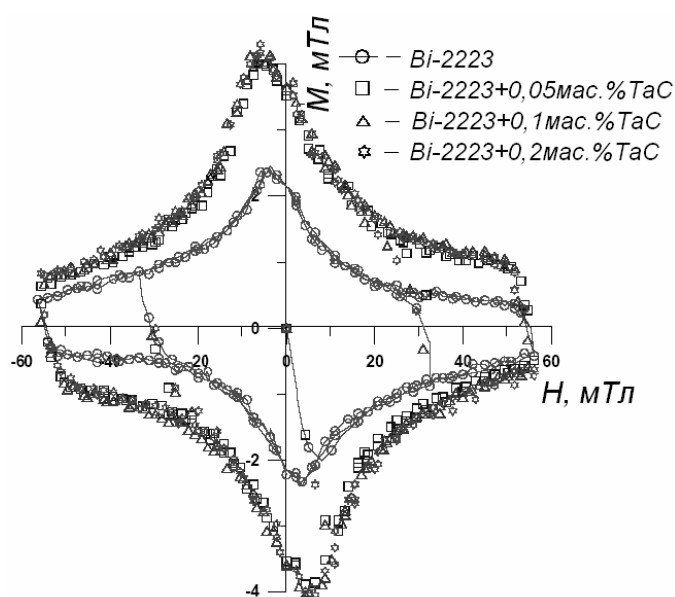
По своему характеру зависимость  $j_c$ - H ионно-плазменных покрытий Bi-2212 построенная по результатам измерений, выполненных при температуре жидкого гелия подобна той, которая фиксировалась при измерении критических токов многожильных композитов на основе Bi-2223. При H > 14 Тл наблюдается крайне слабая зависимость величины  $j_c$  от напряженности магнитного поля. Поскольку фаза Bi-2212 более стабильна, чем Bi-2223 и обладает широкой областью гомогенности, она может оказаться не менее востребованной при разработке материалов предназначенных для высоко-полевых магнитных систем.

Принимая во внимание хорошую адгезию слоев Bi-2212 в ионно-плазменных покрытиях с серебряной подложкой, возможность регулирования отношения толщин сверхпроводящего слоя и серебра, их можно рекомендовать в качестве ядра при изготовлении сверхпроводящих композитов методом «порошок в трубе».

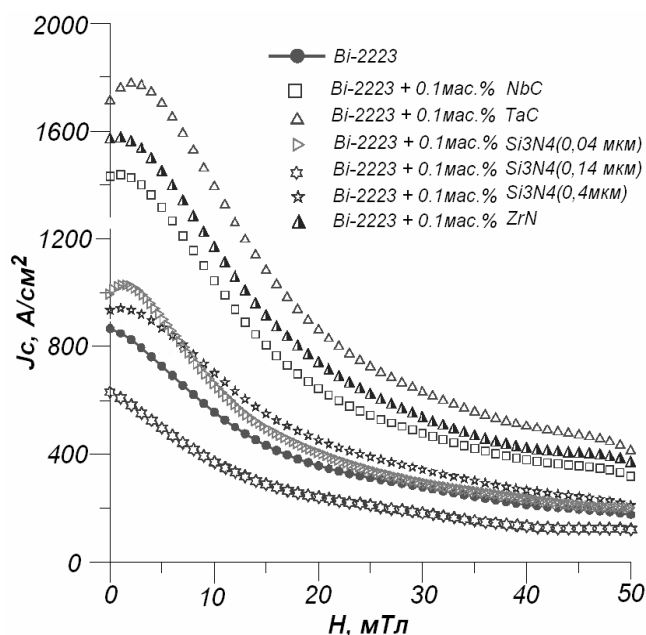
#### **4.4. Влияние ультрадисперсных частиц тугоплавких неорганических соединений на критические токи и микроструктуру Bi-2223.**

Исследовано влияние на критический ток Bi-2223 ультрадисперсных добавок тугоплавких соединений ZrN, NbC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TaC, с размером частиц 0,04- 3 мкм.

Оценка величины критического тока была проведена по модели Бина из



**Рис.17.** Зависимость намагниченности  $M$  образцов с добавками TaC от величины внешнего магнитного поля  $H$  ( $T = 77$  К).



**Рис.18.** Зависимость плотности критического тока  $j_c$  от внешнего магнитного поля  $H$  для образцов с содержанием добавки 0,1 мас. % ( $T = 77$  К).

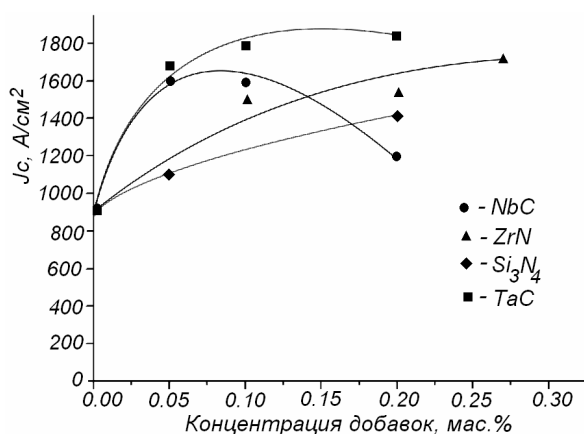
была проведена по модели Бина из кривых намагниченности  $M(H)$  построенных по результатам измерений магнитного момента при  $T = 77$  К во внешнем магнитном поле  $H$ , направленном параллельно оси таблеток. Петли намагниченности для образцов содержащих 0,05; 0,1; 0,2 мас.% добавки TaC при  $T = 77$  К представлены на рис.17. в качестве примера. Видно, что для образцов с добавками площади петель  $M(H)$  значительно больше, чем для исходного образца. Подобная зависимость наблюдалась также в случае добавок ZrN и NbC. Выполненное исследование показывает следующие увеличения  $j_c$  ( $H=0$ ) для образцов с добавками по отношению к образцу без добавок: Bi-2223+0,05мас.%TaC – 1,97 раз; Bi-2223+0,1мас.% TaC – 1,98 раз; образец Bi-2223+0,2мас.% TaC – 2,05 раза, соответственно.

Такое повышение плотности критического тока образцов Bi-2223 связывается с усилением пиннинга за счет введения ультрадисперсных частиц. Как известно, по механизму воздействия на критический ток Bi-

ВТСП такие добавки можно, в первом приближении, разделить на две основные группы. Добавки замещения (ДЗ), при введении которых в кристаллической решетке

происходит замещение атомов основных компонентов на атомы компонентов вводимых добавок, и добавки внедрения (ДВ), не взаимодействующие или слабо взаимодействующие с матрицей и сохраняющиеся в виде обособленных частиц в материале [5]. Считается, что они не вносят существенных изменений в кристаллическую структуру сверхпроводящей матрицы, то есть являются как бы «химически инертными» по отношению к материалу сверхпроводника. При равномерном распределении в объеме сверхпроводящей матрицы они образуют систему дисперсных дефектов и потенциально могут служить центрами пиннинга.

Уточнение структур Bi-2223 в исходном образце и образце, содержащем 0,27% мас.% ZrN, отвечающем максимуму на зависимости  $j_c$  – концентрация добавки не



**Рис.19.** Зависимость плотности критического тока  $j_c$  от концентрации добавок.

выявило их существенных различий. Их периоды решеток практически совпадают ( $a = 5,409(4)\text{Å}$ ;  $b = 5,408(7)\text{Å}$ ;  $c = 37,141(6)\text{Å}$ , и  $a_{ZrN} = 5,409(2)\text{Å}$ ;  $b_{ZrN}=5,407(1)\text{Å}$ ;  $c_{ZrN}=37,13(8)\text{Å}$ ). Не изменились существенно и атомные параметры Bi-2223 при введении добавки ZrN. Это позволяет отнести порошки ZrN к добавкам типа внедрения.

Поскольку размер частиц добавки ZrN (3 мкм) значительно превосходил длину когерентности ( $\xi \approx 10\text{Å}$ ) можно предположить, что увеличение  $j_c$  в этом случае связано с пиннингом на границах зерен, протяженность которых, очевидно, при введении дисперсных порошков добавок и возрастании гетерогенности структуры, заметно увеличивается.

Как было показано в [6], пиннинг на некогерентных границах матрица ( $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ) - частицы второй фазы ( $Y_2BaCuO_5$ ), позволяет повысить плотность критического тока, как минимум, на порядок. По-видимому, в известной мере подобный эффект достигается и в исследованных материалах. Как видно из рис.19, зависимость плотности критического тока от содержания добавок  $j_c(m)$  имеет куполообразный характер с положением максимума, зависящим от концентрации и вида добавки. Среди исследованных нами систем наиболее отчетливо эта зависимость проявилась при введении добавок карбида ниобия NbC (рис.19.).

В случае добавок TaC зависимость  $j_c(m)$  не достигла максимума, очевидно, вследствие того, что оптимальное число частиц, принимаемых, в первом приближении, за число центров пиннинга, в этом случае достигается при больших значениях концентрации добавки. В случае добавок ZrN вводились частицы значительно большего диаметра, по сравнению с системами, содержащими добавки NbC и TaC. Поэтому протяженность границ в этом случае меньше и требуется значительно большее их количество для достижения оптимального значения  $n$  отвечающее ( $m_{max}$ ). Интерпретация зависимостей, величины критического тока от содержания добавок была осложнена тем обстоятельством, что при исследовании различных систем вводили порошки различной дисперсности. Зависимость критического тока  $j_c$  от размера частиц вводимых добавок (в пределах 0,04-0,4 мкм) исследована для системы Bi-2223 - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Установлено, что для этой системы с точки зрения повышения  $j_c$  размер частиц  $\delta$  от 0,1 до 0,3 мкм вводимого порошка является оптимальным.

## Выводы

1. Показано, что синтез соединения Bi-2223, в том числе с использованием прекурсоров – многоступенчатый процесс, включающий промежуточную стадию, во время которой в материале образуются фазы Bi-2223 с различными периодами решеток. Модулированная структура возникает на его заключительной стадии. Образование фазы Bi-2223 из прекурсоров стимулируется наличием жидкой фазы в материале исходной шихты во время термической обработки.
2. Исследование структур Bi-2212 и Bi-2223 показало, что центрами пиннинга в Bi-ВТСП могут служить атомно-кристаллические дефекты, возникающие вследствие искажений сверхпроводящих слоев CuO<sub>2</sub> в результате модулированных смещений, и точечные дефекты в слоях, образованных атомами кальция при замещении их на тяжелые катионы (Sr, Bi). Высокотемпературные сверхпроводящие висмутовые купраты обладают более дефектной кристаллической структурой по сравнению с Tl- и Hg-купратами.
3. Оптимизированы режимы нанесения толстых (300-700 мкм) ионно-плазменных покрытий из Bi-2212 на серебряную подложку, позволяющие формировать слои Bi-2212 в аморфизированном состоянии, а также параметры ступенчатого отжига, проводимого для достижения плотной микроструктуры. Результаты исследований

структуры и критических токов этих покрытий соответствуют модельным представлениям, согласно которым в ленточных композитах из Bi-ВТСП при термообработке, проводимой с подплавлением основного материала, ориентированные слои сверхпроводника формируются на границе с подложкой и в приповерхностных слоях. Эти покрытия характеризуются хорошей адгезией с подложкой и могут быть рекомендованы как исходный материал для технологии РИТ.

4. Выраженная базисная текстура формируется только в тонких слоях материалов из Bi-ВТСП, полученных прокаткой порошков на металлических подложках, в которых подавляется рост неблагоприятно ориентированных кристаллов при термообработке. Отклонение ориентировок кристаллитов относительно идеальной базисной текстуры в них не превышало  $\delta \sim 10^\circ$ . Ориентированные сверхпроводящие слои, отделяющиеся от подложки, используются в проводимых в настоящее время экспериментах по получению высокотекстурированных ленточных материалов из Bi-2223. Результаты этих экспериментов послужили предметом для авторской заявки на новый «Способ получения многослойных сверхпроводящих лент № 2008-143-0-90 Приоритет от 31.10.08.» с использованием предварительного текстурирования.

5. Показано, что введение ультрадисперсных порошков тугоплавких соединений ZrN, NbC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TaC в керамические образцы Bi-2223 позволяет увеличить более чем в 2 раза их критический ток  $j_c$ . Зависимость  $j_c$  от содержания различных добавок имеет, куполообразный характер с положением максимума, зависящим от концентрации и вида добавки. Согласно выполненному уточнению параметров структуры Bi-2223 они не претерпевают изменения при введении добавок ZrN. Рост критического тока в этих системах связывается с пиннингом на границе частиц вводимой добавки и матрицы.

6. Критические токи всех исследованных образцов соединения Bi-2212, включая ионно-плазменные покрытия, при температуре жидкого гелия характеризуются крайне слабой зависимостью  $j_c$  от напряженности магнитного поля  $H$  при  $H > 14$  Тл и его, так же как и соединение Bi-2223, следует рассматривать как весьма перспективную основу для разработки материалов магнитных систем с напряженностью магнитного поля свыше 20 Тл, эксплуатируемых при гелиевых температурах.

## Список работ опубликованных по теме диссертации

1. Михайлов Б.П., Ичкитидзе Л.П., Григорашвили Ю.Е., Шамрай В.Ф., Михайлова А.Б., Синтез, структура и свойства композиционной ВТСП керамики:  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x} + \text{Si}_3\text{N}_4$ /Неорганические материалы, 2003 Т.39 №7, С.880-886.
2. Шамрай В.Ф., Калита В.И., Лазарев Э.М., Нижанковский В.И., Гордеев А.С., Комаров А.О., Михайлова А.Б., Сверхпроводящие ионно-плазменные покрытия из Bi-2212 ВТСП на серебряной подложке// Металлы, 2005, №. 6, С.94-101.
3. Михайлов Б.П., И.А.Руднев, П.В.Бобин, А.Р.Кадырбаев, С.В.Покровский, А.Б. Михайлова, Функциональные характеристики композита  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}/\text{ZrN}$  // Письма в ЖТФ, 2006, Т.32, Вып.20, С.70-76.
4. Михайлов Б.П., И.А.Руднев, Кадырбаев А.Р., Бобин П.В., Михайлова А.Б., Свойства  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  с нанодобавками тугоплавких нитридов// Неорганические материалы, 2007, Т.43, № 3, С. 317-325.
5. Михайлов Б.П., Руднев И.А., Бобин П.В., Кадырбаев А.Р., Покровский С.В., Михайлова А.Б., Структура и функциональные свойства ВТСП композитов на основе Bi-2223 с нанодобавками нитридов, Известия РАН Серия физическая, 2007., Т.71, №8, С. 1145 -1149
6. Шамрай В.Ф., Михайлов Б.П., Кадырбаев А.Р., Михайлова А.Б., Кристаллическая структура и сверхпроводимость порошковых композитов на основе Bi-2223 +ZrN// Перспективные материалы, 2007., № 4, С. 59-65.
7. Михайлов Б.П., Кадырбаев А.Р., Михайлова А.Б., Современное состояние и перспективы разработки и применения сверхпроводников на основе ВТСП соединений, Журнал Функциональных материалов (в печати), 2008-№6.
8. Михайлов Б.П., Ичкитидзе Л.П., Григорашвили Ю.Е., Шамрай В.Ф., Михайлова А.Б., Критический ток высокотемпературной сверхпроводящей композиционной керамики:  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x} + \text{Si}_3\text{N}_4$  //Труды 5 межд. Конф. «Электромеханика, электротехнологии и электроматериаловедение (МКЭЭЭ – 2003), Крым, Алушта, 22- 27 сентября 2003 года, 2003, Часть 1, С. 266-269.
9. Михайлов Б.П., Ичкитидзе Л.П., Григорашвили Ю.А., Шамрай В.Ф., Михайлова А.Б., Влияние ультрадисперсных добавок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  на структуру и сверхпроводящие свойства Bi-2223 керамики.// Сб. Науч. трудов МИФИ, Москва 2003, том 4, С.139-140.
10. Mikhailov B.P., Burkhanov G.S., Rudnev I.A., Bobin P.V., Kazin P.E., Ichkitidze L.P., Shamrai V.F., Mikhailova A. B., Preparation, structure and superconducting properties of Bi-2223 ceramics with nano-sized additions of inorganic compounds // 7-th International Workshop High Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering, June 20-25, 2004, Moscow, Russia, 2004, P.11.
11. Михайлов Б.П., Руднев И.А., Бобин П.В., Шамрай В.Ф., Михайлова А.Б., Разработка высокотемпературных сверхпроводящих материалов с повышенным уровнем характеристик, Сб. мат. Докл. науч-практ конф. материаловед. обществ России «Создание материалов с заданными свойствами методология и моделирование», Ершово, 23-26 ноября 2004 г., 2004, С. 61-62.



12. Шамрай В.Ф., Лазарев Э.М., Нижанковский В.И., Акимов И.И., Комаров А.О., Михайлова А.Б., Сверхпроводящие материалы из  $\text{Bi}$ -ВТСП для использования в сильных магнитных полях при гелиевых температурах.// Сб. расш. тезисов первой межд. Конф. «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости», Москва-Звенигород, 18-22 октября 2004 г., 2004, С. 337.
13. Шамрай В.Ф., Комаров А.О., Акимов И.И., Калита В.И., Лазарев Э.М., Михайлова А.Б., Методология создания сверхпроводящего материала из  $\text{Bi}$ -ВТСП для работы в сильных магнитных полях при гелиевых температурах. //Науч-практ. Конф. Материаловед. обществ России «Создание материалов с заданными свойствами», Москва, 2004 г., 2004, С. 34.
14. Михайлов Б.П., Руднев И.А., Кадырбаев А.Р., Бобин П.В., Покровский С.В., Михайлова А.Б., Структура и свойства композитов на основе  $\text{Bi}$ -содержащих ВТСП с наноразмерными добавками нитридов.// Труды 2-ой Межд. Конф. «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости» (ФПС-06), Звенигород, 9-13 октября 2006 г., 2006, С.290-291.
15. Михайлов Б.П., Руднев И.А., Бобин П.В., Кадырбаев А.Р., Михайлова А.Б., Структурные и функциональные характеристики ВТСП композитов на основе  $\text{Bi}$ -2223 с наноразмерными добавками нитридов.// Труды XXXIV Сов. по физике низких температур. (ЛТ-34). Лоо, 26-23 сентября 2006 г. Тезисы докладов. Т.2, 2006, Т.2, С. 174-175.
16. Михайлов Б.П., Руднев И.А., Кадырбаев А.Р., Бобин П.В., Михайлова А.Б. Синтез, структура и функциональные характеристики композиционных ВТСП керамик на основе  $\text{Bi}$ -2223// Сб. материалов докладов IV науч.-практ. Конф. материаловедческих обществ России. «Новые градиентные и слоистые композиты». Москва, Ершово, 21-24 ноября 2006 г, 2006, С. 95-96.
17. Михайлова А.Б., Шамрай В.Ф., Лазарев Э.М., Структурные состояния ионно-плазменных покрытий из  $\text{Bi}$ -2223, Труды Российской науч. Конф. «Материалы ядерной техники от фундаментальных исследований к инновационным решениям»(МАЯТ-ОФИЭ-2006), Краснодарский край., г.Туапсе, 3-7октября 2006 г., 2006, С. 111.
18. Михайлова А.Б., Структурные состояния материала из  $\text{Bi}$ -2223 допированного ультрадисперсными частицами  $\text{ZrN}$ .// Труды молодых науч. Сотр. и аспирантов ИМЕТ им.А.А.Байкова РАН, г.Москва, 20-22 ноября 2006г. 2006, С.58-62.
19. Михайлов Б.П. , Руднев И.А. , Кадырбаев А.Р. , Бобин П.В. , Михайлова А.Б., Влияние наноразмерных нитридов тугоплавких металлов ( $\text{Nb}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Ta}$ ) на структуру и функциональные характеристики  $\text{Bi}$ -ВТСП соединений, Труды Межд. Конф. «Магниты и магнитные материалы», г.Суздаль, 2-6 октября 2006 г., 2006.
20. Михайлов Б.П., Руднев И.А., Кадырбаев А.Р., Бобин П.В., Михайлова А.Б. Влияние наноразмерных нитридов тугоплавких металлов ( $\text{Hf}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Al}$ ) на структуру и функциональные характеристики  $\text{Bi}$ -ВТСП соединений.// Горный информационно-аналитический бюллетень, Отдельный выпуск 2, Функциональные металлические материалы, Изд-во МГГУ, 2007, С. 62-78.

21. Михайлов Б.П., Руднев И.А., Тимофеев А.А., Кадырбаев А.Р., Шамрай В.Ф., Михайлова А.Б. Структура тонких Bi-2223 покрытий, полученных прокаткой на металлических подложках с различным модулем упругости, Перспективные Материалы, Спец. выпуск, Материалы IX Российско-Китайского симпозиума Новые материалы и технологии, Т.2, 19-22 сентября 2007 г. Астрахань, 2007, С.407-411.
22. Михайлов Б.П., Руднев И.А., Тимофеев А.А., Кадырбаев А.Р., Шамрай В.Ф., Михайлова А.Б. Структура и свойства покрытий из ВТСП керамики на различных металлических подложках, Перспективные материалы, Спец. Вып.: Труды XIX Междунар. Конф. Материалы с особыми физическими свойствами и магнитные системы г. Суздаль, 1-5 октября 2007 г., С. 56-60.
23. Михайлова А.Б. Исследование структурных состояний сверхпроводящих покрытий из Bi-2223, полученных прокаткой на металлических подложках с различным модулем упругости, Перспективные материалы. Специальный выпуск ноябрь 2007 г. Материалы IV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. 20-22 ноября 2007 г. Москва, 2007, С. 268-273.
24. Михайлова А.Б. Структура, микроструктура и критические токи материалов на основе Bi-ВТСП., Перспективные материалы. Специальный выпуск (5) ноябрь 2008 г. Материалы V Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. 11-13 ноября 2008 г. Москва, 2008, С. 315-320.
25. Михайлов Б.П., Кадырбаев А.Р., Михайлова А.Б., Шамрай В.Ф., Руднев И.А., Л.П.Ичкитидзе. Структурные трансформации и свойства покрытий на основе соединений (Bi-2223, Bi-2212, Y-123) полученных прокаткой на подложках с различной механической прочностью. Сб. трудов III международной конф. «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости», Москва, ФИАН, 2008, С.270-271.

### **Цитируемая литература**

1. Majewski P. Phase diagram studies in the system Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O-Ag. Supercond. Sci. Technol., v. 10, 1997, pp. 453 - 467.
2. S. Nhien, G. Desgardin, Synthesis and reaction mechanism of the high-Tc 2223 phase in the (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O system Physica C, 1996 V. 272 №3-4 P.309-318.
3. Cecchetti E., Ferreira P.J., Vander Sande J.V. A model for texture development in ВТСП high-Tc superconductors. Supercond.Sci. Technol.139 2000. P1270-1278.
4. Buhl D., Lang T., Cantoni M., Risold D., Hallstedt B., Gauckler L.J. Critical current densities in Bi-2212 thick films // Physica C., V. 257. 1996. P. 151-159.
5. Rudnev I.A., Eremin A.V., Khodot A.E., Mikhailov B.P., Johansen T.H. //Magnetic flux penetration into polycrystalline superconducting (Bi,Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+δ</sub> ceramics containing additions of inorganic compounds //Inorganic Materials, 39, Suppl.2, s.113-S120 (2003).
6. Митин А.В., Елесин В.Ф., Кошурников В.А., Инженерная физика, №1,2003, С.37., ЖЭТФ, 106, 1773, (1994).