



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО МЕТАЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ

КАТЕДРА „ТЕХНОЛОГИЯ НА СИЛИКАТИТЕ”

инж. Жанна Борисова Матеева

ТЕМА

**СВРЪХПРОВОДИМИ НАНОКОМПОЗИТНИ
КЕРАМИЧНИ МАТЕРИАЛИ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научна специалност 5.10. Химични технологии (Технология на силикатите,
свързващите вещества и труднотопимите неметални материали)

Научни ръководители: доц. д-р инж. Анна Станева

проф. дхн инж. Янко Димитриев

Научно жури:

1. проф. дхн инж. Веселин Димитров, председател, рецензент
2. проф. д-р Даниела Ковачева - рецензент
3. доц. д-р инж. Анна Станева
4. доц. д-р Елена Кашчиева
5. доц. д-р инж. Рени Йорданова

София, 2017

Дисертационният труд е написан на 168 страници, съдържа 78 фигури и 26 таблици. Цитирани са 174 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на научен съвет на научното звено на катедра „Технология на силикатите”, състояло се на 14.02.2017.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 11.05.2017 г. от 14 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересующите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Увод

Между оксидните материали могат да се отделят две най-перспективни групи, които интензивно се изследват през последните години. Това са високотемпературните свръхпроводници и материалите, притежаващи колосално магнитосъпротивление. Епохата на широкомащабните изследвания върху високотемпературната свръхпроводимост е маркирана с нобеловите награди на Беднорц и Мюлер през 1987 г.; на Абрикосов, Гинсбург и Легет през 2003 г. и през 2016 г. на Дейвид Дж. Таулес, Ф. Дънкан М. Холдейн и Джей Майкъл Костерлиц. Те допринесоха за развитието на нови раздели в неорганичната химия, физикохимията, химията на твърдото тяло и материалознанието. Представлявайки едни от най-перспективните керамични материали с ярко изразени структурно чувствителни свойства, високотемпературните свръхпроводници все още са сложни обекти, които не са изследвани до край и предизвикват подчертан интерес както за фундаментални, така и приложни изследвания предназначени за промишлеността.

Поради специфичните особености на микроструктурата на тези поликристални материали, традиционните методи на твърдофазен синтез не са достатъчно ефективни за получаването на материали с практически приемливи свойства. Затова продължават да се изследват различни нови методи, към които се причисляват зол-гелните, механохимичните методи и преохлаждането от стопилки.

Добра алтернатива за по-лесно и евтино получаване на наноразмерни прахове е механохимичният синтез. Той е екологично чист метод за синтез на наноструктурирани оксидни материали, който напълно съответства на съвременните тенденции в развитието на материалознанието. Досега този метод не е прилаган за получаване на BSCCO свръхпроводими керамики.

Направеният подробен анализ на литературата ни провокира и ни мотивира да продължим експерименталната си работа към използването на редкоземни манганити като добавки към свръхпроводимата керамика, прилагайки различни методи за синтез, охарактеризиране и изследване на свойствата, както на изходните суровини, така и на получените композитни материали.

Изводи от литературната справка:

1. Изследванията върху свръхпроводимостта продължава да бъде актуална тематика.

2. Основните методи, които се използват за синтеза на свръхпроводници са твърдофазен синтез, стъклокерамична технология, зол-гелни методи и бяха намерени единични изследвания върху деградацията на свръхпроводимите фази при механично въздействие.

3. Определено е влиянието на състава, температурата на синтез и газовата среда върху фазообразуването на BPSCCO. Проследена е последователността на фазообразуването в зависимост от температурата. Направен е извода, че монофазен продукт може да се получи само при термична обработка в тесен температурен интервал.

4. Чрез зол-гелните методи може да бъде реализиран синтез при по-ниски температури, но процедурата е продължителна и е необходимо да се подбират подходящи суровини с добра разтворимост. Съществен етап при този метод е превръщането на полимера в наноразмерен прах, съдържащ основната фаза.

5. Получаването на свръхпроводими керамики от стопилка продължава да бъде актуално, но последните успехи в тази област са свързани с осъществяване на топене за много кратко време над ликвидусната температура с цел да се предотврати изпарението.

6. Механохимичният метод все още не е използван за синтез на свръхпроводници, независимо че притежава някои преимущества. Доказано е, че продължителното смилане на предварително получена свръхпроводима фаза може да доведе до нейното аморфизиране и деградация.

7. Интересът към внасянето на различни добавки се определя от възможността да се създадат допълнително пининг центрове в свръхпроводимата керамика, които да способстват за повишаване на критичния ток J_c . Досега не са използвани наноразмерни прахове от лантанови манганити като добавка към свръхпроводимата керамика BPSCCO.

Целта на настоящия дисертационен труд е да се определи влиянието на условията на синтез и състава на нанокomпозитни керамични материали на основата на свръхпроводими фази с участие на лантанови манганити върху микроструктурата, фазообразуването и свойствата им.

Основни задачи:

1. Получаване на BPSCCO керамика чрез прилагане на четири основни метода за синтез - твърдофазен синтез, Печини метод, механохимичен синтез и чрез кристализация на стопилка. Изследване на микроструктурата и фазовия състав; сравнение на образците, получени по различните методи.

2. Получаване на феромагнитната добавка $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ чрез прилагане на три основни метода на синтез - твърдофазен синтез, Печини метод и механохимичен синтез. Изследване на микроструктурата и фазовия състав; сравнение на образците, получени по различните методи.

3. Получаване на композитни материали на основата на BPSCCO керамика и добавка от $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ (3 и 5 мас %), получени чрез твърдофазен синтез и чрез Печини метод. Изследване на микроструктурата, фазовия състав, размера на частиците и физичните свойства.

4. Да се направят изводи относно възможността за получаването на нанокomпозитни материали, в които да се съчетават свръхпроводими и феромагнитни свойства и да се докаже влиянието на манганитната добавка върху свръхпроводимите свойства на получените композити.

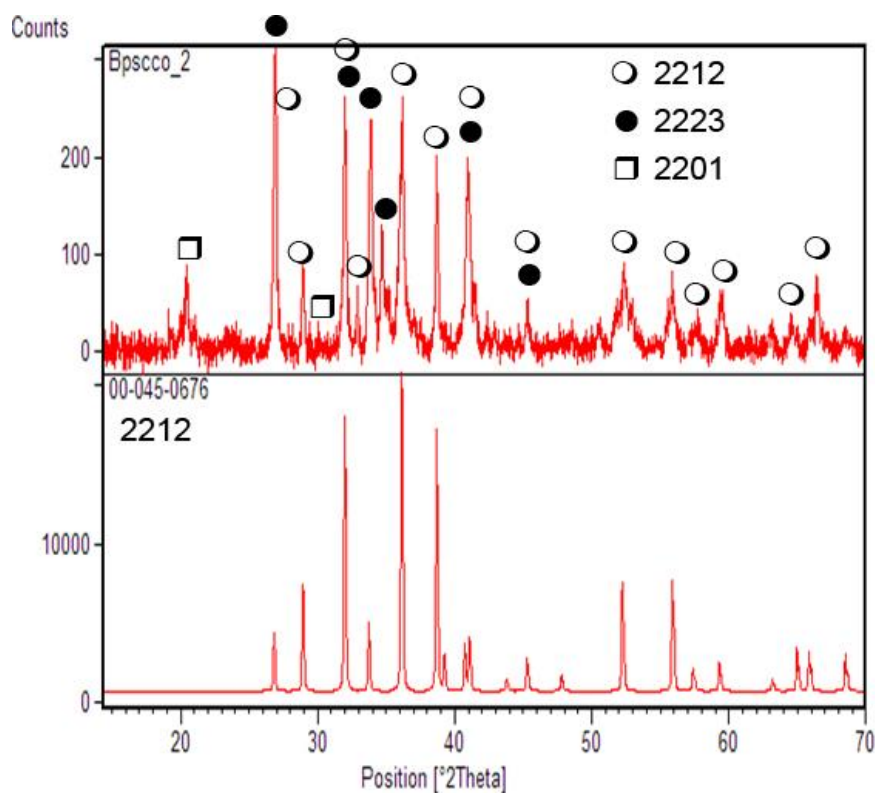
ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

1. Синтез на свръхпроводимата фаза $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

❖ Получаване на $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ чрез твърдофазен синтез

Въз основа на подробната литературна справка върху влиянието на различните фактори (състав, температура, газова среда) и предишни изследвания на колектива в катедрата, ние приложихме подходяща схема при синтеза на свръхпроводими фази в системата BPSCCO. Използват се следните изходни суровини: Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO , PbO . Количествата на суровините се преизчисляват от молни в масови проценти. Изходните материали се изсушават и претеглят в необходимите стехеометрични съотношения. След това се смесват и хомогенизират в ахатов хапан, таблетират се с налягане 5-6 МПа и се изпичат в електросъпротивителна лабораторна пещ. Синтезът се извършва при температура 830°C за 48 часа на въздух.

Фазовият състав на получената керамика е изследван с помощта на рентгенофазов анализ. Рентгенограмата е представена на *Фиг. 1*.



Фиг. 1. Рентгенограма на BPSCCO, получена чрез твърдофазен синтез (сравнен с еталонна рентгенографска картичка JSPDS 00-045-0676 на фаза 2212).

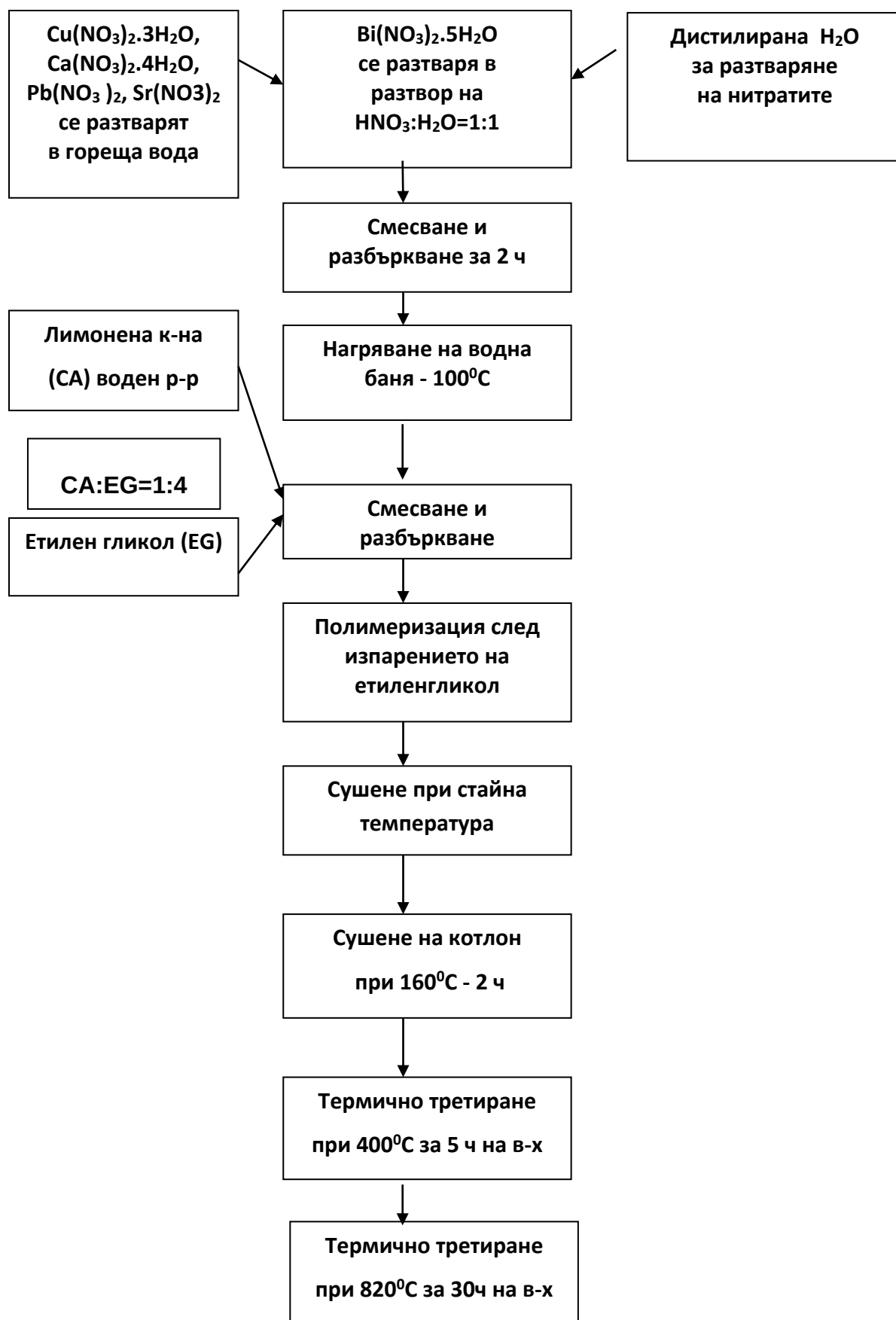
Вижда се, че в резултат на проведения твърдофазен синтез при 830°C за 48 часа, основните фази, които се получават, са свръхпроводимите фази 2212 (JCPDS 80-2029) и 2223 (JCPDS 43-0088). Основание за това предположение е наличието на интензивни пикове около 27, 33 и 35 degree 2 θ .

Както беше посочено в литературата при термично третиране на състави, отговарящи на BPSCCO керамика, в зависимост от продължителността на обработка е възможно да се получат редица междинни фази – 2201, 2212, Ca₂PbO₄. При проведения от нас синтез при 830°C за 48 часа, се установи, че в образеца присъстват основно свръхпроводимите фази 2212 и 2223, което показва, че образецът би трябвало да бъде свръхпроводим при T_c над 80 K.

❖ Получаване на Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr₂Ca₂Cu₃O_x чрез Печини метод

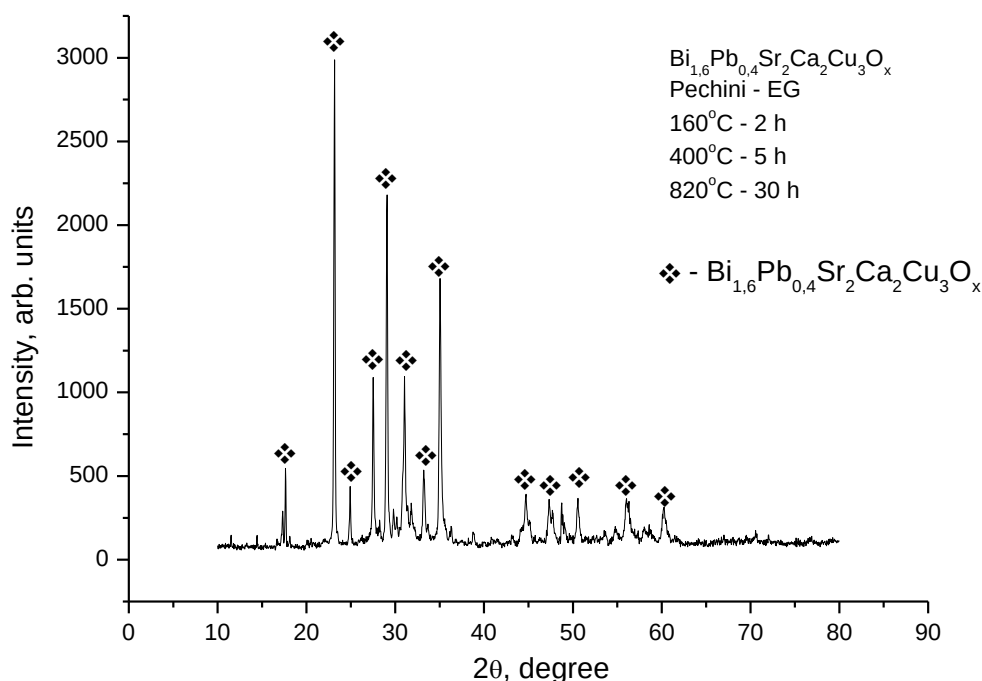
В настоящата дисертация за първи път са проведени изследвания върху синтеза на BPSCCO керамиката чрез Печини метод. Схемата на синтез на Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr₂Ca₂Cu₃O_x е представен на *Фиг. 2*. Претеглят се необходимите стехиометрични количества нитрати на съответните метални йони (Cu(NO₃)₂·3H₂O; Ca(NO₃)₂·4H₂O; Pb(NO₃)₂; Sr(NO₃)₂) и се разтварят в гореща вода. Поради по-малката си разтворимост във вода Bi(NO₃)₂·5H₂O се разтваря в горещ воден разтвор на азотна киселина - HNO₃:H₂O=1:1. Разтворите се смесват, разбъркват се с магнитна бъркалка и полученият прозрачен разтвор се нагрява на водна баня. Към концентрирания воден разтвор на нитратите се добавя лимонена киселина в съотношение *лимонена киселина/метални йони*=1/1. След пълното разтваряне на лимонената киселина в горещия разтвор, се добавя етиленгликол (съотношението *лимонена киселина:етиленгликол*=1:4). Етилен гликолът играе ролята на разтворител, повишаващ разтворимостта на металните йони.

Следва нагряване на водна баня, като след изпаряване на етиленгликола се получава светло син термопластичен гел, който се изсушава при стайна температура за няколко дена. След изсушаване на гела за 4 часа на 160°C се получава тъмно зелен гелообразен материал, който се поставя в порцеланови тигли в малки количества. Тиглите се поставят за около 2 часа при температура 160°C до получаване на суха маса, която се стрива в ахатов хапан. Полученият прах се пече в тиглова пещ за 5 часа при 400°C. Следва термична обработка при 820°C за 30 часа.



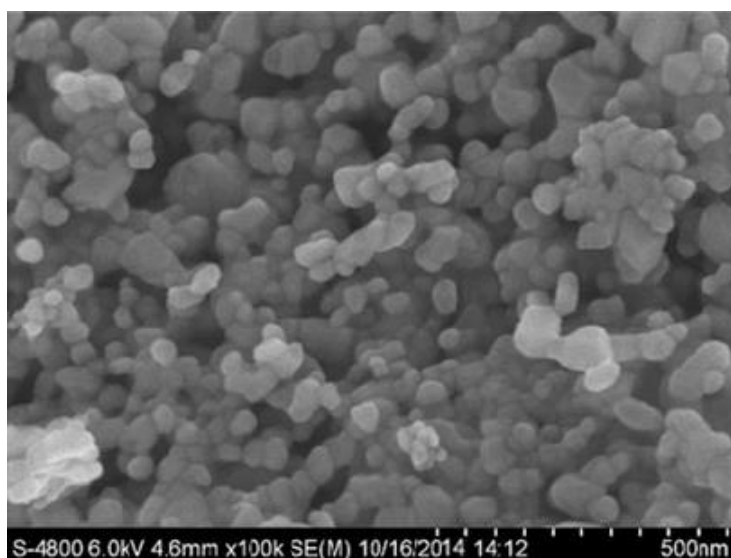
Фиг. 2. Схема на Печини метод за получаване на $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$.

РФА на получения образец е направен с апарат Bruker D8 Advance и Cu K α лъчение с SolX detector. Рентгенограмата е представена на *Фиг. 3*. Полученият продукт е монофазен – фаза 2223 (JCPDS 43 0088).



Фиг. 3. Рентгенограма на образец $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$, получен по Печини метод и термично третиран при 820°C - 30 часа.

Образецът, получен по Печини метод, е наноразмерен, като размерът на кристалитите, определен с формулата на Шерер, е от порядъка 20 nm, което се потвърждава и от SEM изображението, представено на *Фиг. 4*.



Фиг. 4. SEM на образец $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ получен по Печини метод

При сравняване на двата метода – твърдофазен и Печини се вижда, че Печини методът е по-подходящ за получаване на монофазен продукт от високотемпературната свръхпроводима фаза 2223 при сравнително по-ниски температури и за по-кратко време.

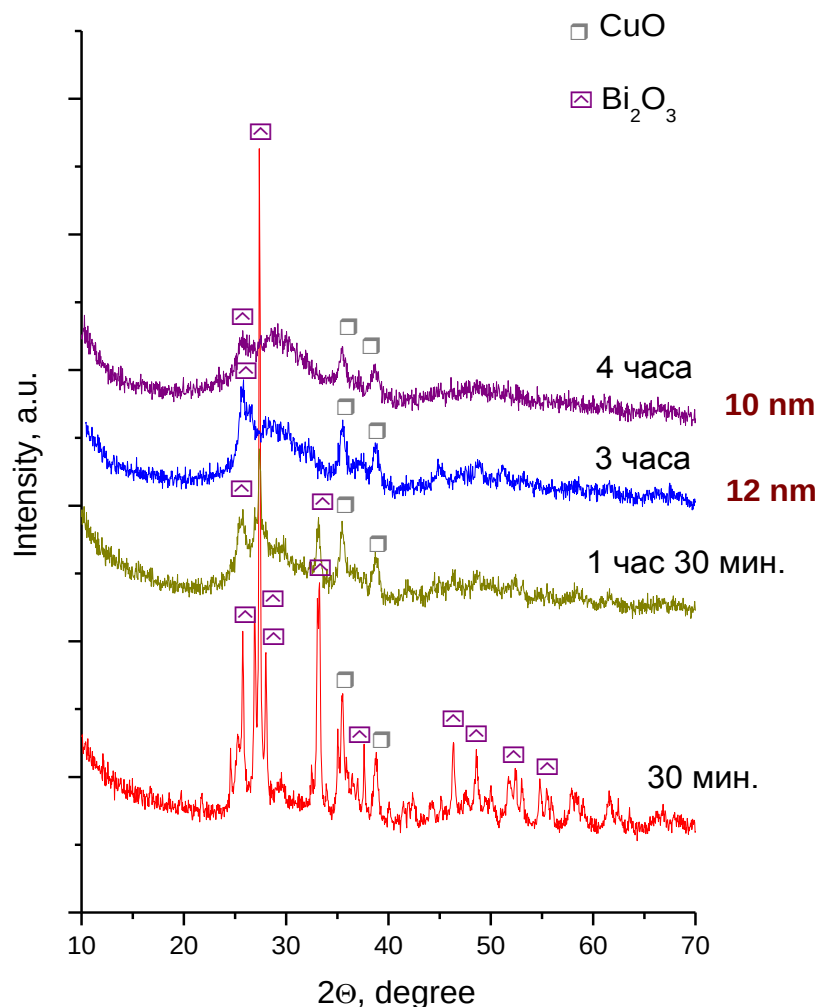
❖ **Получаване на $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ чрез механохимичен метод**

Приложено е механохимично активиране при синтеза на свръхпроводима фаза $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Изходните компоненти Bi_2O_3 , Pb_3O_4 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO са изчислени в стехиометрични количества, смесени и хомогенизирани в ахатов хапан. Получената шихта е подложена на последователно смилане във високооборотна планетарна мелница модел FRITSCH premium line с 500 rpm (об/мин). Четири грама от шихтата се поставят в стоманения хапан на мелницата с 50 г стоманени мливни тела (5 мм диаметър, 40 на брой), след което пробите се смилат за различни периоди от време (30, 60, 90, 120, 150, 180 и 240 мин). Получените образци са охарактеризирани чрез рентгенофазов анализ (Фиг. 5).

Вижда се, че при смилане в продължение на 30 мин. образецът е кристален и в него присъстват CuO (JCPDS 80-1916) и Bi_2O_3 (JCPDS 72-0398). С увеличаване на продължителността на смилане до 1 час и 30 мин. се наблюдава частично аморфизиране, като отново присъстват CuO и Bi_2O_3 . При смилане в продължение на 3 и 4 часа образците са аморфни с участие на малки количества CuO . Посредством прилагане формулата на Шерер са определени размерите на кристалитите на присъстващия CuO в образците, които са смилани в продължение на 3 и 4 часа и е доказано, че те са съответно от 12 и 10 nm.

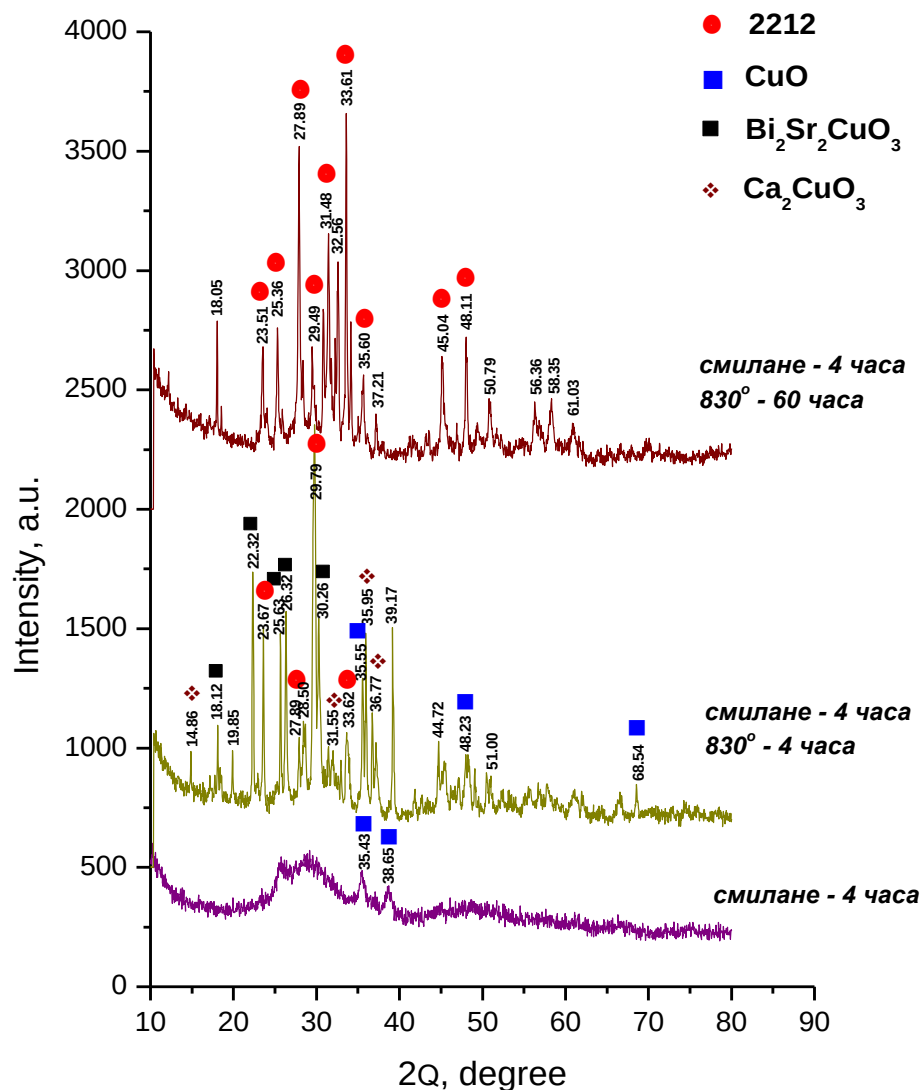
За да бъде избрана подходяща температура за термично третиране на нанопроховете, получени чрез механична обработка, беше използван термогравиметричен и диференциалният термичен анализ. След 553°C започва рязко намаляване на масата на образца. Това може да се свърже с дисоциацията на карбонатите (SrCO_3 , CaCO_3).

От интензивния пик при 851°C може да се съди, че материалът се стапя. По-малките ефекти в интервала $688 - 803^\circ\text{C}$ могат да се свържат с появата на течна фаза. Тези данни бяха използвани за провеждане на термичен синтез (кристализация) на свръхпроводимата фаза. Избрана бе температура (830°C), която да лежи по-ниско от температурата на топене на пробите.



Фиг. 5. Рентгенови дифрактограми на образци със състав $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, смилани при 500 rpm в продължение на различно време.

Образците, получени чрез смилане при 500 rpm в продължение на 4 часа, са подложени на термична обработка при 830°C за 4 и 60 часа. На Фиг. 6 са представени резултатите от РФА. Вижда се, че след 4 часа изпичане материалът е полифазен с присъствие на свръхпроводимата BPSCCO – 2212 фаза (JCPDS 80-2029) и фази CuO (JCPDS 80-1916), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ (JCPDS 79-2181) и Ca_2CuO_3 (JCPDS 85-2491). Това показва възможност посредством механохимично активиране и допълнително термично третиране на получените аморфни прахове да се получи свръхпроводимата фаза 2212 за много по-кратко време (4 часа) в сравнение с традиционния твърдофазен синтез, при който реакцията на получаване на фазата започва едва след 20 часа. По-продължителното термично третиране до 60 часа доведе до намаляването на количеството на междинните фази и получаването на почти монофазен продукт с основна свръхпроводима фаза 2212. Доказано е, че получените образци са наноразмерни.

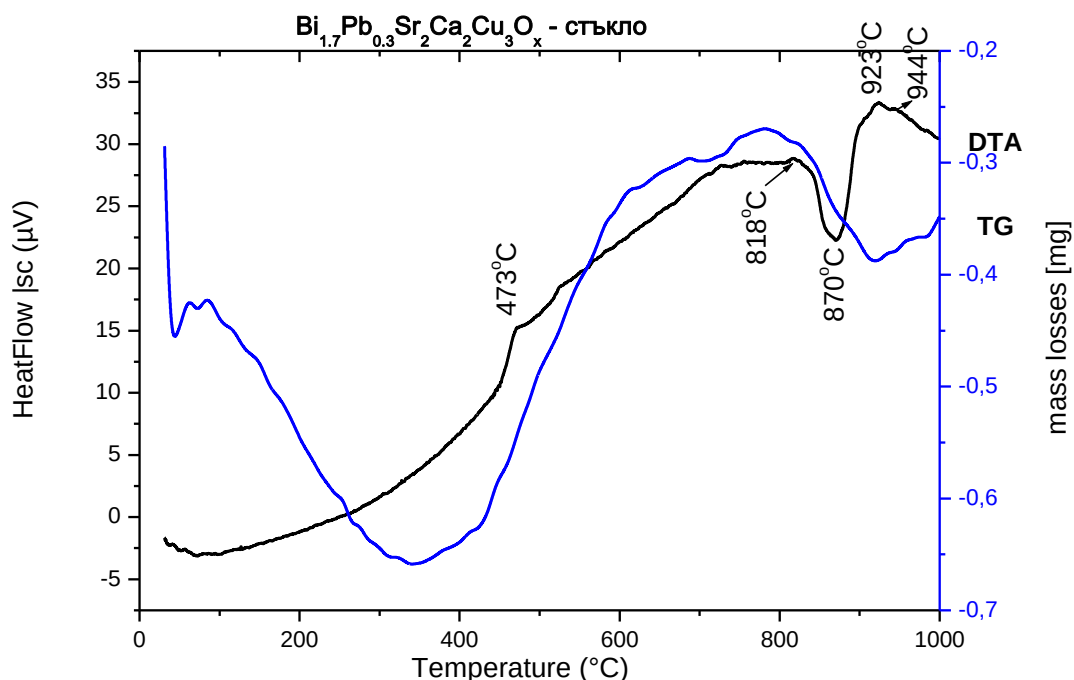


Фиг. 6. Рентгенови дифрактограми на образци, смилани при 500 грт в продължение на 4 часа и термична обработка при 830°C – 4 часа и 60 часа.

❖ Получаване на $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ от стопилка

Съгласно поставените задачи е приложен и методът на преохладената стопилка с цел получаване на свръхпроводим материал посредством кристализация на предварително получена аморфна фаза. Приготвена е шихта с номинален състав $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Шихтата се поставя в корундов тигел и се нагрява при 1240°C в продължение на 15 мин. Получената хомогенна стопилка се излива върху медна плоча, при което се осигурява рязко охлаждане. В резултат се получава стъкловиден материал, който е рентгеноаморфен. Той е подложен на принудителна кристализация при 830°C за 9 и 60 часа.

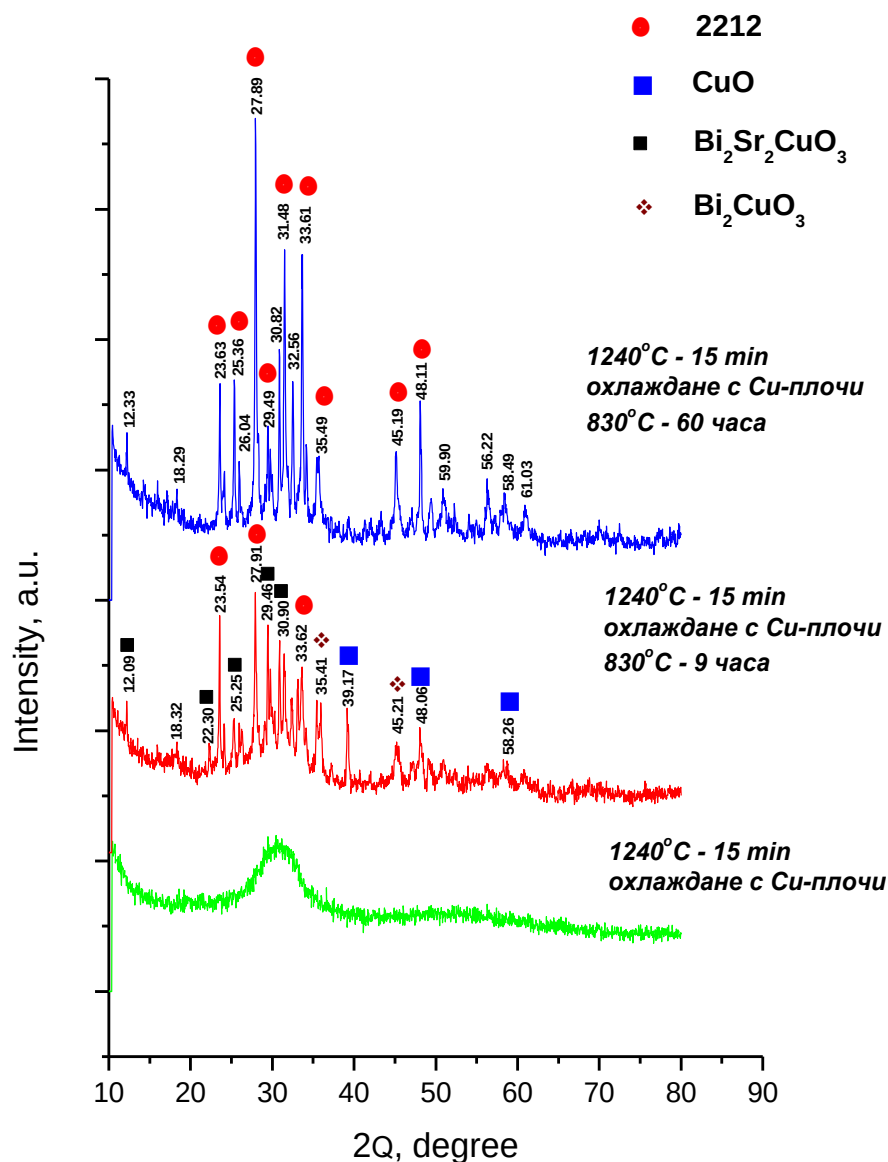
Изборът на температура за термична обработка е на база DTA анализ (Фиг.7).



Фиг. 7. DTA крива на образец, получен чрез рязко охлаждане на стопилка.

Наблюдава се увеличаване на масата между 400 – 850°C, което може да се свърже с процес на окисление. Вероятно при топенето Cu^{2+} преминава в Cu^+ , който след нагряването отново се окислява. Промяната хода на DTA кривата при 473°C може да се свърже с кристализация на аморфната фаза. Вижда се, че основният ендоефект е при 870°C, който може да се свърже със стапянето на материала. На база тези данни е избран термичен режим за допълнителна термична обработка, а именно 830°C с избор на две задръжки (по аналог на механотретираните образци): 9 часа (за да се провери дали започват твърдофазните реакции) и 60 часа (за да се установи времето за синтез на основната фаза). На (Фиг. 8) са представени рентгенограми на рязко охладени стопилки с последваща кристализация при 830°C – 9 и 60 часа.

На представените рентгенограми (Фиг. 8) се вижда, че в резултат на кратката термична обработка (9 часа) количеството на аморфната фаза е намаляло и са започнали твърдофазни реакции за получаване на свръхпроводимата фаза BPSCCO – 2212 (JCPDS 80-2029), както и на някои междинни фази - Bi_2CuO_3 (JCPDS 84-1969), CuO (JCPDS 80-1916), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ (JCPDS 79-2181). След 60 часа термична обработка основната фаза, която се получава е BPSCCO – 2212 (JCPDS 80-2029).



Фиг. 8. Сравнени рентгенограми на рязко охлаждени стопилки с последваща кристализация при 830°C – 9 и 60 часа.

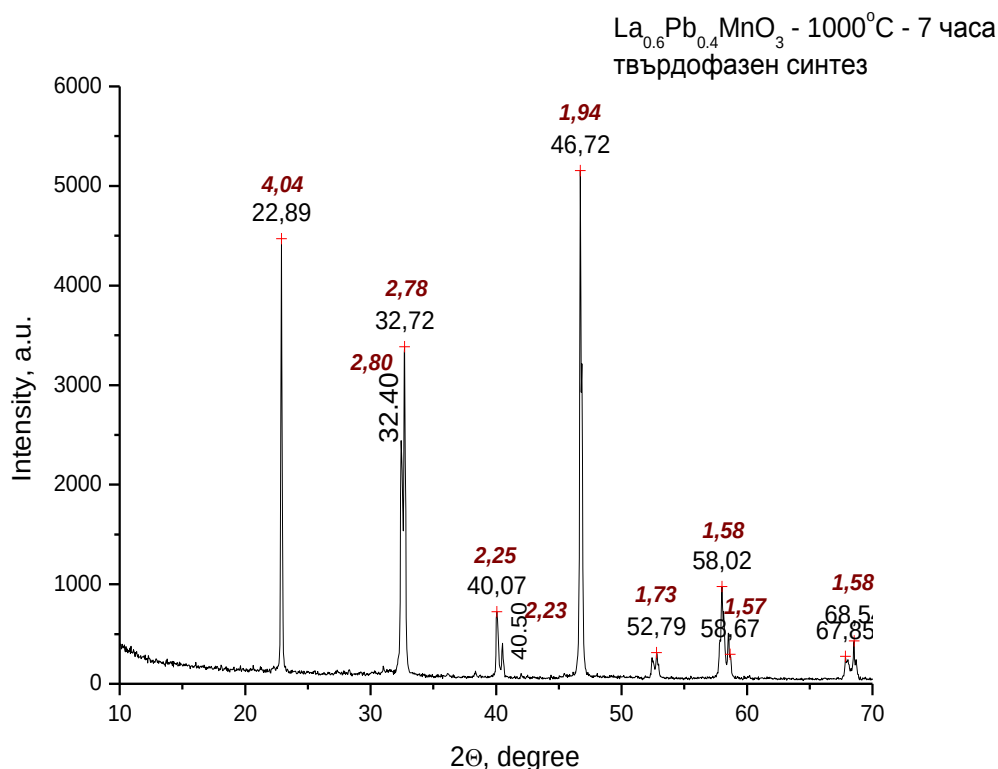
Размерът на кристалитите в получените образци чрез преохлаждане на стопилка и допълнителна кристализация е определен по формулата на Шерер – 20-25 nm.

2. Синтез на феромагнитната добавка $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$

❖ Получаване на $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$ чрез твърдофазен синтез

За синтез на $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$ чрез твърдофазен синтез използвахме следните суровини: La_2O_3 , Pb_3O_4 , MnO_2 . Количествата на суровините се преизчисляват от молни в масови проценти, изсушават се и се претеглят в необходимите стехеометрични съотношения. След това се смесват и хомогенизират в ахатов

хаван, пресоват се таблетки с помощта на хидравлична преса с налягане 6-7 МПа и се изпичат в лабораторна електрическа пещ. Таблетките се нагряват при температура 400°C за 2 часа. Следва термично третиране при 1000°C за 7 часа на въздух. На *Фиг. 9* е представена рентгенограмата на фаза $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, получена по твърдофазен синтез при 1000°C за 7 часа. От сравняването с еталонната картичка JCPDS 22-1123 на фаза $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ може да се направи извода, че е получена хексагоналната модификация на фаза $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$.

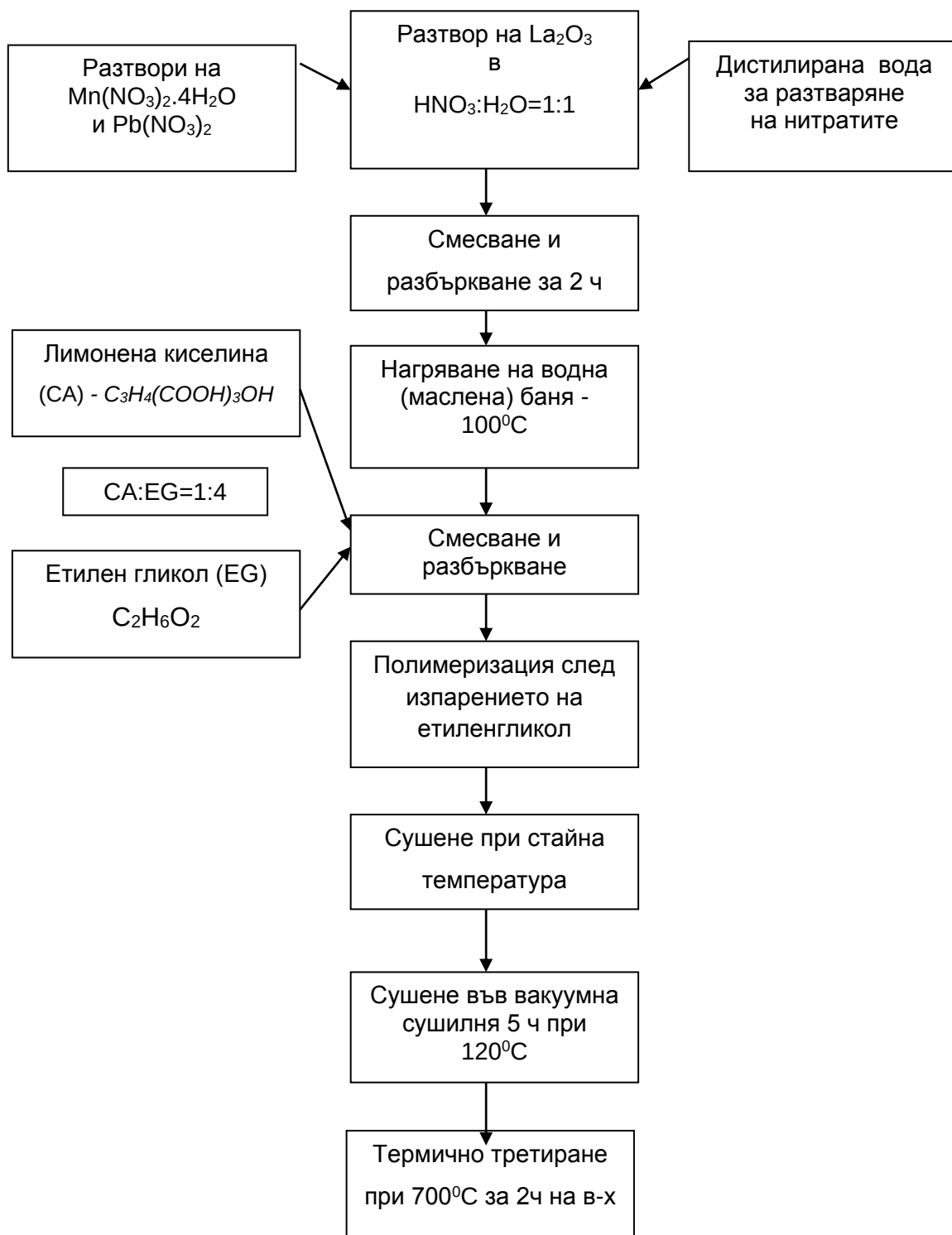


Фиг. 9. Рентгенови дифрактограми на фаза $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, получена по твърдофазен синтез.

❖ Получаването на $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ чрез Печини метод

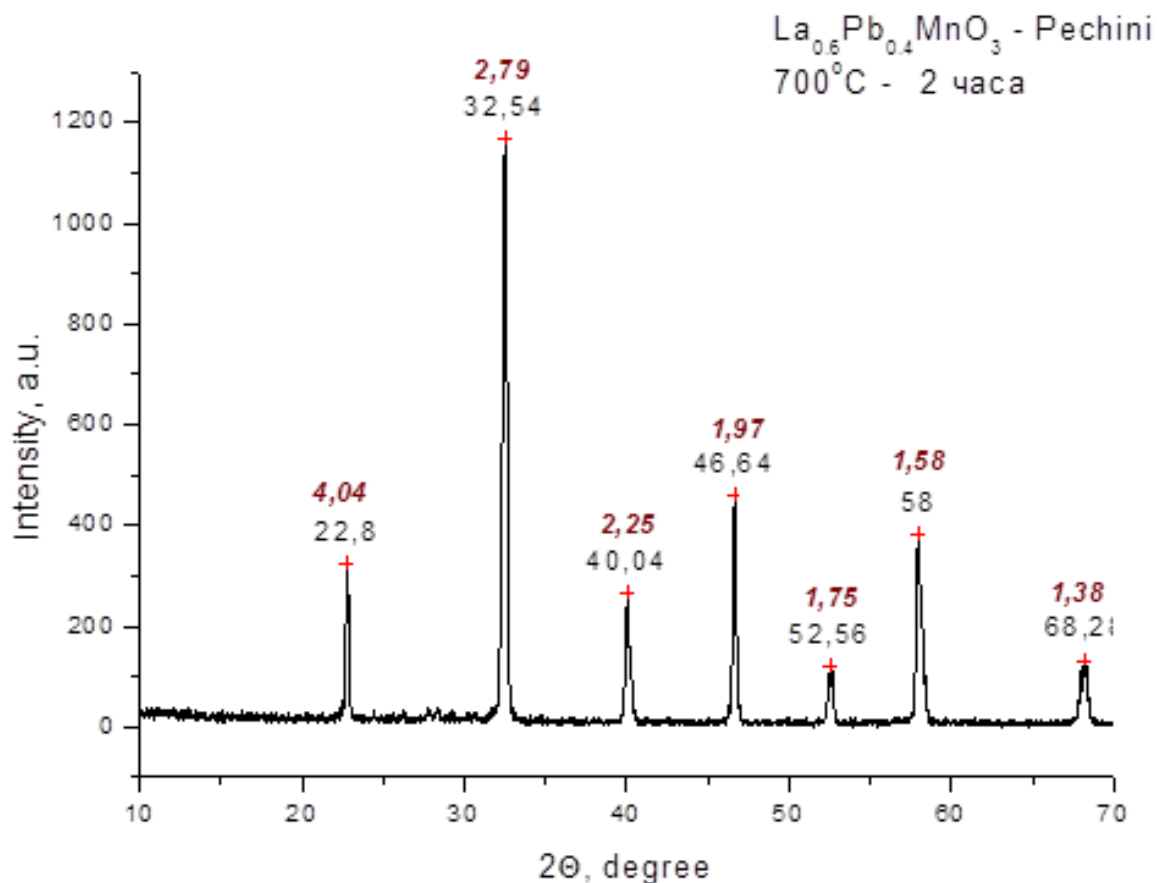
На *Фиг. 10* е представена схемата на синтез на $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ по метода Печини. Като изходни суровини се използват нитрати на съответните йони, тъй като нитратите сравнително лесно се разтварят във вода. La_2O_3 се разтваря в минимално количество концентрирана HNO_3 : H_2O =1:1. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ се разтварят в гореща вода и всички разтвори се смесват до получаване на прозрачен разтвор, който се нагрява на водна баня. Към концентрирания воден разтвор на нитратите, съдържащ всички желани йони се добавя лимонена киселина (СА), като съотношението между лимонената киселина и металните

йони е 1:1. Следва добавяне на етиленгликол (EG) в съотношение CA/EG=1/4. При изпаряване на етиленгликола се получава полимерна смола, която се суши при стайна температура около 12 часа и след това във вакуум сушилня при 120°C и 170°C до пълно изсушаване. Полимерната смола, получена по Печини метода нагрята при температура 700°C се трансформира до фаза $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$.



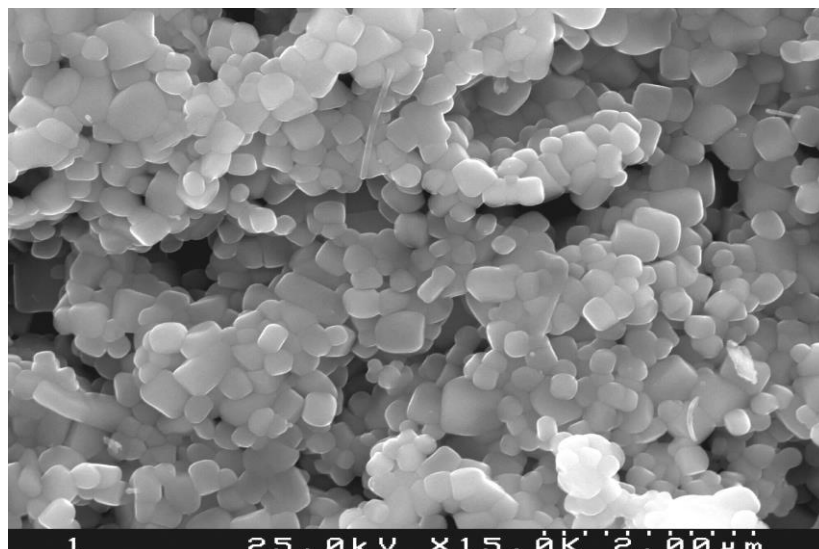
Фиг. 10. Схема на Печини метод за получаване на $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$.

При анализиране на данните от рентгенофазовия анализ се достига до заключението, че полученият продукт е монофазен и съдържа фаза $\text{La}_{0,62}\text{Pb}_{0,38}\text{MnO}_3$ (JCPDS 22-1123 на фаза $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$) (Фиг. 11). От представените рентгенограми (Фиг. 9 и 10) се вижда, че при прилагане на двата метода – твърдофазен синтез и Печини метод се получава фаза $\text{La}_{0,62}\text{Pb}_{0,38}\text{MnO}_3$ с хексагонална структура.



Фиг. 11. Рентгенограма на образец със състав $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, получен по Печини метод и изпечен при 700°C – 2 часа.

Може да се направи извода, че чрез Печини метода значително е понижена температурата на синтез до 700°C, докато чрез твърдофазния метод фазата се получава при 1000°C. Праховете, получени по Печини метод, са наноразмерни, което се потвърждава и от SEM изображението на Фиг. 12.



Фиг. 12. SEM на нанопрахове $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$, получени по Печини метод.

❖ Получаване на $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$ чрез механохимичен синтез

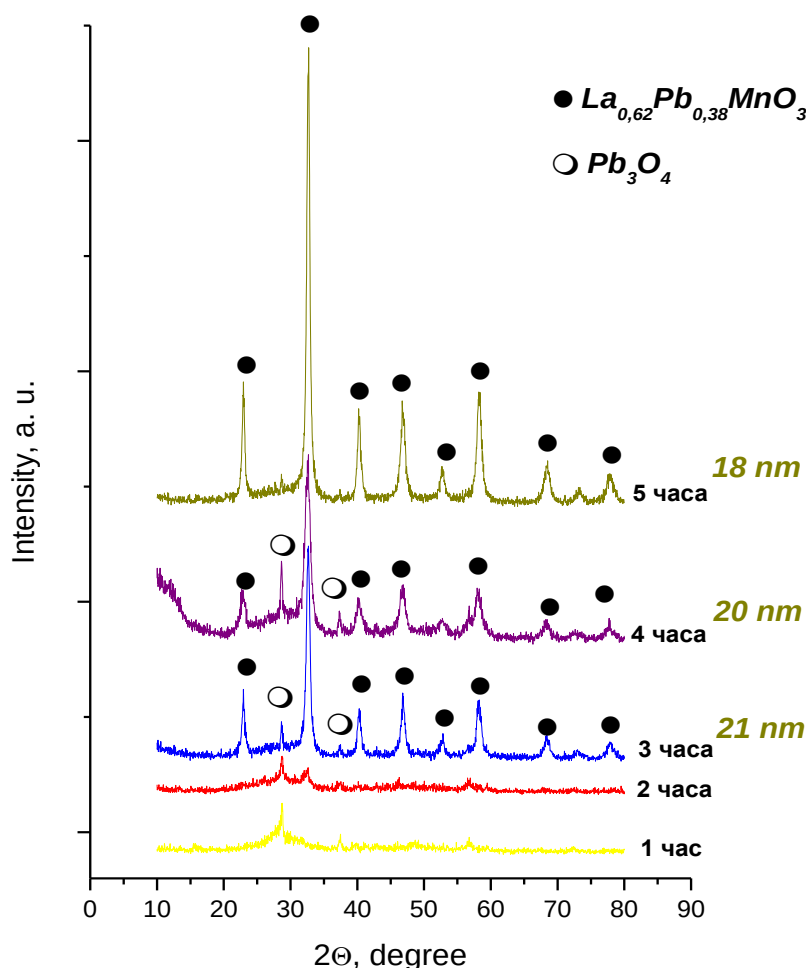
Приложеният от нас механохимичен метод се базира на взаимодействие между метални оксиди, посредством механохимично активиране с помощта на планетарна мелница с трибореактори от стомана.

Количеството на реагентите беше изчислено за получаването на 10 грама шихта. За синтеза е използван La_2O_3 , предварително накален при 500°C . За въвеждането на мангановите йони е използван MnO_2 , а за внасянето на оловните йони е използван миним Pb_3O_4 . Изчислени са стехиометричните количества на съответните оксиди за получаване на фаза $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$. Изходните компоненти La_2O_3 , MnO_2 и Pb_3O_4 се смесват и хомогенизират в ахатов хаван. Получената шихта се подлага на последователно смилане в продължение на 1 до 5 часа в планетарна мелница на високи обороти.

За процеса на смилане е използвана планетарна мелница модел *FRITSCH premium line* с 1000 rpm (об/мин). 1,93 грама от шихтата е поставена в стоманения хаван на мелницата с 20 грама стоманени мливни тела (5 мм диаметър, 40 на брой), след което пробите са подложени на механична обработка за различни периоди от време (1, 2, 3, 4 и 5 часа).

Получените образци при различна продължителност на смилане са охарактеризирани чрез рентгенова дифракция. Определен е размерът на кристалитите по формулата на Шерер. На Фиг. 13 са представени

рентгенограмите на образците, подложени на механохимична обработка с различна продължителност. Вижда се, че при смилане в продължение на 1 и 2 часа се получава аморфна фаза (Фиг. 13). Това показва, че механичното третиране е довело до пълно разрушаване на кристалните структури на изходните оксиди и получаването на аморфен материал, в който не присъстват кристални фази. При увеличаване на времето на смилане до 3 часа се наблюдава изкристализиране на фаза $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ в присъствие на минимални количества Pb_3O_4 . Размерът на кристалитите е 21 nm. При смилане в продължение на 4 часа рентгенографската картина не се променя. Отново в образеца присъства фаза $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$. Наблюдава се слабо изразено намаление на размера на кристалитите до 20 nm. При прилагане на смилане в продължение на 5 часа се получава изцяло монофазен продукт с размер на кристалитите 18 nm.

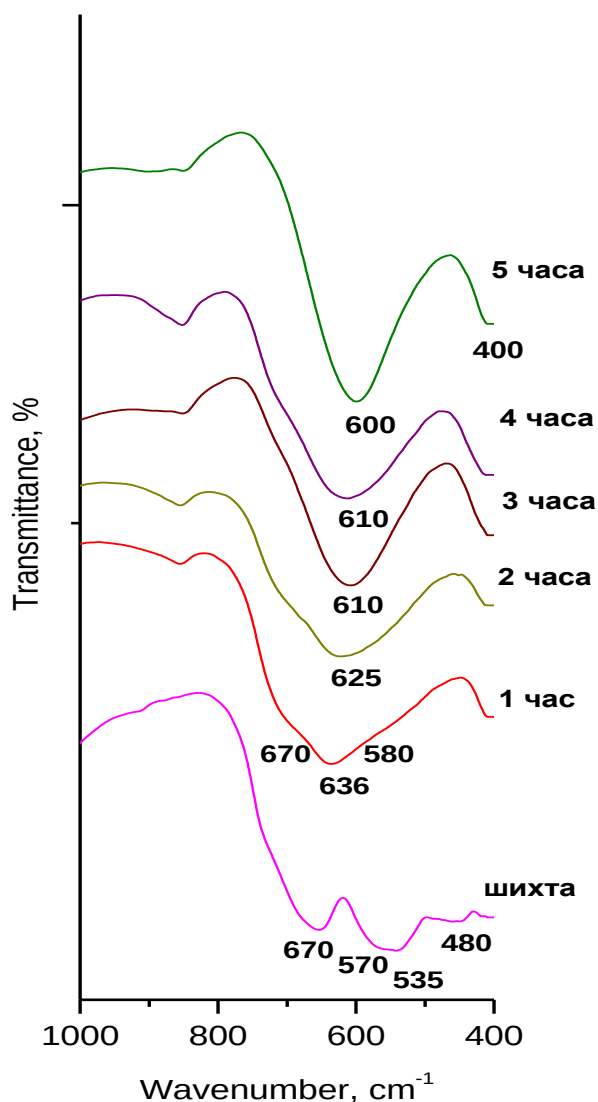


Фиг. 13. Рентгенови дифрактограми на образци, смилани в продължение на различно време при 1 000 rpm.

Беше установено, че праховете, получени след 5 часа смилане, притежават феромагнитни свойства при стайна температура, което също доказва успешния синтез на феромагнитната фаза $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$.

На *Фиг. 14* са представени резултатите от ИЧ-спектроскопията на финодисперсните прахове, получени при различна продължителност на смилане в планетарна мелница. За сравнение е представен и спектърът на изходната шихта, която е подложена впоследствие на механохимично активиране.

В спектрите ивиците около $600\text{--}610$ и 400 cm^{-1} се свързват с валентните колебания на MnO_6 – октаедрите. В спектъра на шихтата се наблюдават ивици при 670 , 570 , 535 и 480 cm^{-1} , които могат да се отнесат към колебанията на MnO_6 октаедрите, в които преобладават Mn^{3+} катиони (Mn_2O_3 - биксбит).



Фиг. 14. ИЧ-спектроскопия на шихта и прахове на феромагнитната фаза $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, смилани при 1 000 rpm в продължение на различно време.

При прилагане на механохимична обработка в продължение на 1 и 2 часа се вижда, че в спектрите доминират широки ивици, съответно около 636 и 625 cm^{-1} , с рамене около 670 и 580 cm^{-1} . Промяната на интензитета на някои от ивиците се свързва с преминаването на материала от кристално в аморфно състояние.

При прилагане на механохимична обработка в продължение на 3 часа се извършва преход от аморфно в кристално състояние, което се доказва и от рентгенофазовия анализ (*Фиг. 13*). На ИЧ-спектъра се наблюдава стесняване на ивицата, свързана с асиметричните колебания на Mn-O връзките в MnO_6 полиедрите и изместване към по-малко вълново число - 610 cm^{-1} . При 4 и 5 часа механична обработка тази тенденция се засилва и пикът става по-симетричен и се измества към 600 cm^{-1} .

Според изследванията на E. Mendelovichі при механохимична обработка на пиролозит (MnO_2) се наблюдава трансформация в Mn_2O_3 . Тази фаза при термична обработка 1100°C се превръща в Mn_3O_4 – хаусманит. По този начин се извършва частична редукция $\text{Mn}^{4+}\text{-Mn}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$. В спектрите тази трансформация се отразява с изчезване на ивиците при 400 cm^{-1} , запазване на ивицата около 600 cm^{-1} и намаляване на интензитета ѝ. Това може да се свърже с колебанията на MnO_6 групите в една нестехиометрична фаза, в която участват манганови йони с различна степен на окисление.

Според С. Roy преходът от орторомбична към ромбоедрална структура, който протича при внасяне на двувалентни йони в манганитната фазата води до силно понижаване на интензитета на ивицата при 400 cm^{-1} . Това е една косвена индикация, че в структурата участват едновременно Mn^{3+} и Mn^{4+} йони. Едновременното участие на Mn^{3+} и Mn^{4+} в $[\text{MnO}_6]$ – полиедрите е необходимо условие за проявяването на феромагнитни свойства при стайна температура.

3. Синтез на свръхпроводими нанокomпозитни материали на основата на BPSCCO-керамика с участие на лантанов манганит $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$

❖ Получаване на композитен материал от свръхпроводима керамика и магнитна добавка, получени чрез твърдофазен синтез

За получаване на композитния материал са използвани следните изходни компоненти: свръхпроводима фаза $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, получена по твърдофазен синтез и термично обработена при 830°C за 48 часа на въздух и

феромагнитната фаза $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, получена по твърдофазен синтез при 1000°C - 7 ч. на въздух.

Приготвени са композитни материали със следните състави:

Състав 1 – 97 мас. % $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и 3 мас.% $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ **(97:3)**

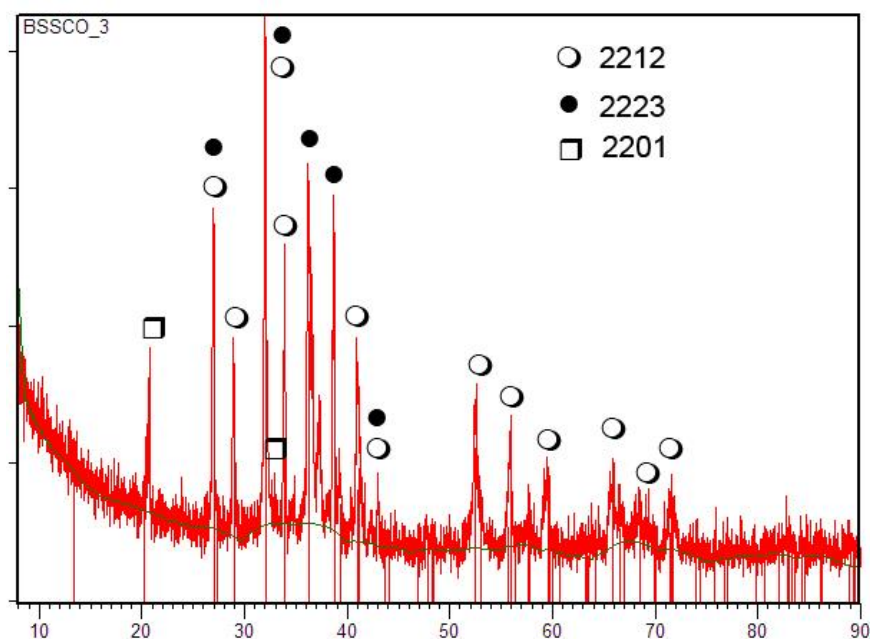
Състав 2 – 95 мас. % $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и 5 мас.% $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ **(95:5)**

Избраните изходни материали се претеглят и се хомогенизират в ахатов хапан. Получените прахове се пресоват с помощта на ръчна преса. Таблетките се подлагат на термично третиране при 840°C в продължение на 24 часа в кислородна атмосфера (Таблица 1). С помощта на рентгенова дифракция е определен фазовият състав на получените композитни материали.

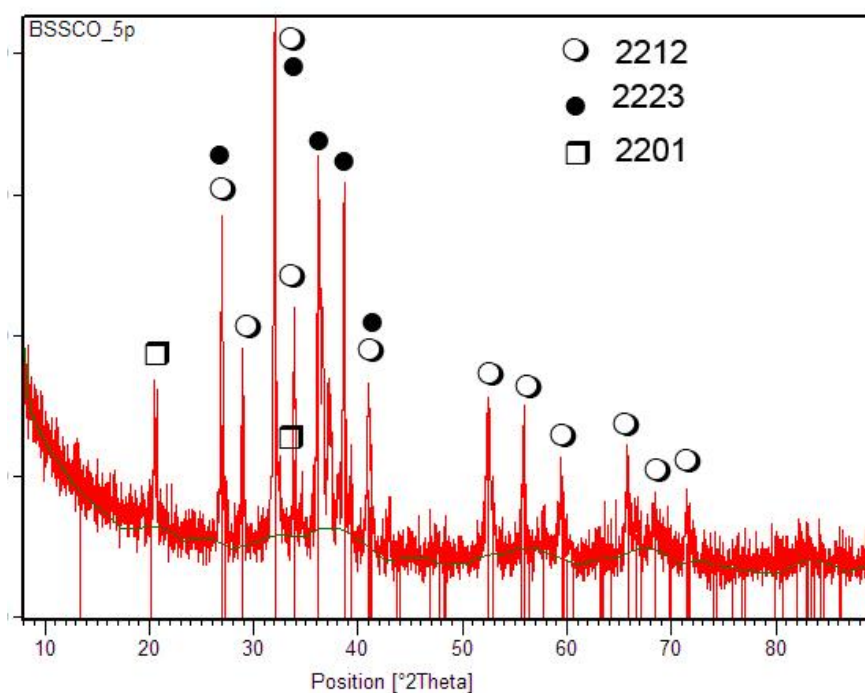
Таблица 1. Състав на свръхпроводимите/феромагнитни композити и изходните компоненти.

Образец	Състав	Т режим
Компонент А	$\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$	830°C за 48 ч. на в-х
Компонент В	$\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$	1000°C за 7 ч. на в-х
Композит 1	$97(\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10})/3(\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3)$	840°C за 24 ч. в O_2
Композит 2	$95(\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10})/5(\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3)$	840°C за 24 ч. в O_2

На Фиг. 15 и 16 са показани рентгенограмите на композити със състав 1 и 2. Вижда се, че преобладават фази 2212 и 2223 и в двата образца, с присъствие на малки количества от фаза 2201.



Фиг. 15. Рентенограма на композитния материал със състав
 $BPSCCO : La_{0,6}Pb_{0,4}MnO_3 = 97:3\%$

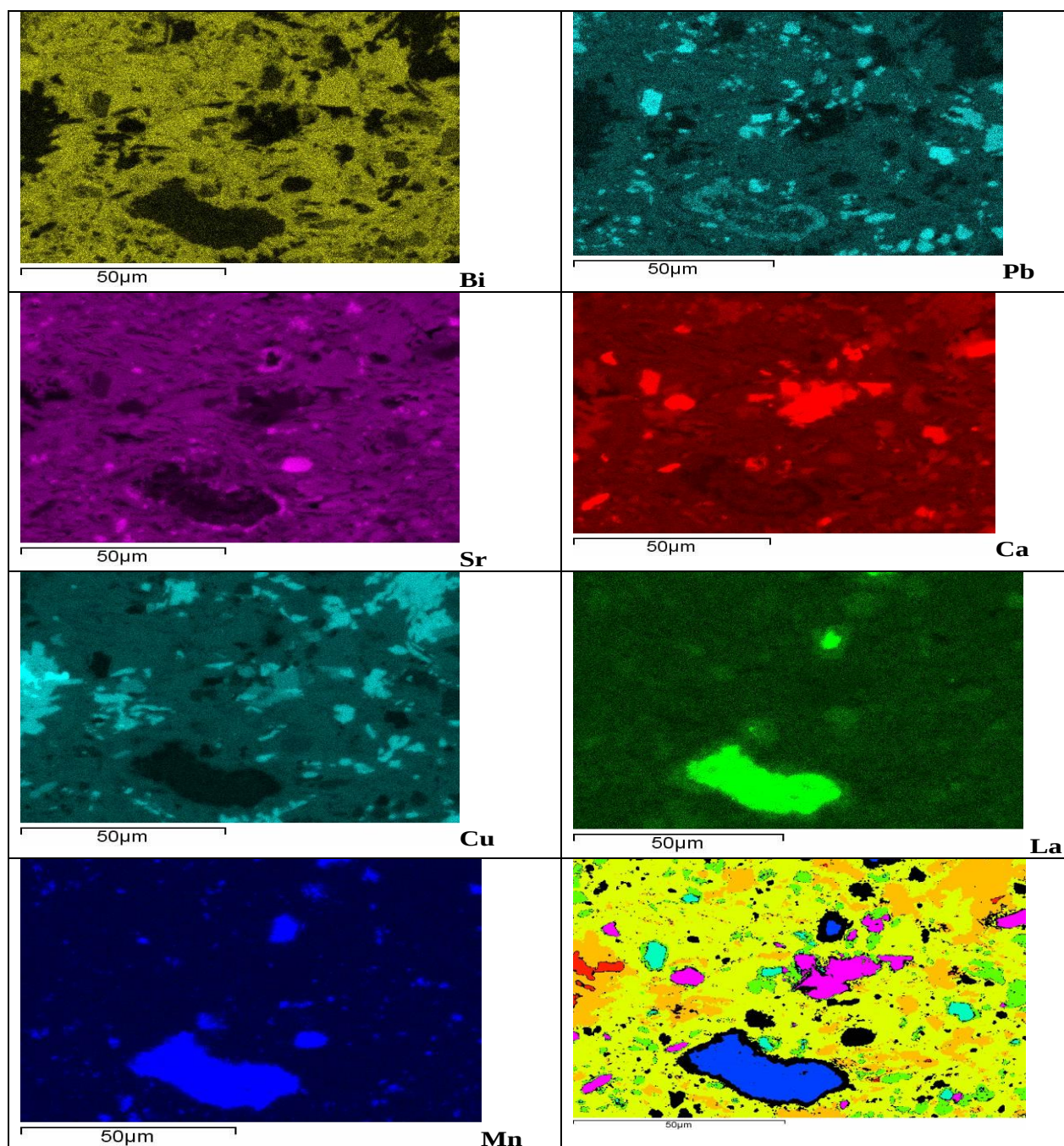


Фиг. 16. Ренгенограма на композитния материал със състав
 $BPSCCO: La_{0,6}Pb_{0,4}MnO_3 = 95:5\%$

За да се идентифицират по-точно фазовите изменения в композитните материали, бяха проведени изследвания с помощта на микросондов анализ. Беше използван сканиращ микроскоп модел NIKON Microphot - FX микроскоп, Zeiss EVO MA-15 микроскоп, Oxford Instruments INCA - Energy system, Penta FETx3

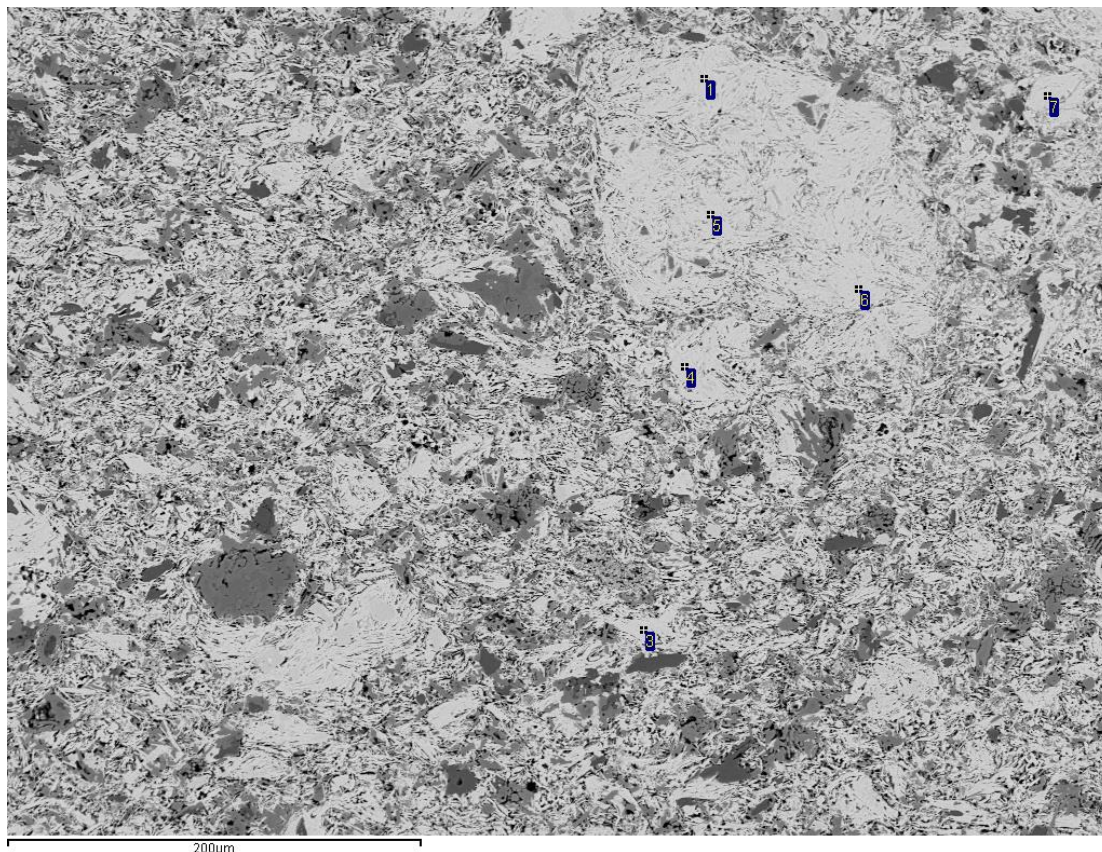
анализатор, който се намира в Tallinn University of Technology - Естония. На *Фиг. 17* е представено разпределението на елементите Bi, Pb, Sr, Ca, Cu, La и Mn в проба 1 със състав 97 мас. % BPSCCO и 3 мас.% $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$).

Беше направен локален анализ по точки и беше определено разпределението на елементите в различните участъци от обема на пробите (*Фиг. 18-24*). Основната фаза, присъстваща в образеца, е показана в *белите участъци* от снимката на *Фиг. 19*.



Фиг. 17. Разпределение на елементите в проба 1 (97/3).

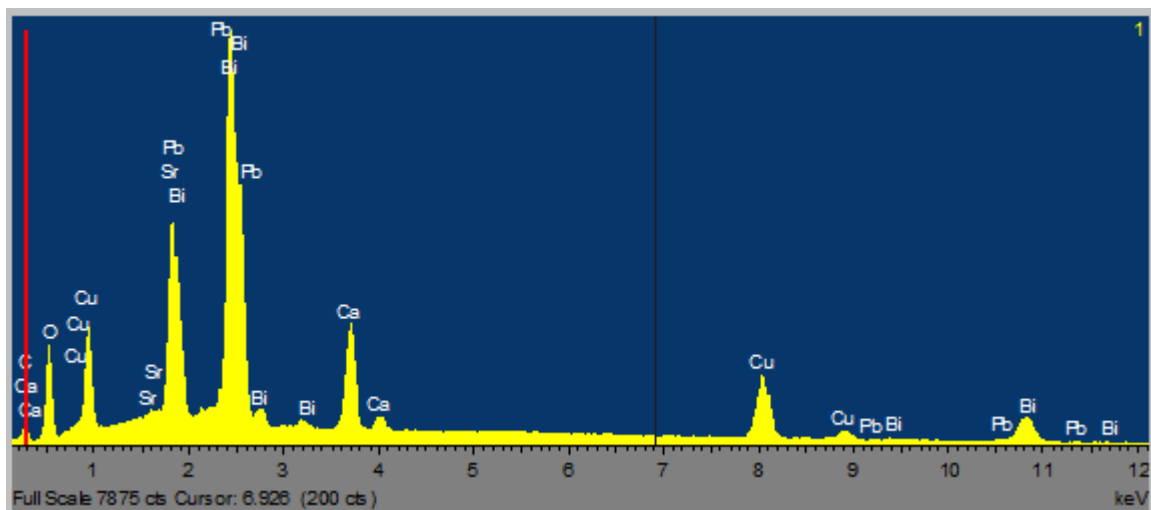
В точки 1 – 7 е определено разпределението на елементите O, Bi, Pb, Sr, Ca, Cu, La и Mn и е представено в Таблица 2 и на Фиг. 19. От усреднените стойности на атомните % на елементите, показани в таблицата, се вижда, че съотношението отговаря на фаза 2212.



Фиг. 18. СЕМ микрография на образец 1 (97/3) с локален анализ в точки 1-7 (бели участъци) представен в Таблица 2.

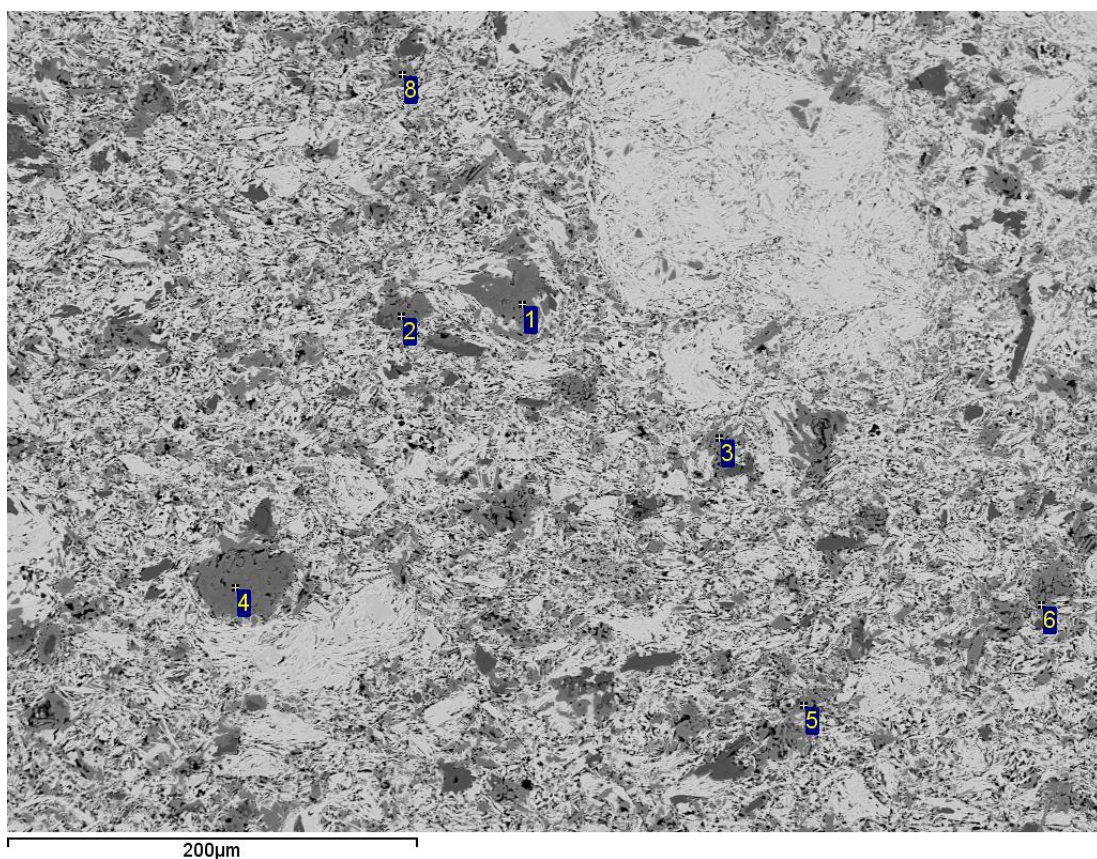
Таблица 2. Разпределение на елементите в точки 1-7 (бели участъци) представени на Фиг. 47.

Атомни %						
	O	Ca	Cu	Sr	Pb	Bi
1	57,62	8,33	11,92	9,01	0,12	13,02
3	55,95	7,41	12,56	10,8	0,19	13,09
4	54,62	7,19	13,08	11,33	0,24	13,54
5	56,42	8,1	12,34	9,6	0,17	13,37
6	56,08	8,05	12,39	9,91	0,17	13,39
7	57,39	7,43	11,94	10,31	0,45	12,48
Средно	56,35	7,75	12,37	10,16	0,22	13,15



Фиг. 19. Средно разпределение на елементите (виж Таблица 13).

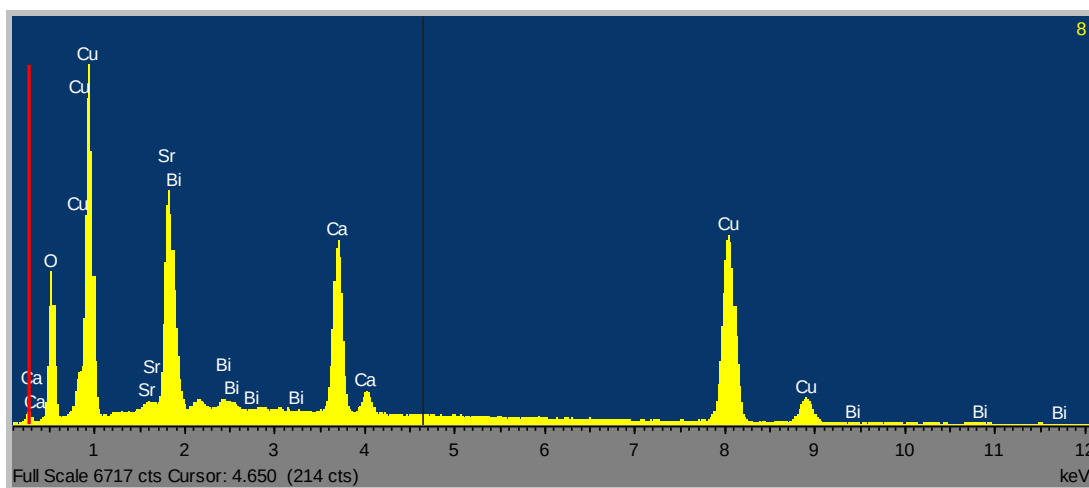
Разпределението на елементите в сивите участъци, които са равномерно разположени в обема от СЕМ-микрографията е представено на микрографската снимка на Фиг. 20. Локалният анализ е проведен в 8 точки (Таблица 3 и Фиг. 21). Средното разпределение на елементите отговаря на фаза $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_2\text{O}_3$.



Фиг. 20. СЕМ микрография на образец 1 (97/3) с локален анализ в точки 1-8 (сиви участъци) представен в Таблица 3.

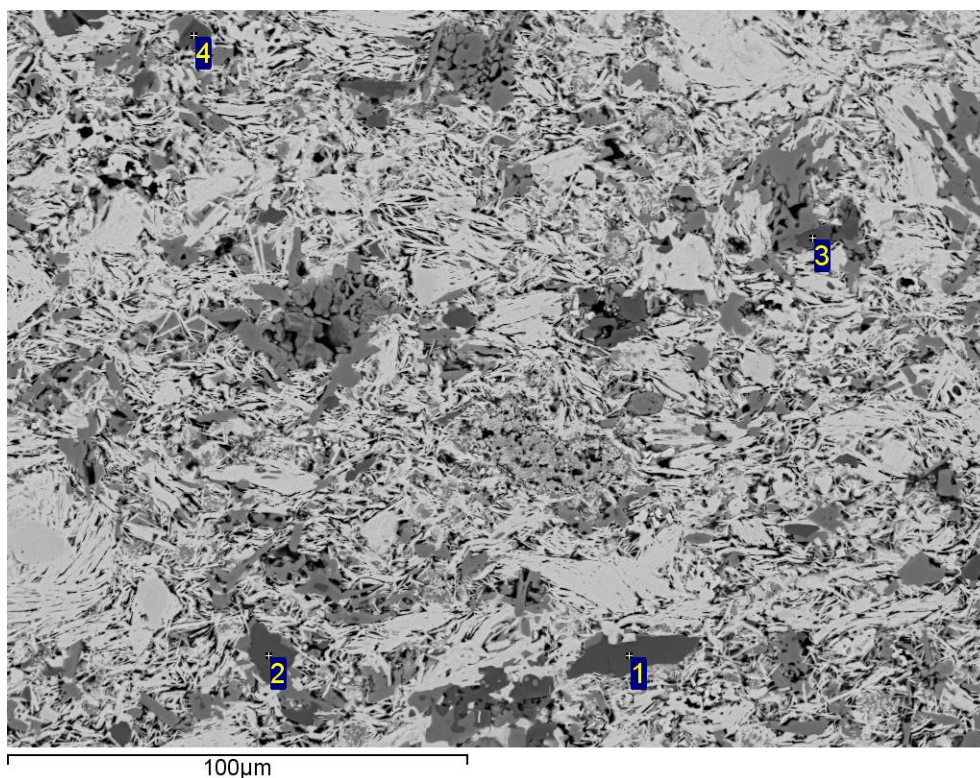
Таблица 3. Разпределение на елементите в точки 1-8 в областите, оцветени в сиво на снимката от Фиг. 20.

Атомни %						
	O	Ca	Cu	Sr	Pb	Bi
1	54,34	11,13	28,09	6,11	0	0,34
2	54,15	18,11	24,84	2,1	0,24	0,56
3	54,32	7,65	27,89	9,81	-0,01	0,35
4	54,63	18,29	24,72	1,59	0,18	0,59
5	54,91	14,56	26,11	3,86	0,16	0,4
6	54,08	9,59	28,27	7,62	0	0,44
8	54,43	8,76	27,87	8,61	0	0,33
Средно	54,41	12,58	26,83	5,67	0,08	0,43



Фиг. 21. Средно разпределение на елементите (виж Таблица 3).

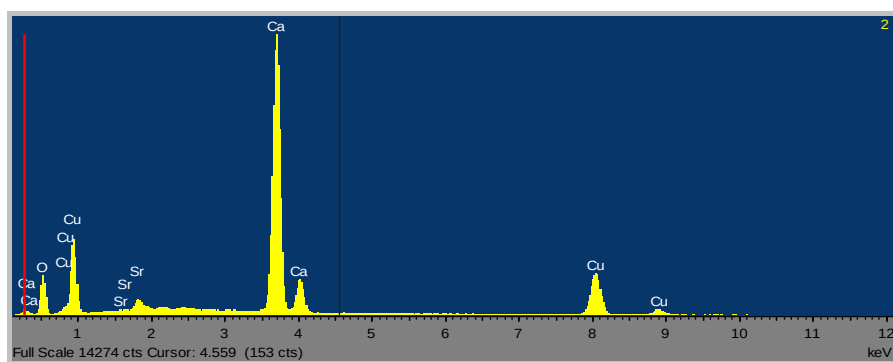
Разпределението на елементите в *тъмно сивите* участъци от СЕМ-микрографията на Фиг. 22 е представено в Таблица 4 и на Фиг. 23. Проведен е локален анализ в 4 точки. Средното разпределение на елементите отговаря на фаза Ca_2CuO_3 (Таблица 4).



Фиг. 22. СЕМ микрография на образец 1 (97/3) с локален анализ в точки 1-4 (тъмно сиви участъци) представен в Таблица 4.

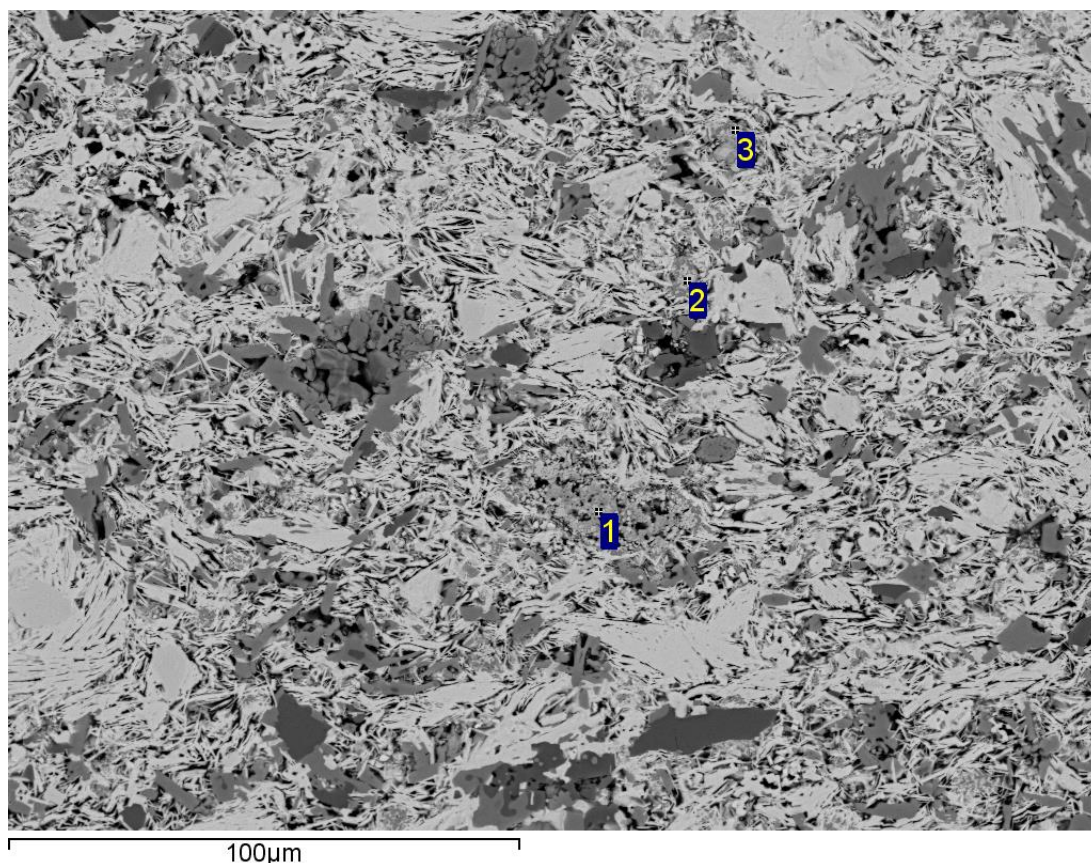
Таблица 4. Разпределение на елементите в точки 1-4 в областите оцветени в тъмно сиво на снимката от Фиг. 22.

Атомни %						
	O	Ca	Cu	Sr	Pb	Bi
1	53,57	30,17	15,22	0,87	0,03	0,14
2	53,65	30,27	15,03	0,86	0,04	0,15
3	53,99	29,2	15,21	1,41	-0,02	0,21
4	54,17	29,42	14,86	1,43	-0,01	0,12
Средно	53,84	29,76	15,08	1,14	0,01	0,15



Фиг. 23. Средно разпределение на елементите (виж Таблица 4).

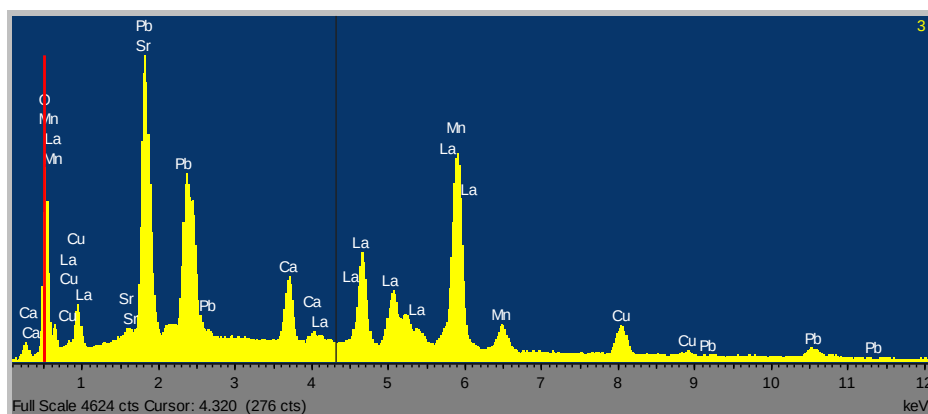
Фаза LaMnO_3 е разпределена в малки зони, разположени в различни участъци от обема на образеца (Фиг. 24). Локалният химичен анализ е проведен в 3 точки и е представен в Таблица 5 и Фиг. 25. В резултат на продължителната термична обработка е протекла химична реакция, при която изходната фаза $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$ се трансформира в твърд разтвор, в който част от La е заместен с Sr и Ca, а част от Mn е заместена с Cu - $\text{La}_{(1-x-y)}\text{Pb}_x(\text{Sr},\text{Ca})_y\text{Mn}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_3$.



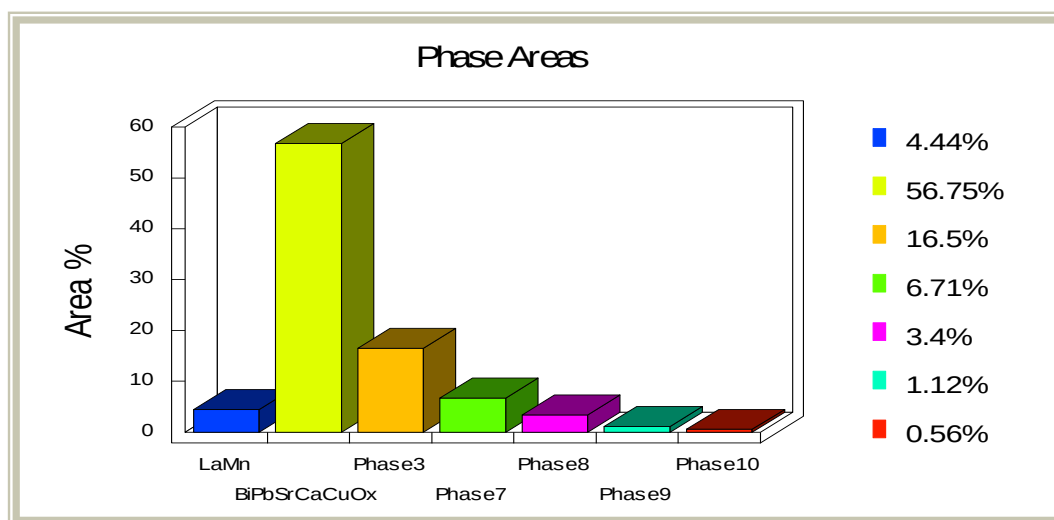
Фиг. 24. СЕМ микрография на образец 1 (97/3) с локален анализ в точки 1-3 (светло сиви участъци), представен в Таблица 5.

Таблица 5. Разпределение на елементите в точки 1-3 в областите оцветени в светло сиво на снимката от Фиг. 24.

Атомни %								
	O	Ca	Mn	Cu	Sr	La	Pb	Bi
1	61,19	3,04	19,59	2,57	1,34	9,14	2,73	0,4
2	67,6	0,93	16,5	1,17	1	6,72	5,97	0,11
3	59,02	3,42	15,08	4,32	9,39	4,41	3,68	0,68
Средно	62,6	2,46	17,06	2,69	3,91	6,76	4,13	0,4



Фиг. 25. Средно разпределение на елементите на образец 1 (97/3)(Таблица 5)



Фиг. 26. Разпределение на фазите в проба 1 (97/3).

$\text{LaMn} - \text{La}_{(1-x-y)}\text{Pb}_x(\text{Sr}, \text{Ca})_y\text{Mn}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_3 - 4,44\%$,

$\text{BiPbSrCaCuO}_x - \text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x - 56,75\%$

Phase 3 - $\text{BiSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_6\text{O}_x$ (16,5%),

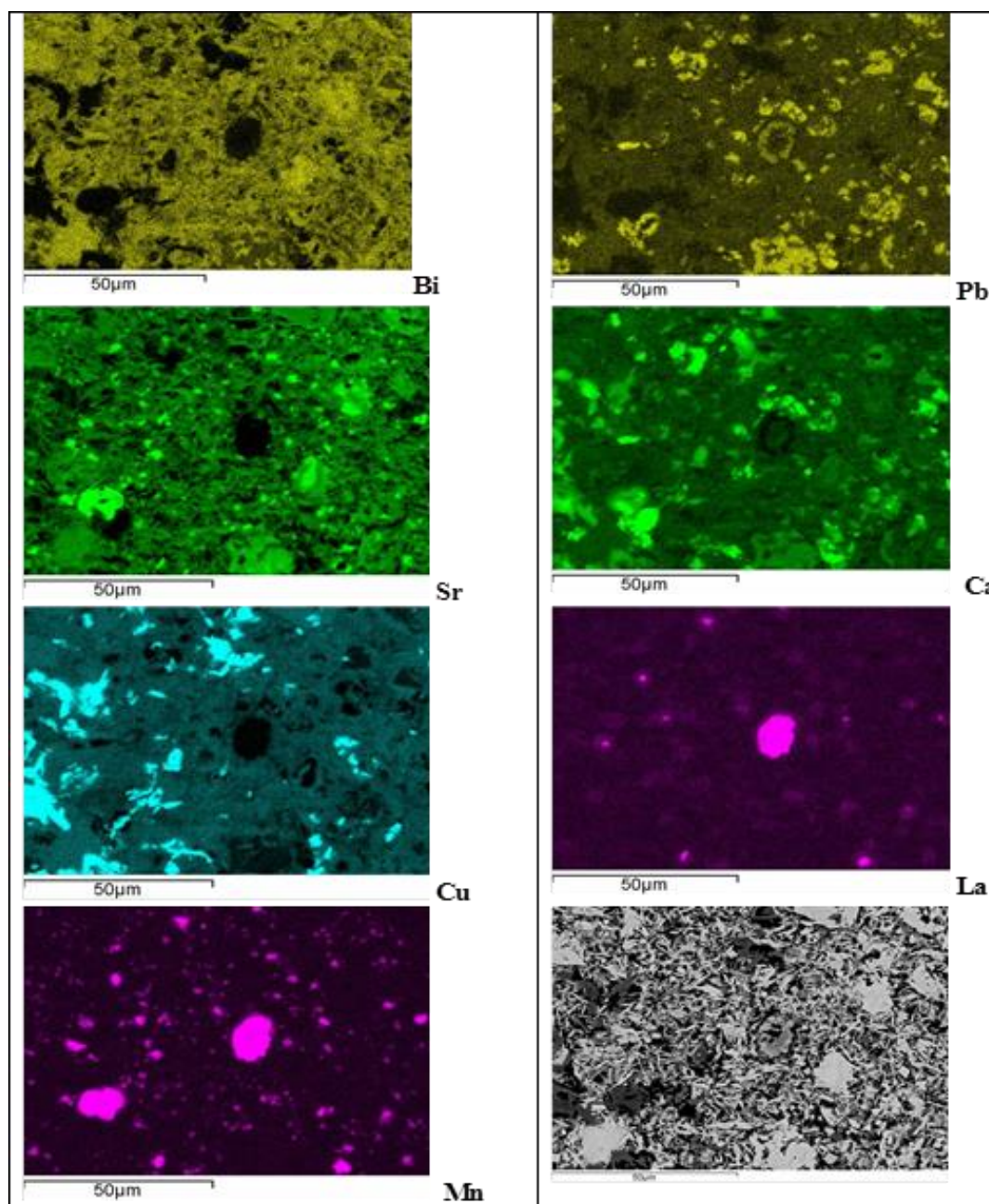
Phase 7 - $\text{BiPbSrCaCuO} - \text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_x - 6,71\%$

Phase 8 – $\text{CaSrCuO} - \text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3 - 3,4\%$;

Phase 9 – $\text{PbSrCaCuO} - \text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_4 - 1,12\%$;

Phase 10 – $\text{CuO} - 0,56\%$.

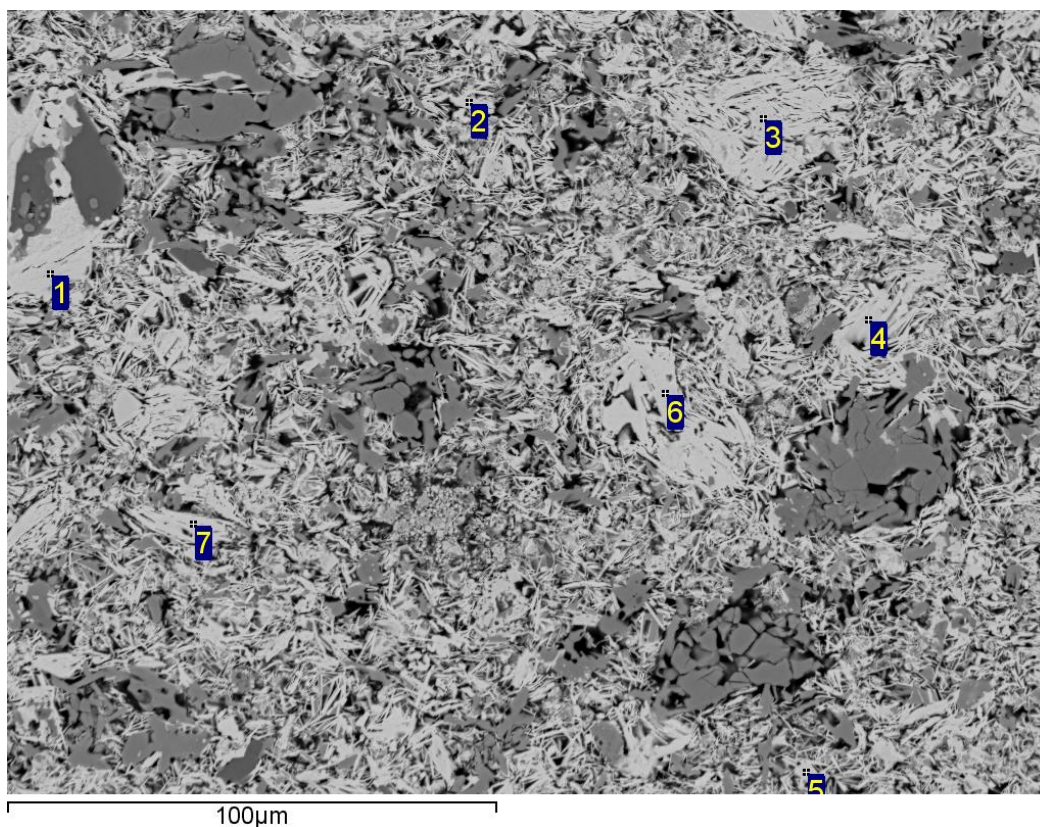
Основната фаза $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ заема 56,75% от обема (Фиг. 26). Открива се и друга фаза с подобен състав: $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x - 16,5\%$. Наблюдава се и присъствие на твърд разтвор със състав $\text{La}_{(1-x-y)}\text{Pb}_x(\text{Sr}, \text{Ca})_y\text{Mn}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_3 - 4,44\%$. В тази проба се откриват и допълнителни фази: $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$, $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_4$ и CuO . На Фиг. 27 е представено разпределението на елементите Bi, Pb, Sr, Ca, Cu, La и Mn в проба 2 (95/5).



Фиг. 27. Разпределение на елементите в проба 2 (95/5)

Резултатите от локалния анализ по точки в различните участъци от обема на пробите са представени на *Фиг. 28-35*. Основната фаза, присъстваща в образеца, е показана в *белите участъци* от снимката (*Фиг. 28*).

В точки 1–7 е определено разпределението на елементите O, Bi, Pb, Sr, Ca, Cu, La и Mn и е представено в *Таблица 6* и на *Фиг. 29*.

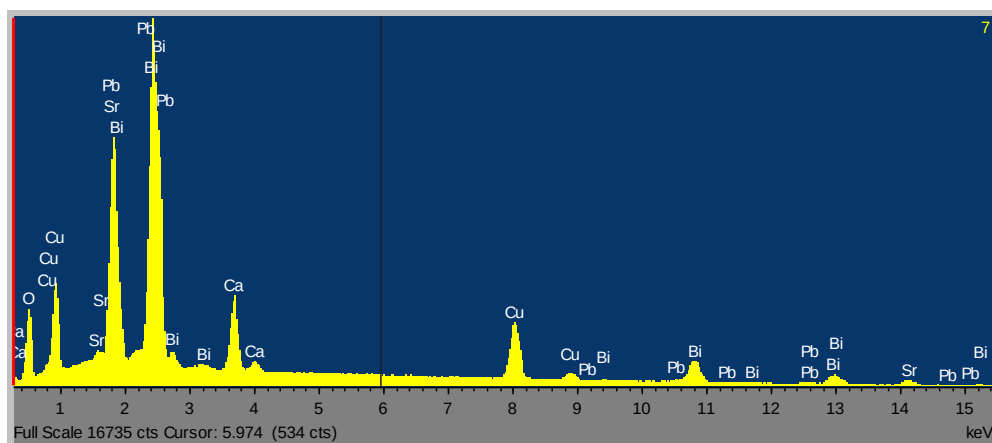


Фиг. 28. СЕМ микрография на образец 2 (95/5) с локален анализ в точки 1-7 (бели участъци) представен в Таблица 6.

Таблица 6. Разпределение на елементите в точки 1-7 в областите в бяло на снимката от Фиг. 28.

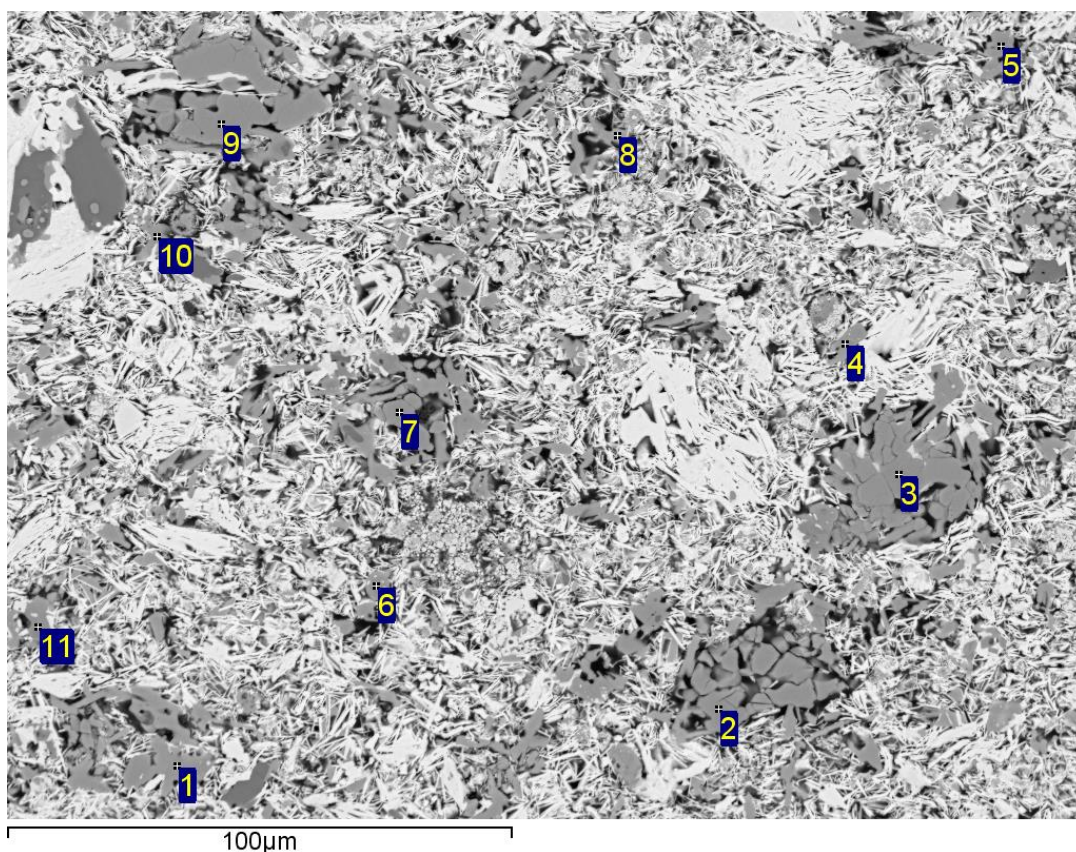
Атомни %						
	O	Ca	Cu	Sr	Pb	Bi
1	56,43	7,83	12,75	10,47	0,11	12,41
2	55,02	6,95	12,99	11,48	0,04	13,52
3	57,53	7,84	11,93	9,79	0,04	12,96
4	57,6	6,16	12,04	11,26	0,01	12,95
5	55,69	7,41	12,57	10,99	0,01	13,35
6	56,25	7,49	12,04	10,84	0,4	12,98
7	56,13	6,95	12,22	11,13	0,04	13,6
Средно	56,38	7,23	12,36	10,85	0,06	13,11

От усреднените стойности на атомните % на елементите, показани в таблицата, се вижда, че съотношението на елементите отговаря на фаза Bi:Sr:Ca:Cu = 2212, в която обаче, за разлика от образец 1 (97/3) липсва Pb.



Фиг. 29. Средно разпределение на елементите на образец 2 (95/5)
(виж Таблица 6).

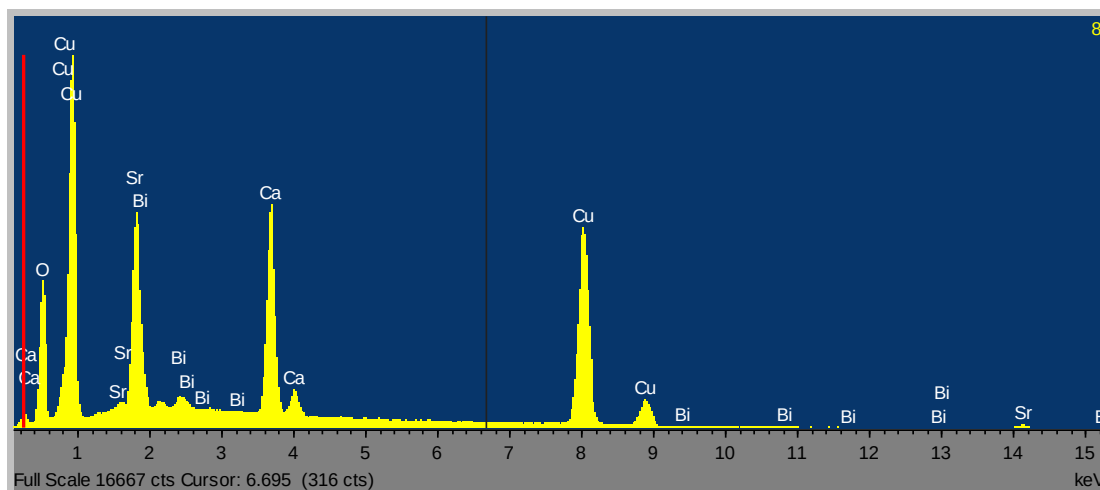
Разпределението на елементите в сивите участъци от СЕМ-микрографията е представено на Фиг. 30. Локалният анализ е проведен в 11 точки (Таблица 7 и Фиг. 31). Средното разпределение на елементите отговаря на фазите: $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_2\text{O}_3$ - в точки 1, 4, 5, 8, 10, 11 + CuO – в точки 2, 3, 7, 9.



Фиг. 30. СЕМ микрография на образец 2 (95/5) с локален анализ в точки 1-11
(сиви участъци) представен в Таблица 8.

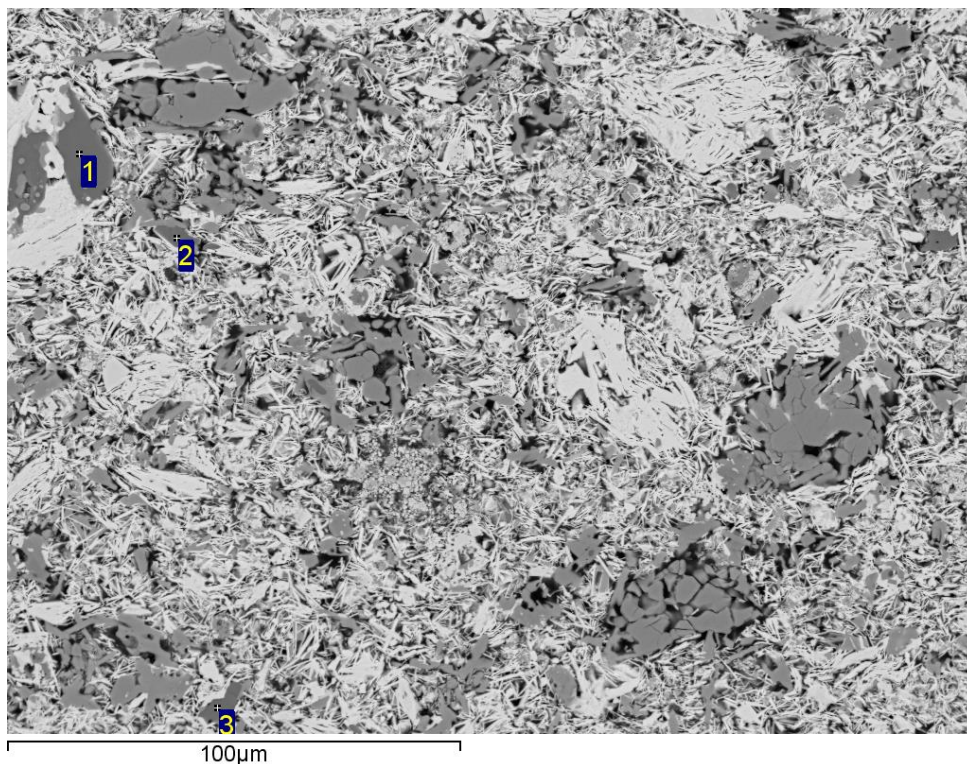
Таблица 7. Разпределение на елементите в точки 1-11
в областите оцветени в сиво на снимката от Фиг. 30.

Атомни %								
	O	Ca	Mn	Cu	Sr	La	Pb	Bi
1	54,66	7,84	0,14	27,31	9,41	0,1	0,04	0,58
2	49,85	0,08	0	50,05	0	0,03	0,02	0,01
3	51,23	0,04	0,04	48,65	0,12	-0,01	0,03	0,05
4	54,62	10,74	0,07	27,48	6,44	0,08	0,01	0,58
5	54,43	11,96	0,08	27,94	5,21	0,04	0,01	0,36
6	55,34	11,91	0,08	26,67	5,29	0,09	0,24	0,39
7	52,13	0,08	0,06	47,7	0,06	0,03	0,04	0,04
8	55,69	9,87	0,02	26,65	7,37	0,02	0,02	0,39
9	52,39	0,1	-0,02	47,39	0,13	0	0,01	0,04
10	54,56	9,61	0,17	27,28	7,52	0,15	0,04	0,74
11	55,39	16,21	0,04	24,73	3,03	0	0,15	0,45
Средно	53,66	7,13	0,06	34,71	4,05	0,04	0,02	0,33



Фиг. 31. Средно разпределение на елементите на образец 2 (95/5)
(виж Таблица 7)

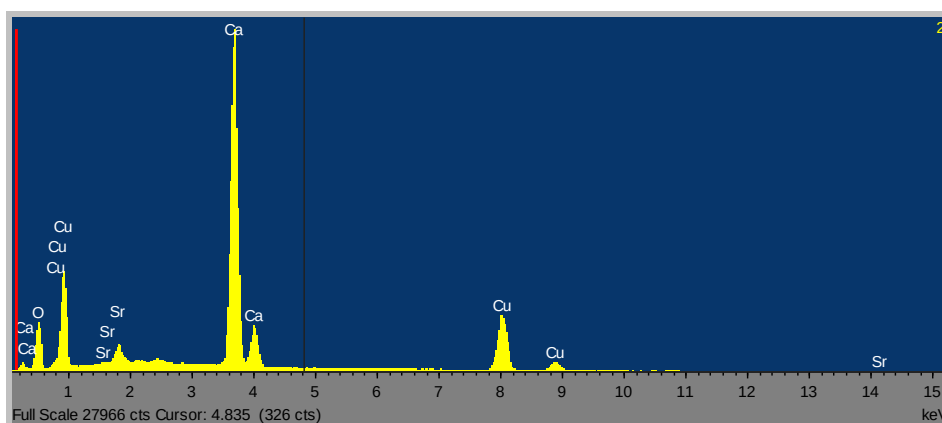
Разпределението на елементите в *тъмно сивите* участъци от СЕМ-микрографията на Фиг. 32 е представено в Таблица 8 и на Фиг. 33. Проведен е локален анализ в 3 точки. Средното разпределение на елементите отговаря на фаза Ca_2CuO_3 (Таблица 8).



Фиг. 32. СЕМ микрография на образец 2 (95/5) с локален анализ в точки 1-3 (тъмно сиви участъци) представен в Таблица 8.

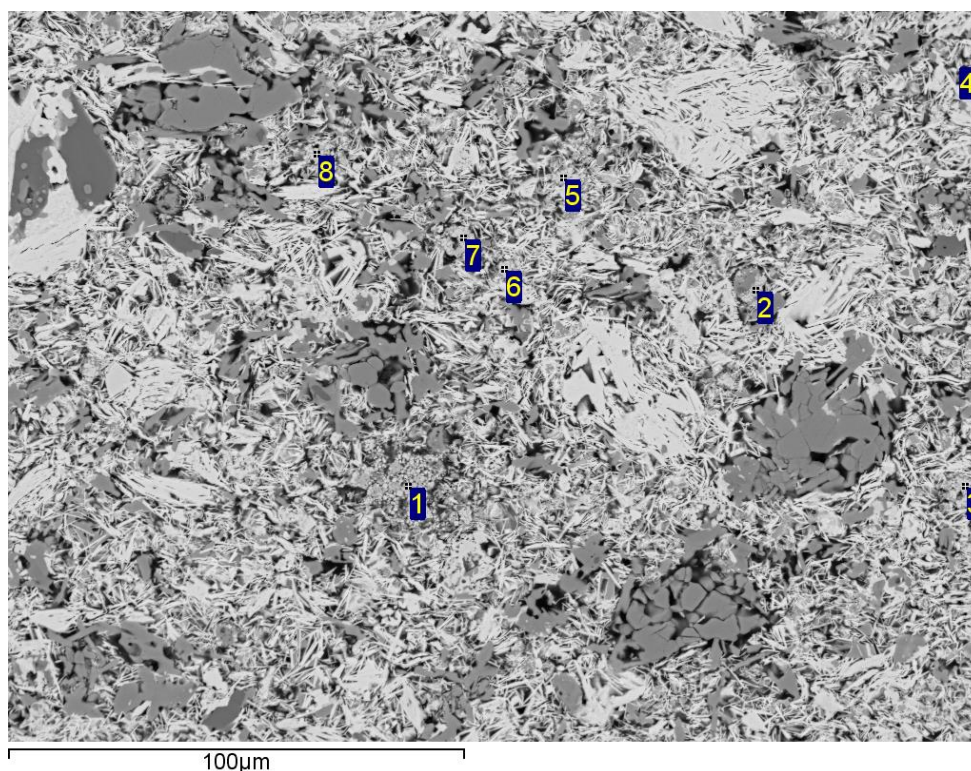
Таблица 8. Разпределение на елементите в точки 1-3 в областите оцветени в тъмно сиво на снимката от Фиг. 32.

Атомни %								
	O	Ca	Mn	Cu	Sr	La	Pb	Bi
1	54,59	29,13	0,02	14,79	1,34	0	0,01	0,14
2	54,39	29,06	0,03	15,11	1,2	0,01	0,01	0,22
3	53,89	29,31	0	15,2	1,38	0,01	0,02	0,23
Средно	54,29	29,17	0,02	15,03	1,31	0,01	0,02	0,2



Фиг. 33. Средно разпределение на елементите на образец 2 (95/5) (Таблица 8).

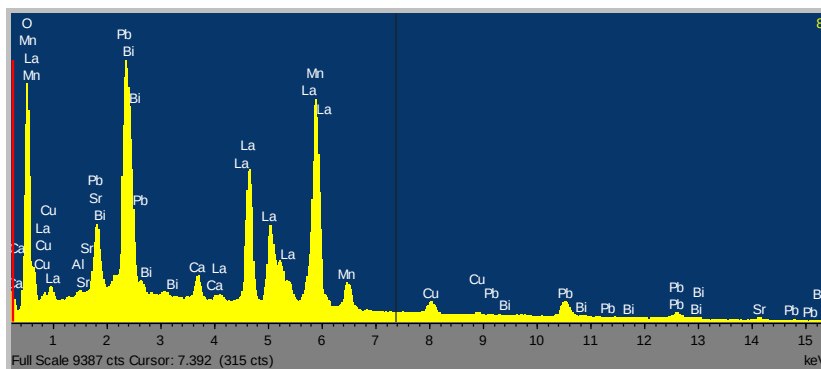
Фаза $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$ е разпределена в малки зони, разположени в различни участъци от обема на образеца (Фиг. 34). Локалния химичен анализ е проведен в 8 точки и е представен в Таблица 9 и Фиг. 35.



Фиг. 34. СЕМ микрография на образец 2 (95/5) с локален анализ в точки 1-8 (светло сиви участъци) представен в Таблица 9.

Таблица 9. Разпределение на елементите в точки 1-8 в областите оцветени в светло сиво на снимката от Фиг. 34.

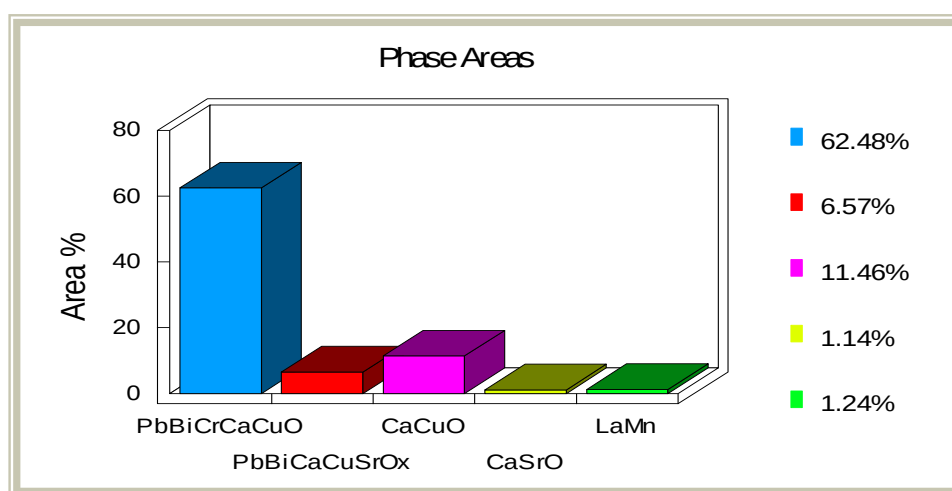
Атомни%								
	O	Ca	Mn	Cu	Sr	La	Pb	Bi
1	65,16	4,13	16,7	1,78	3,2	7	1,75	0,27
2	65,06	3,35	13,57	2,92	6,92	4,34	3,6	0,24
3	53,34	2,31	23,63	2,17	2,09	10,09	5,96	0,41
4	59,29	2,38	19,06	2,02	3,94	7,52	5,2	0,59
5	63,98	1,01	19	1,13	0,82	7,53	6,3	0,23
6	66,99	1,25	16,34	1,47	1,91	6,61	5,24	0,2
7	65,07	3,8	16,69	2,26	2,29	6,85	2,68	0,36
8	66,42	1,33	16,47	1,84	2,05	6,64	4,95	0,3
Средно	63,16	2,45	17,68	1,95	2,9	7,07	4,46	0,33



Фиг. 35. Средно разпределение на елементите на образец 2 (95/5) (Таблица 9).

В резултат на продължителната термична обработка е протекла химична реакция, при която изходната фаза $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$ се трансформира в твърд разтвор, в който част от La е заместен с Sr и Ca, а част от Mn е заместена с Cu - $\text{La}_{(1-x-y)}\text{Pb}_x(\text{Sr},\text{Ca})_y\text{Mn}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_3$.

С помощта на EDS е определено процентното съдържание на отделните фази в композитния материал със състав 2 (95/5). Основната фаза $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ (2212) заема 62,48 % от общата фракция (Фиг. 36). Определено е съдържанието на фаза $\text{Bi}_{1.2}\text{Pb}_{0.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_1\text{O}_x$ - 6,57%. В резултат на продължителното термично третиране са получени фази $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_2\text{O}_3$ - 11,46 %; и фаза $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ - 1,14 %. В тази проба се открива и фаза LaMnO_3 - 1,24%, която според данните от Фиг. 63 и Таблица 20 отговаря на твърд разтвор, в който част от La е заместен с Sr и Ca, а част от Mn е заместена с Cu - $\text{La}_{(1-x-y)}\text{Pb}_x(\text{Sr},\text{Ca})_y\text{Mn}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_3$.



Фиг.36. Процентно разпределение на фазите в проба 2 (95/5).

PbBiSrCaCuO_x – $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ (2212) - 62,48%;

PbBiCaCuSrO_x - $\text{Bi}_{1.2}\text{Pb}_{0.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_1\text{O}_x$ - 6,57 %;

CaCuO – $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_2\text{O}_3$ - 11,46 %;
 CaSrO - $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ - 1,14%;
 LaMn - $\text{La}_{(1-x-y)}\text{Pb}_x(\text{Sr,Ca})_y\text{Mn}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_3$ - 1,24%.

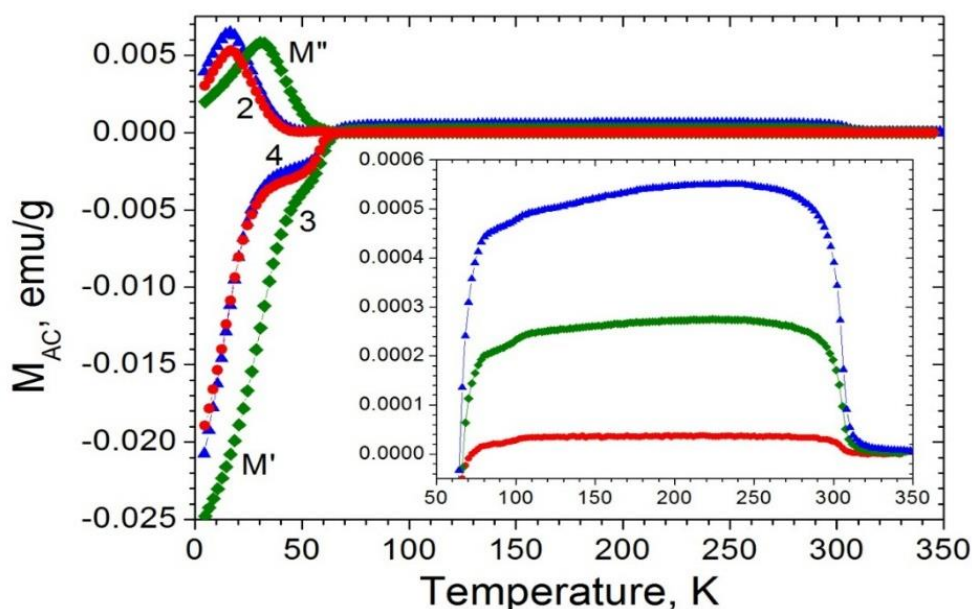
Физични измервания

Системата, която е използвана за измерване на физичните свойства на получените композитни материали, е PPMS (Physical Properties Measurement System – Quantum Design). Температурите на свръхпроводимия преход (T_c) и температурите на Кюри ($T_{\text{Кюри}}$, K) на композитите са представени в Таблица 10. От Фиг. 37 са определени температурите на прехода в свръхпроводимо състояние (T_c) и от феромагнитно в парамагнитно състояние ($T_{\text{Кюри}}$).

Таблица 10. Температури на преход в композитните материали.

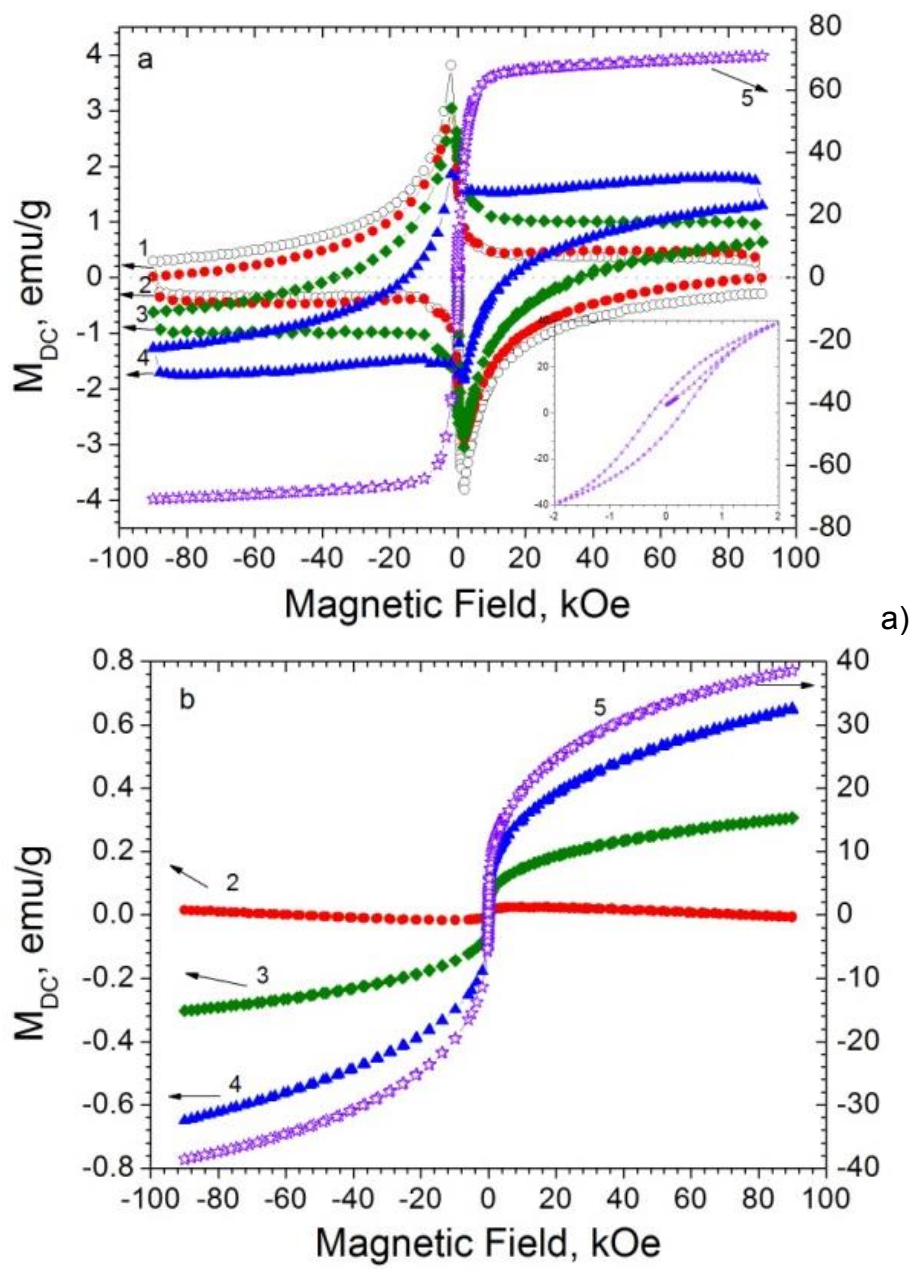
Композити	T_c , K	$T_{\text{Кюри}}$, K
99 BPSCCO/1 LPMO	72	330
97 BPSCCO/3 LPMO	67	340
95 BPSCCO/5 LPMO	65	350

Вижда се, че с увеличаване количеството на добавката от лантанов манганит в композитите T_c намалява от 72 до 65 K, а съответно $T_{\text{Кюри}}$ нараства от 330 до 350 K.



Фиг. 38. АС магнитни измервания на композитите BPSCCO/LPMO, представени с червени кръгове – 2 (99/1); зелени ромбове – 3 (97/3) и сини триъгълници – 4 (95/5).

На *Фиг. 38* са представени хистерезисните криви на композитните материали със състави - BPSCCO/LPMO – 99/1; 97/3 и 95/5 и на изходните материали BPSCCO и LPMO. Тъй като хистерезисните криви на BPSCCO и LPMO са показателни за типичните свръхпроводими и феромагнитни материали съответно, вижда се, че хистерезисните криви на композитните материали представляват комбинация от двете типични зависимости. Доказано е влиянието на феромагнитната добавка върху хода на хистерезисните криви на свръхпроводимите композити при 4 К.



Фиг. 38. Хистерезисни криви при 4 К а) и при 300 К б) за композити BPSCCO/LPMO представени с червени точки – 2 (99/1); зелени ромбове – 3 (97/3); сини триъгълници - 4 (95/5) и чистите материали представени със сиви кръгчета – 1 (BPSCCO) и лилави звезди - 5 (LPMO).

Хистерезисната крива на BPSCCO при 4 K на *Фиг. 38 а* (сиви кръгчета) показва типично свръхпроводимо поведение – до 90 kOe във всичките 4 квадранта не пресича оста Х. С увеличаване съдържанието на фероматнитната фаза в композита хистерезисната крива се доближава до типичната хистерезисна крива за магнитно мек феромагнитен материал. При 300 K чистият лантанов манганит, както и всички композитни материали показват типично феромагнитно поведение на магнитно меки материали (*Фиг. 38 б*).

❖ **Получаване на композитен материал от свръхпроводима керамика и магнитна добавка, получени по Печини метод**

За получаване на композитния материал са използвани следните изходни образци:

- свръхпроводимата фаза $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, получена по Печини метод и термично обработена при $820^\circ\text{C} - 30 \text{ h}$
- феромагнитната фаза $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, получена по Печини метод при температурен режим $700^\circ\text{C} - 2 \text{ h}$.

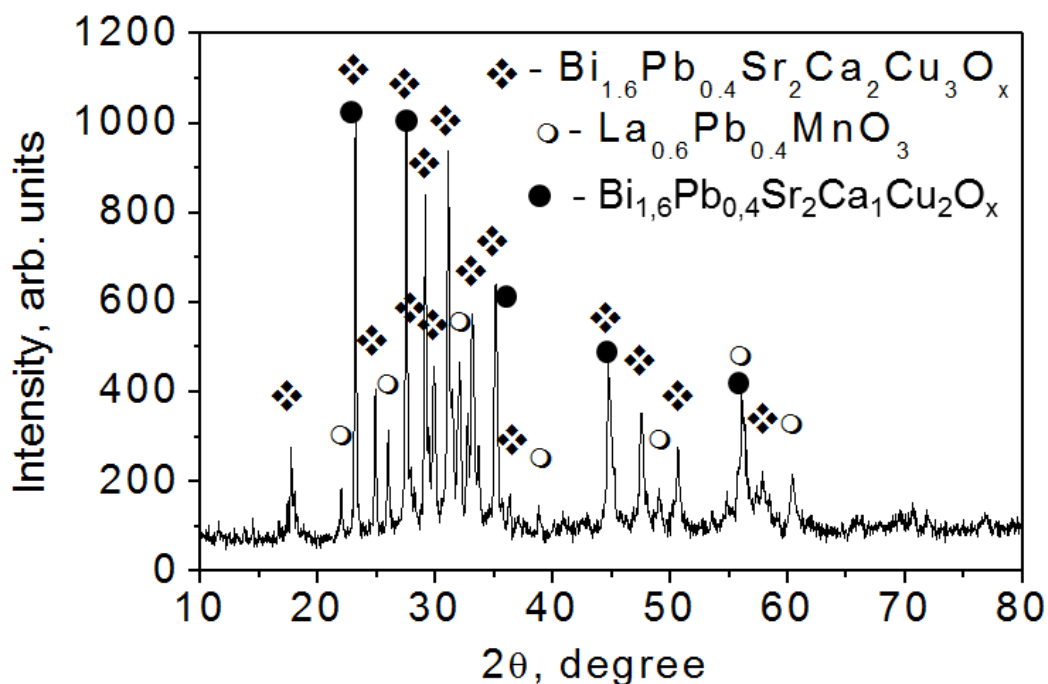
Избраните фази се претеглят в съотношение $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$: $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3=(90:10)\%$, стриват се и се хомогенизират в ахатов хапан. Получения прах се таблетира с помощта на ръчна преса. Таблетките се подлагат на термично третиране при 840°C в продължение на 60 часа и 100 часа. Композитният материал от финодисперсен прах на свръхпроводимата фаза $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ съчетава две различни свойства, характерни за съставлящите го компоненти – свръхпроводимост при T_c и феромагнитни свойства при стайна температура.

Получени са композитни материали с един и същ състав **$\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x:\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3=90:10\%$** , които се различават по температурния режим на допълнителна термична обработка:

1 проба - $840^\circ\text{C} - 60 \text{ часа}$ във въздух;

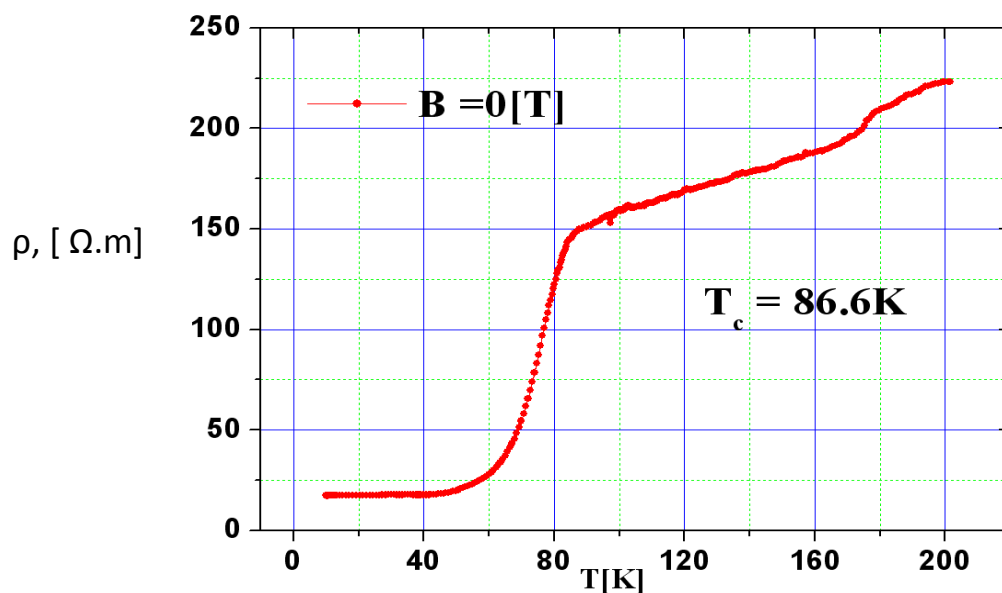
2 проба - $840^\circ\text{C} - 100 \text{ часа}$ във въздух.

С помощта на рентгенова дифракция е определен фазовият състав на получените композитни материали. На *Фиг. 39* е показана рентгенограмата на проба 1. Установено е, че в образеца присъстват двете високотемпературни свръхпроводими фази – $\text{Bi}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (2223) и $\text{Bi}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_z$ (2212), както и феромагнитната добавка $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$.



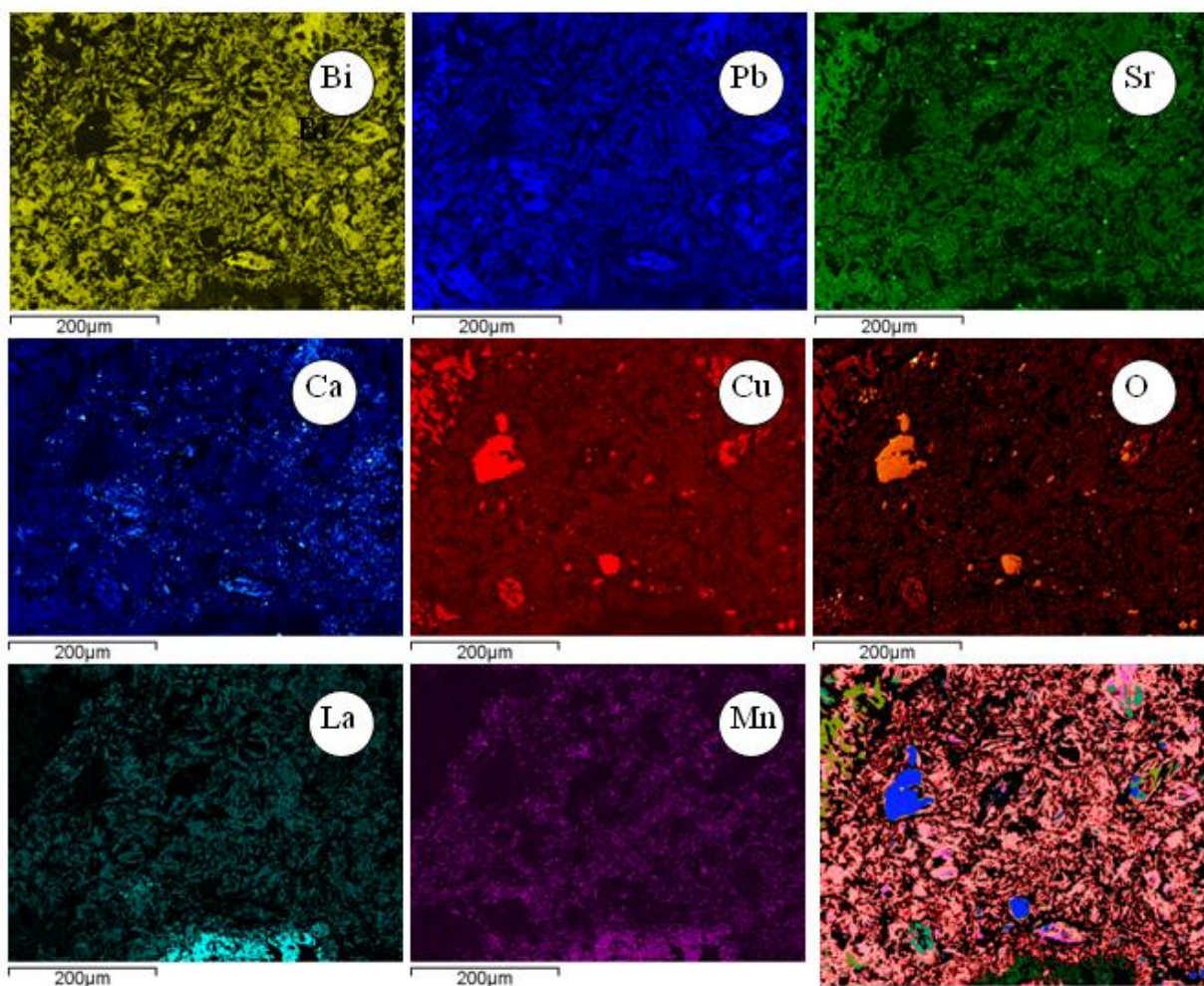
Фиг. 39. Рентгенограма на композитен материал (проба 1) със състав $90 \text{ Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x : 10 \text{ La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$

Свърхпроводимите свойства на пробите са изследвани и е доказано, че всички те преминават в свръхпроводимо състояние при температури около 80-87 К. Най-висока критична температура има проба 1 $T_c = 86.6 \text{ K}$ (Фиг. 40).



Фиг. 40. Съпротивителна крива на композитен материал (проба 1): $90 \text{ Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x : 10 \text{ La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$.

1 проба – Температурен режим на синтеза: 840°C – 60 часа във въздух

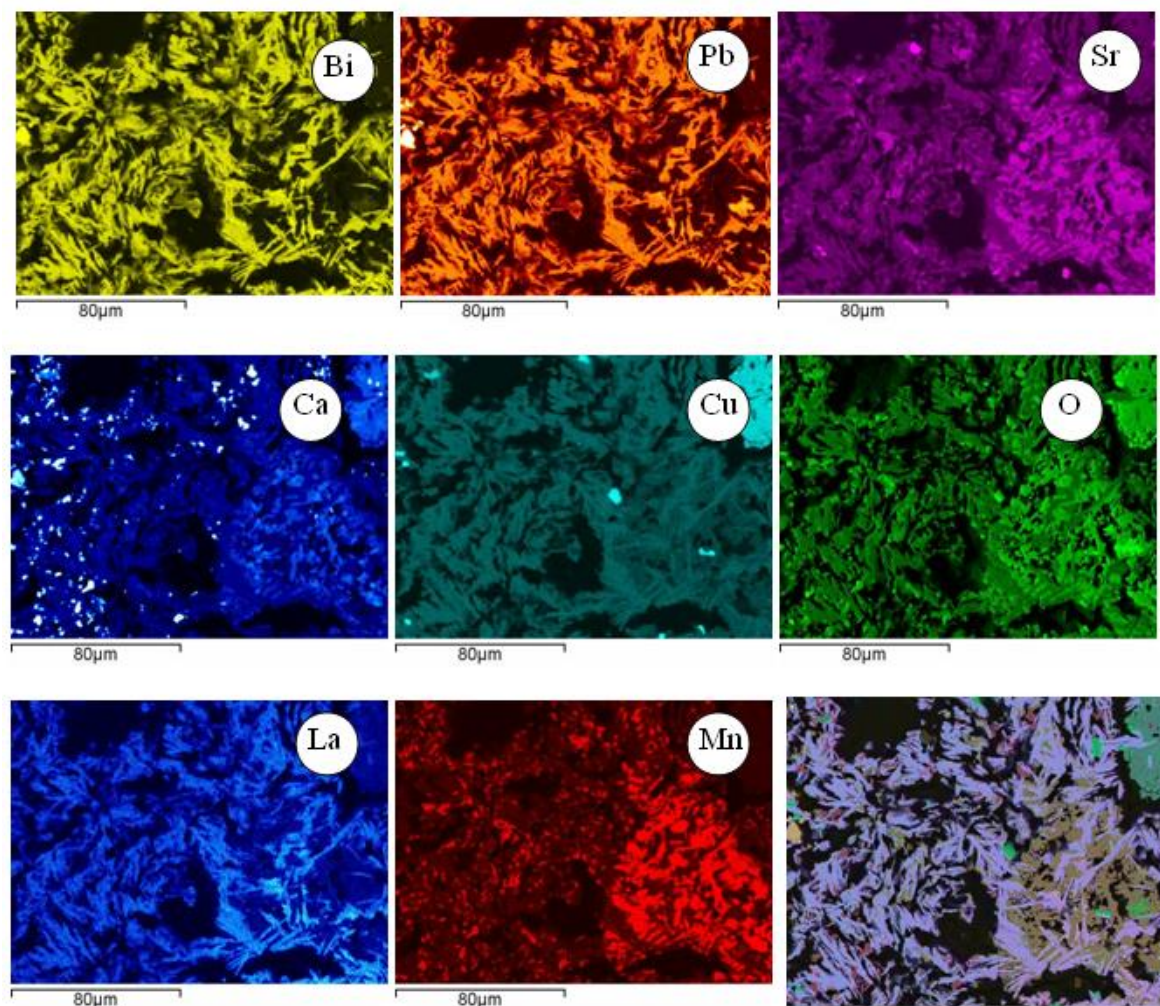


Фиг. 41. Разпределение на елементите в проба 1.

Таблица 11. Разпределение на елементите в проба 1.

Атомни %									Съдържание на фазите
Спектър	O	Ca	Mn	Cu	Sr	La	Pb	Bi	
Дендрити	60,31	7,49	2,12	9,87	9,73	1,07	1,9	7,52	86,00%
La богата	74,5	3,51	7,44	3,11	3,65	5,09	1,63	1,08	8,40%
CuO	57,22	0,14	0,08	42,41	0,08	0,02	-0,05	0,11	2,00%
Жълт-зелено	6,09	4,3	0,06	27,57	11,22	0,12	0,06	0,57	1,60%
Лилаво	62,94	22	0,03	0,64	2,22	0,08	11,48	0,61	1,20%
Зелено	57,74	8,04	0,35	25,76	7,13	0,4	0,11	0,48	0,80%

2 проба – Температурен режим на синтез: 840°C – 100 часа във въздух



Фиг. 42. Разпределение на елементите в проба 2

Таблица 12. Разпределение на елементите в проба 2

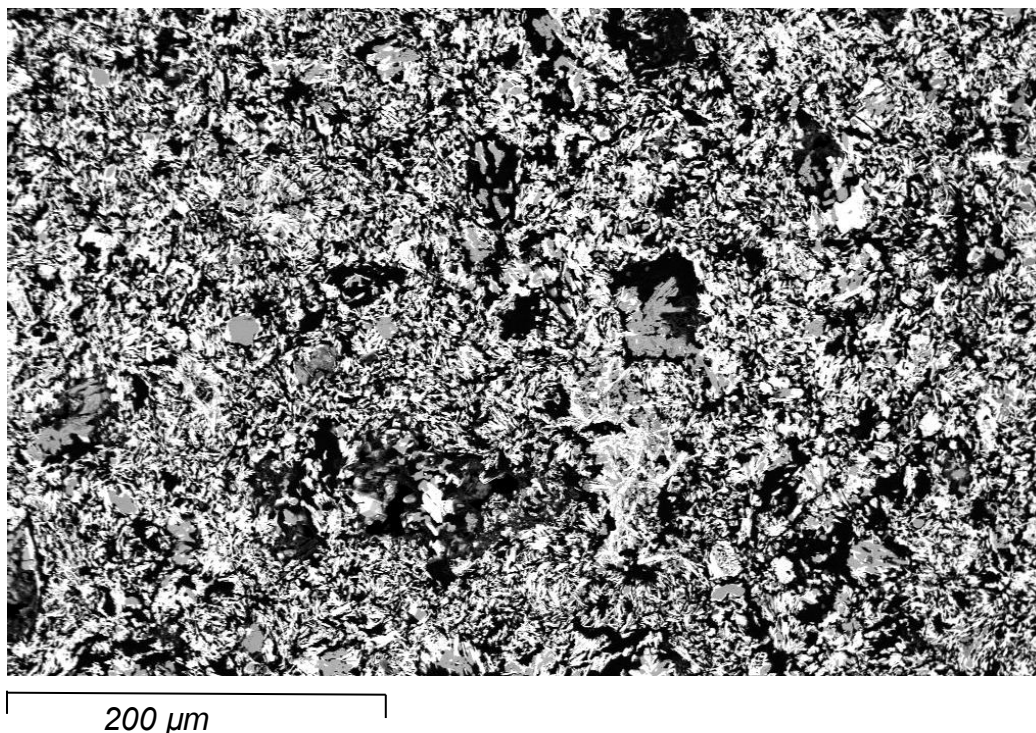
Атомни %

Спектър	O	Ca	Mn	Cu	Sr	La	Pb	Bi	Съдържание на фазите
Дендрити	60,07	6,16	0,22	10,7	8,84	1,52	1,82	10,67	75,60%
Кафяво	59,68	8,06	10,39	6,32	15,1	0,19	0,08	0,18	19,20%
Зелено	55,85	9,46	0,09	25,98	7,65	0,23	0,06	0,68	3,80%
Червено	62,22	20,41	5,77	8,01	3,16	0,23	0,09	0,1	0,50%
Светлозелено	56,82	0,35	0	41,81	0,63	0,2	0,09	0,09	0,50%
Розово	59,44	23,82	0	0	3,23	0	13,51	0	0,40%

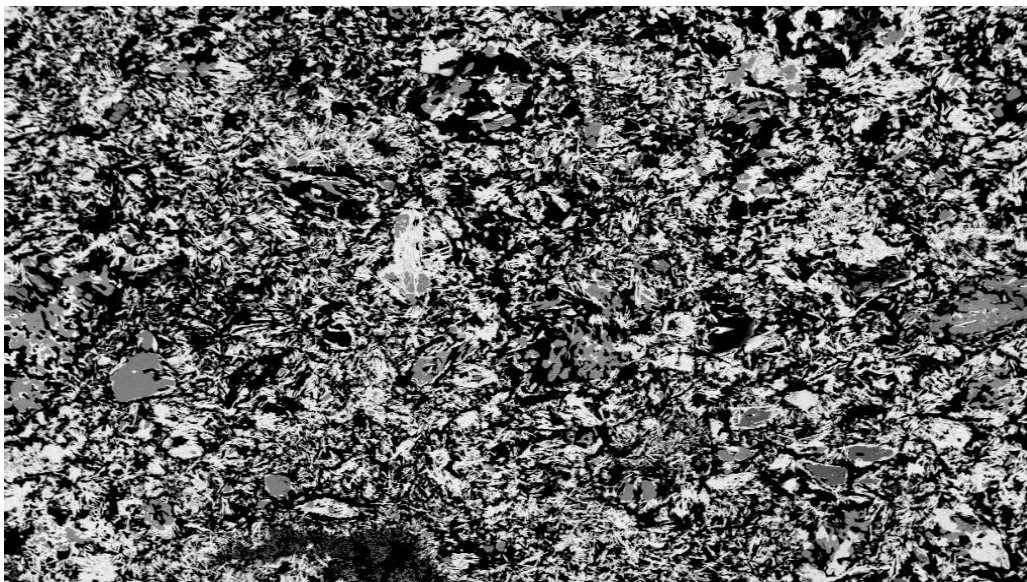
Термичната обработка на проба 1 е проведена в продължение на 60 часа на въздух и основната фаза, която се съдържа в нея е 86 % (*Фиг 41 и Таблица 11*) от общата фракция. Тя съдържа основно Bi, Sr, Ca, Cu, La и е с приблизителен състав: $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_7$ (2212). В тази проба се открива и твърд разтвор със състав $\text{La}_{0,5}(\text{Sr}+\text{Ca})_{0,5}\text{Mn}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_3$, която заема 8,4%.

Термичната обработка на проба 2 е направена изцяло във въздух при 830°C за 100 часа. Основната фаза $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{1,5}\text{La}_{0,5}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_7$ (2212) заема 75,6% от обема (*Фиг. 42 и Таблица 12*). В областите, показани с кафяв цвят, се наблюдава твърд разтвор на базата на лантанов манганит, в който част от La и Pb е заместен със Sr и Ca - йони. Съдържанието на този твърд разтвор е 19,20 %. Изхождайки от резултатите от изследванията на проби 1 и 2 при продължително време на термична обработка се вижда, че се появяват няколко допълнителни фази освен основната ($\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_7$ – 2212), а именно: CuO и $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$.

От представените SEM изображения (*Фиг. 43 и 44*) се вижда, че всички проби са с висока порестост.



Фиг. 43. SEM изображение на проба 1 (840°C – 60 часа във въздух)



200 μm

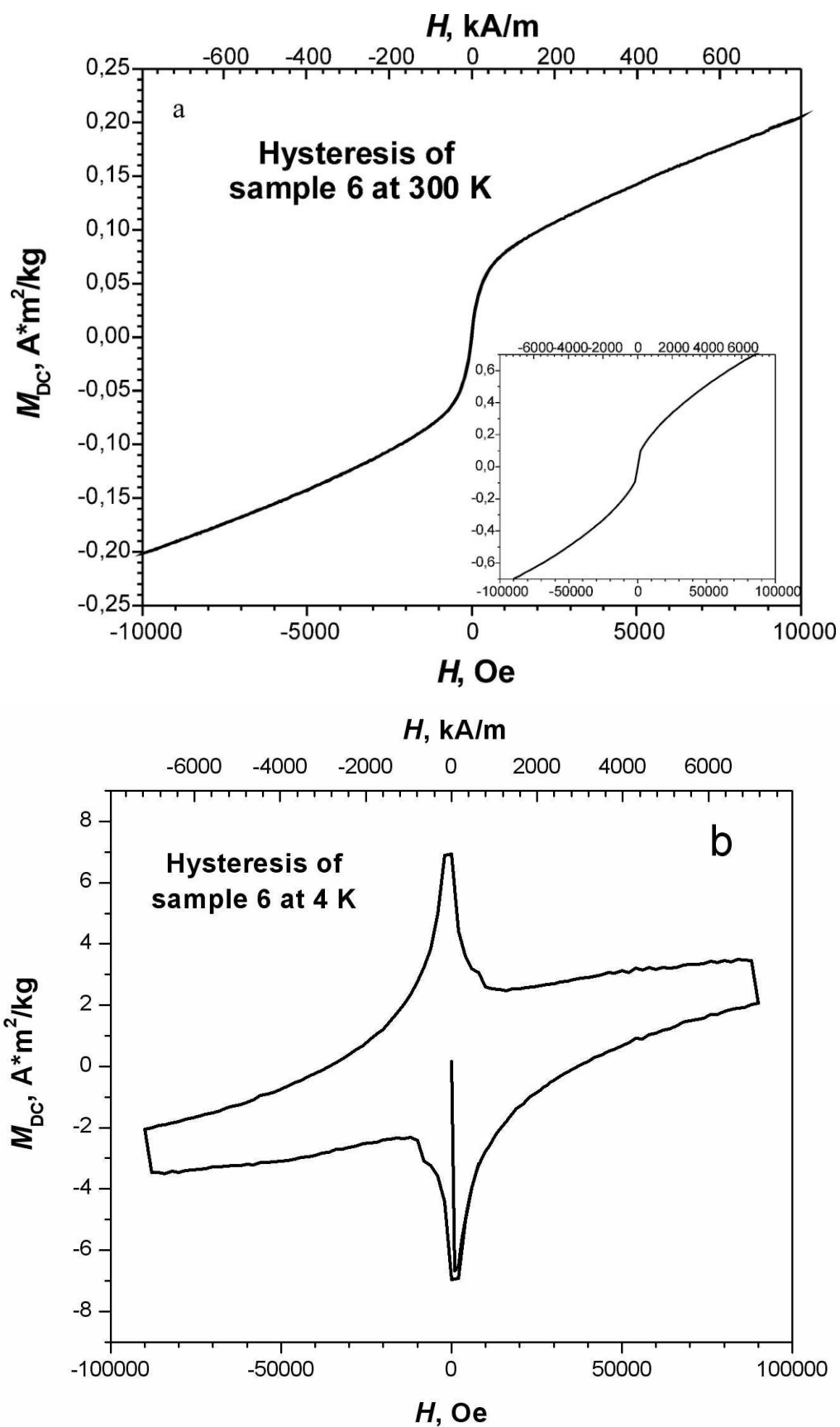
Фиг. 44. SEM изображение на проба 2 (840°C – 100 часа във въздух)

Физични измервания

Системата, която е използвана за измерване на физичните свойства на получените от нас материали, е PPMS (Physical Properties Measurement System – Quantum Design).

Магнитните свойства на композитните материали, получени по Печини метод със състав BPSCCO/LPMO = 90/10, термично третирани при 840°C за 60 (проба 1) и за 100 (Проба 2) часа, са изследвани качествено чрез директна оценка за поведението на образеца в полето на един постоянен магнит. Проба 1 е силно привлечена от постоянен магнит при стайна температура, т.е. тя притежава феромагнитни свойства. Проба 2 слабо се влияе от магнитното поле при стайна температура, но привличането се засилва когато температурата се понижи до 77 K в течен азот. Освен това ние измерихме намагнитването в зависимост от магнитното поле за образец 1 в течен хелий (4 K) и при стайна температура (300 K) (Фиг. 45). Вижда се нелинейна зависимост на намагнитването от приложеното магнитно поле $M-H$ при стайна температура. Отсъства забележим хистерезис, което може би се дължи на факта, че материалът е магнитно мек.

Отсъства насищане на намагнитването на композитния материал до много високи стойности на магнитното поле от порядъка на 9 T при стайна температура (виж Фиг. 45 а). На Фиг. 45 б е показана $M-H$ кривата при 4 K в течен хелий, когато материалът се намира в свръхпроводимо състояние. Ходът на хистерезисната крива е типичен за свръхпроводим материал, но се забелязва изместване от идеалния огледален ход, поради влиянието на феромагнитната добавка.



Фиг. 45. Намагнитване в зависимост от магнитно поле за проба 1 при: а) 300 K и б) 4K.

Изчислената стойност на $J_c = 10^5 \text{ A/cm}^2$ за композитния материал, третиран в продължение на 60 часа – проба 1, е в съответствие със стойностите, получени от други автори (Таблица 13). При сравняване на получените стойности за $J_c - 10^5 \text{ A/cm}^2$ с данните за J_c определени за нелегираната фаза BPSCCO и легерана с Cr_2O_3 и Fe_2O_3 , които са от порядъка на $1,3 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ до $2,4 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ се вижда, че при легирането на фаза BSCCO с лантан манганитната фаза (90/10) се постигат почти 10 пъти по-високи стойности на критичния ток.

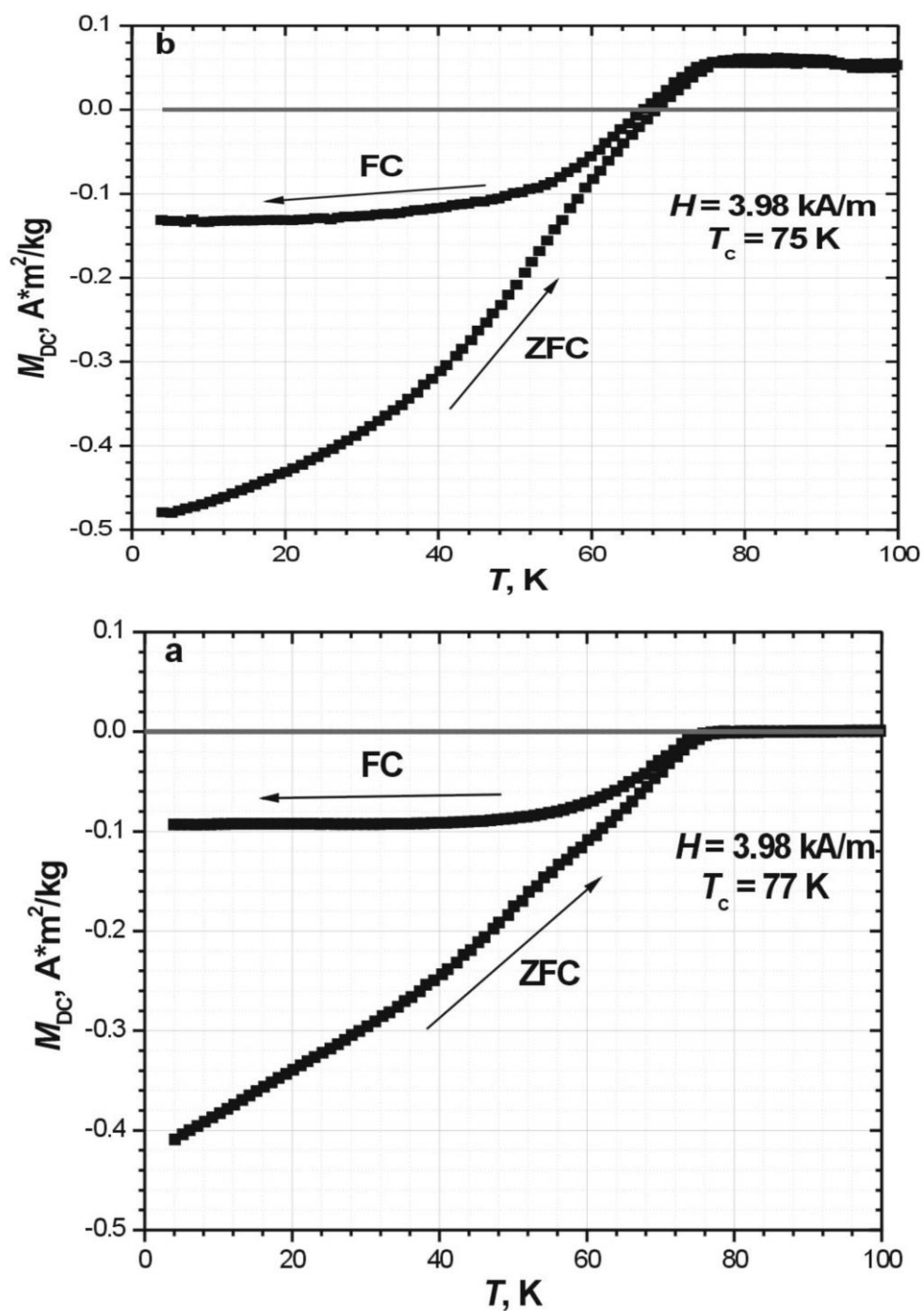
Таблица 13. Стойности на J_c за BSCCO фаза.

Composition	J_c at 30 K (A/cm ²)	J_c at 77 K (A/cm ²)
$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	13 180	3730
$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}-(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.1}$	20 720	3850
$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}-(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.01}$	24 550	6090

На Фиг. 46 е представена температурната зависимост на DC намагнитване за проби 1 и 2. Добре известно е, че идеалният свръхпроводник под критичната си температура напълно изтласква магнитното поле от обема си, което явление е известно като ефект на Майснер. Измерванията, които са проведени при условия на охлаждане в слабо магнитно поле, могат да се използват за определяне на T_c . Това е точката, в която се наблюдава спад в кривата на намагнитване до 0.

На Фиг. 46 е представена температурната зависимост на намагнитването в магнитно поле на образците, които има характерно поведение на свръхпроводници. Това необичайно поведение се дължи на наличието на магнитна фаза в обема на материала. Сигналът на свръхпроводящата фаза (SC) на проба 1 е почти два пъти по-висок в сравнение със сигнала от магнитната фаза (M), което се вижда от FC кривата на намагнитване. В проба 2 количеството на свръхпроводящата фаза е по-малко от това в проба 1, което беше потвърдено от EDS. Например в образец 1, свръхпроводимата фаза (2212 дендрити) е около 86 масови %, докато в Проба 2 е 75,6 масови %.

Фазата на $\text{La}_{0.5}(\text{Sr}+\text{Ca})_{0.5}\text{Mn}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_3$ (La – богата), която е регистрирана в състава на образец 1, най-вероятно е отговорна за магнитните свойства на тази проба. В образец 2 тази фаза е напълно изчезнала.



Фиг. 46. DC намагнитване в сравнение с температурата в магнитното поле $DC \sim 3,98 \text{ kA/m}$ (50 Oe) за проба 1 а) и проба 2 б). Със стрелките се показват ZFC (охлаждане при нулево магнитно поле) и FC (охлаждане с поле) криви.

ИЗВОДИ

1. От проведената подробна литературна справка може да се направи заключението, че концентрацията на пининг-центровете в структурата на свръхпроводниците може да доведе до увеличаване стойностите на критичните параметри на свръхпроводимостта. Досега не са правени системни изследвания върху влиянието на лантанови манганити върху физичните свойства на BPSCCO свръхпроводима керамика.

2. Синтезирана е свръхпроводима керамика в системата Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O, която съдържа основно свръхпроводимите фази 2212 и 2223 чрез прилагане на няколко метода.

2.1. Посредством класически твърдофазен синтез чрез нагряване на изходната шихта при 830°C в продължение на 48 часа бяха получени високотемпературните свръхпроводими фази 2212 и 2223.

2.2. Разработена е технология за получаване на BPSCCO свръхпроводима керамика (монофазен продукт, съдържащ фаза 2223) с размер на кристалитите около 20 nm. чрез прилагане на Печини метод и допълнително термично третиране. Доказано е, че синтезът протича при сравнително по-ниска температура - 820°C и за значително по-кратко време (30 часа) в сравнение с класическия твърдофазен синтез.

2.3. За първи път беше доказана възможността за получаване на свръхпроводимата фаза 2212 чрез прилагане на механохимично активиране (във високооборотна планетарна мелница) на изходната шихта и допълнително термично третиране при 830° в продължение на 60 часа.

2.4. BPSCCO свръхпроводима керамика с участие основно на фаза 2212 е получена чрез кристализация при 830°C в продължение на 60 часа на преохладена стопилка (стопилката се получава при 1240°C, охлажда се рязко до стайна температура и полученият аморфен материал се подлага на допълнителна кристализация).

Най-подходящ метод за получаване на монофазен продукт, съдържащ високотемпературната фаза 2223 е методът Печини. Чрез този метод се получават реактивоспособни наноразмерни прахове със стехиометрично разпределение на всички елементи в тях. Високотемпературната свръхпроводимата фаза 2223 се синтезира при най-ниски температури – 820°C в сравнение с останалите методи и за сравнително най-кратко време.

3. Лантан манганитната добавка с номинален състав $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, необходима за получаването на свръхпроводимите нанокomпозитни материали, беше синтезирана чрез прилагане на няколко метода.

3.1. $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ е получен чрез твърдофазен синтез при 1000°C за 7 часа.

3.2. Разработена е технология за получаване на фаза $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ чрез прилагане на Печини метод. Установено е, че синтезът протича при много по-ниска температура - 700°C в сравнение с класическата керамична технология и за много по-кратко време - 2 часа.

3.3. За първи път в настоящия дисертационен труд е разработен подходящ режим за механохимичен синтез на фаза $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ и успешно е получен изцяло монофазен продукт с размер на кристалитите 18-20 nm без прилагане на допълнителна термична обработка. (Използвана е високооборотна планитарна мелница модел FRITSCH premium line с 1000 grm и продължителност на обработката – 5 часа).

4. Получени са свръхпроводими композитни материали чрез спичане на изходните компоненти – $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ и $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, синтезирани по двата метода – твърдофазен синтез и по Печини метод. Проследено е фазообразуването при различните условия на синтез. Доказано е присъствието на свръхпроводимите фази 2212 и 2223 и манганитната добавка в композитните материали.

4.1. Доказано е, че в композитите (97/3, 95/5), получени по твърдофазен синтез, преобладават фази 2212 и 2223 с присъствие на малки количества от фаза 2201 и твърд разтвор на основата на манганитната фаза чрез провеждане на рентгенофазов и елементен анализ.

4.2. Изследвано е трансформирането на основните фази на композит със състав $\text{BPSCCO}/\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3=90/10$, получен по Печини метода, при прилагане на термична обработка при 840°C за 60 часа и е доказано, че той съдържа високотемпературните свръхпроводими фази 2223 и 2212, както и твърд разтвор на основата на феромагнитната добавка $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$.

5. Посредством ИЧ спектроскопия е изследвана структурата на изходните компоненти за получаване на композитните свръхпроводими материали и е доказано, че в свръхпроводимата фаза участват $[\text{CuO}_4]$ планарни комплекси, съдържащи Cu^{2+} и линейни вериги $-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-$ с участието на Cu^+ , а в манганитната фаза участват основно $[\text{MnO}_6]$ полиедри,

в които манганът участва като Mn^{3+} и Mn^{4+} йони. Наличието на двата вида манганитни йони е доказано и косвено чрез провеждане на магнитни измервания, които показват феромагнитно поведение на лантан манганитната добавка при стайна температура (300K).

6. С помощта на PPMS (Physical Properties Measurement, System – Quantum Design) са построени хистерезисните криви и кривите на намагнитване на композитите при 4K и 300K и е доказано, че получените от нас композитни материали съчетават свойствата на двата изходни компонента - свръхпроводимост при температури под критичната (62- 86K) и феромагнетизъм под температурите на Кюри (330-350K).

7. Доказано е благоприятното влияние на наноразмерен прах от лантанов манганит, получен по Печини метод, върху плътността на критичния ток на свръхпроводимите композитни материали. Свръхпроводимият преход е при $T_c = 86,6$ K. Определената плътност на критичния ток J_c на получения композит (10^5 A/cm²) значително надвишава стойностите за нелегираната свръхпроводима BPSCCO керамика (10^4 A/cm²).

8. Този нов клас свръхпроводими керамични композити биха могли да се използват в електрониката като материали за изработване на детайли в чувствителни измервателни уреди.

НАУЧНИ И НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

Научните и научно-приложни приноси на дисертацията са в две основни насоки: в областта на синтеза и в областта на свойствата на получените композити.

Приноси в областта на синтеза:

- Разработена е технология за получаване на свръхпроводимата фаза 2212 чрез прилагане на механохимично активиране на изходната шихта и допълнително термично третиране.
- Разработена е схема за синтез на монофазен наноразмерен прах съдържащ свръхпроводимата фаза 2223 чрез прилагане на Печини метод и допълнително термично третиране.
- Установена е възможността за получаване на монофазни наноразмерни прахове от $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ чрез прилагане на механохимичен синтез.
- Разработена е схема за синтез на монофазен наноразмерен прах съдържащ $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ чрез прилагане на Печини метод и допълнително термично третиране.
- Разработени са схеми за синтез на композитни материали на база свръхпроводима керамика и манганитна добавка, получени по два различни метода. С варирането количеството на добавката и условията на синтез може да се влияе на свойствата на получените композити. Този клас нови материали могат да се използват в електрониката за прецизни измервателни уреди.

Приноси в областта на свойствата на получените композитни керамики:

- Определени са критичната температура на свръхпроводящ преход и плътността на критичния ток на композитни материали, съдържащи свръхпроводима фаза и манганитна добавка. Установено е, че стойността на критичния ток значително надвишава стойностите на нелегираната свръхпроводима керамика.
- Определени са критичните температури и температурите на Кюри на получените композитни материали. Доказано е, че композитните материали съчетават свойствата на двата изходни компонента – свръхпроводимост при температури под критичната и феромагнетизъм под температурите на Кюри.

Списък с публикации по дисертацията

1. Angelina K. Stoyanova-Ivanova; Anna D. Staneva; Janna M. Shoumarova; Blagoy S. Blagoev; Andrzej J. Zaleski; Valdek Mikli; Yanko B. Dimitriev, Microstructure and superconductivity of bulk BPSCCO/LPMO composite, Philosophical Magazine Letters, Vol. 91, No. 3, 2011, 190–199
2. Anna D. Staneva, Blagoy S. Blagoev, Boris L. Shivachev, Andrzej, J. Zaleski, Janna B. Mateeva, Yanko B. Dimitriev, Angelina K. Stoyanova-Ivanova, Valdek Mikli, Effect of heat treatment on the phase transformation and magnetic properties of BPSCCO/LPMO composites, Journal of Alloys and Compounds, 582, 2014, 223-228
3. A. STANEVA, A. STOYANOVA-IVANOVA, S. TERZIEVA, J. SHOUMAROVA, K. GRIGOROV, A. ZALESKI, V. MIKLI, CH. ANGELOV, Y. DIMITRIEV BSCCO ceramics doped with ferromagnetic manganite phases JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS Vol. 11, No. 10, October 2009, p. 1541 – 1544

Забелязан цитат

Anna D. Staneva, Blagoy S. Blagoev, Boris L. Shivachev, Andrzej, J. Zaleski, Janna B. Mateeva, Yanko B. Dimitriev, Angelina K. Stoyanova-Ivanova, Valdek Mikli, Effect of heat treatment on the phase transformation and magnetic properties of BPSCCO/LPMO composites, Journal of Alloys and Compounds, 582, 2014, 223-228

1. Darsono, N., Yoon, D.-H.a, Raju, K., Effects of the Sintering Conditions on the Structural Phase Evolution and T C of $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Prepared Using the Citrate sol–gel Method, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism Volume 29, Issue 6, 1 June 2016, Pages 1491-1497