NAMANGAN DAVLAT UNIVERSITETI
ILMIY AXBOROTNOMASI, [2026-8]
ISSN:2181-1458
ISSN:2181-0427

01.00.00-FIZIKA-MATEMATIKA
journal.namdu.uz
PHYSICS AND MATHEMATICS

УДК 538.945.91:620.92

ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ПАРАМЕТРОВ РЕЗИСТИВНОГО ПЕРЕХОДА В СИСТЕМЕ $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ (n = 9, 12, 15, 20), ПОЛУЧЕННОЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Эшонкулов Элёр Бахтиёрович
Институт материаловедения Академии наук Республики Узбекистан, PhD по т.н., м.н.с.
ORCID: [0009-0005-9777-1593]
E-mail: [elyoreshonkulov17@gmail.com]
Бобокулов Сирожиддин Хуррамович
Институт материаловедения Академии наук Республики Узбекистан, м.н.с.
ORCID: [0000-0001-6926-2779]
E-mail: [siroj-1705@mail.ru]
Бахронов Хаёт Нурович
Ташкентский университет информационных технологий имени Мухаммада ал-Хоразмий, д.х.н., проф.
ORCID: [0009-0000-4138-3149]
E-mail: [baxronov@mail.ru]
Ибодуллаев Сухроб Абдимажит угли
Институт материаловедения Академии наук Республики Узбекистан, м.н.с.
ORCID: [0009-0001-5763-5248]
E-mail: [sukhrobibodullayev@gmail.com]

Аннотация. *В работе выполнен единый сравнительный анализ оптико-энергетических, термических и резистивных параметров прекурсоров $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ (n = 9, 12, 15, 20), полученных в Большой солнечной печи. Плотность концентрированного солнечного потока, выбранная для различных составов, составляла 149,69-258,03 Вт/см². Закалённые из расплава прекурсоры измельчали, прессовали при 150-200 МПа и отжигали при 848 °C в течение 96 ч. Дифференциальную сканирующую калориметрию проводили в интервале 100-1200 °C, а электрическое сопротивление измеряли четырёхконтактным методом при 77-320 K. С увеличением числа слоёв CuO требуемая плотность солнечного потока практически линейно возрастала. Высокотемпературный эффект DSC T_3 смещался от 851,0 до 975,1 °C, а начало резистивного перехода - от 126 до 143 K. Для состава n = 20 ширина перехода увеличилась до 25 K, что указывает на выраженную неоднородность переходного процесса. Состав n = 15 характеризовался наиболее рациональным сочетанием T_{onset} = 135 K, T_{offset} = 129 K и ΔT = 6 K. Показано, что положение термических событий и однородность резистивного перехода определяются номинальным составом. Характерные температуры R(T) рассматриваются как сравнительные параметры кривых и не используются как единственное доказательство образования новой сверхпроводящей фазы.*

Ключевые слова: *Bi/Pb-высокотемпературная сверхпроводимость, Большая солнечная печь, концентрированное солнечное излучение.*

MUJASSAMLANGAN QUYOSH NURLANISHIDA OLINGAN $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ (n = 9, 12, 15, 20) TIZIMIDA TERMIK JARAYONLAR VA REZISTIV O‘ TISH PARAMETRLARINING O‘ ZARO BOG‘ LIQLIGI

Annotatsiya. *Ushbu maqolada Katta quyosh pechida mujassamlangan quyosh nurlanishi ta’sirida olingan $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ (n = 9, 12, 15, 20) tarkibli prekursorlar uchun optik-energetik, termik va rezistiv ko‘ rsatkichlar yagona qiyosiy yondashuv asosida tahlil qilindi. Boshlang‘ ich aralashmalar uchun tanlangan quyosh oqimi zichligi 149,69-258,03 W/cm² ni tashkil etdi. Eritmadan o‘ ta tez sovitilgan prekursorlar maydalandi, 150-200 MPa bosimda presslandi va 848 °C da 96 soat termik ishlov berildi. Differensial skanerlovchi kalorimetriya 100-1200 °C oralig‘ ida, elektr qarshilik esa to‘ rt kontaktli usulda 77-320 K oralig‘ ida o‘ lchandi. CuO qatlamlari soni ortishi bilan talab etilgan quyosh oqimi deyarli chiziqli oshdi; yuqori haroratli DSC hodisasi T_3 = 851,0 °C dan 975,1 °C gacha, rezistiv o‘ tishning boshlanishi esa 126 K dan 143 K gacha siljidi. Biroq n = 20 namunasida o‘ tish kengligi 25 K gacha kengaydi. n = 15 tarkib T_{onset} = 135 K, T_{offset} = 129 K va ΔT = 6 K bilan yuqori boshlanish harorati hamda nisbatan tor*

o‘ tishning eng maqbul muvozanatini ko‘ rsatdi. Natijalar termik faollashuv oralig‘ i va rezistiv bir jinslilik tarkibga bog‘ liq ekanini ko‘ rsatadi. Keltirilgan haroratlar R(T) egri chiziqlarining xarakterli ko‘ rsatkichlari bo‘ lib, yangi fazani mustaqil tasdiqlovchi yagona dalil sifatida talqin qilinmaydi.

Kalit so‘ zlar: *Bi/Pb-yuqori haroratli o‘ ta o‘ tkazgich, Katta quyosh pechi, mujassamlangan quyosh nurlanishi.*

RELATIONSHIP BETWEEN THERMAL PROCESSES AND RESISTIVE TRANSITION PARAMETERS IN SOLAR-PROCESSED $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ (n = 9, 12, 15, 20)

Abstract. *This work presents a unified comparative analysis of the optical-energy, thermal, and resistive parameters of $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ (n = 9, 12, 15, 20) precursors obtained in the Large Solar Furnace. The selected concentrated solar-flux density ranged from 149.69 to 258.03 W/cm². Melt-quenched precursors were ground, compacted at 150-200 MPa, and annealed at 848 °C for 96 h. Differential scanning calorimetry was performed from 100 to 1200 °C, while electrical resistance was measured by a four-probe method from 77 to 320 K. The solar-flux requirement increased almost linearly with the nominal number of CuO layers. The high-temperature DSC event T_3 shifted from 851.0 to 975.1 °C, whereas the onset of the resistive transition increased from 126 to 143 K. Nevertheless, the n = 20 sample exhibited a broad 25 K transition, indicating substantial transition heterogeneity. The n = 15 composition provided the most balanced response, with T_{onset} = 135 K, T_{offset} = 129 K, and ΔT = 6 K. The results demonstrate that the positions of the thermal events and the homogeneity of the resistive transition are controlled by nominal composition. The reported R(T) temperatures are treated as comparative curve parameters and not as standalone proof of a newly identified superconducting phase.*

Keywords: *Bi/Pb-high-temperature superconductivity, Large Solar Furnace, concentrated solar radiation.*

Введение

Купраты на основе Bi-Sr-Ca-Cu-O среди высокотемпературных сверхпроводников отличаются слоистой кристаллической структурой, высокой анизотропией и выраженной чувствительностью к составу и режиму термообработки. Формирование фаз Bi-2212 и Bi-2223, качество межзеренных связей и кислородное состояние определяют транспортные и магнитные свойства материала [1-3]. При традиционном твердофазном синтезе из-за больших диффузионных расстояний и медленного протекания межфазных реакций требуются многостадийное измельчение, повторное прессование и термообработка продолжительностью в десятки часов. Быстрое охлаждение расплава позволяет сохранить компоненты в виде относительно однородно распределённого высокореакционного стеклокристаллического прекурсора [4-6].

Концентрированное солнечное излучение отличается от нагрева в обычных электрических печах возможностью бесконтактного и чрезвычайно быстрого подвода теплоты, регулирования локальной плотности энергии и формирования резкого температурного градиента на водоохлаждаемой подложке. Солнечные печи применяются в материаловедении для обработки оксидной керамики, стёкол, металлов и тугоплавких соединений [8-10]. Большая солнечная печь в Паркенте представляет собой оптико-энергетическую систему класса 1 МВт, в которой выбор отдельных групп гелиостатов позволяет адаптировать плотность потока и геометрию теплового поля в фокальной зоне к свойствам целевого материала [11, 12].

Для Bi/Pb-содержащих купратов наряду с источником нагрева существенное значение имеет номинальное содержание Ca и Cu. Увеличение числа слоёв CuO, с одной стороны, повышает энергетические затраты на образование высокотемпературных фаз, а с другой - может усиливать многофазность, локальные отклонения от стехиометрии и уширение резистивного перехода. Поэтому определения только максимального значения T_{onset} недостаточно: термические события, требуемая плотность солнечного потока, T_{offset} и ширина перехода ΔT должны оцениваться совместно. Такой подход позволяет выявить баланс между высокой температурой начала перехода и структурной однородностью переходного процесса.

Цель работы состояла в интегральном сопоставлении выбранной плотности потока в Большой солнечной печи, пиков DSC и характерных параметров кривых R(T) для составов n = 9, 12, 15 и 20 гомологического ряда $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$, а также в определении наиболее рационального интервала составов для последующей технологической оптимизации. Имеющиеся экспериментальные данные были повторно проанализированы с применением новой графической обработки, производных параметров и описательной регрессии в пределах исследованного диапазона.

Обзор литературы

После обнаружения сверхпроводимости в купратах системы Bi-Sr-Ca-Cu-O [1] частичное замещение Bi свинцом стало рассматриваться как один из важных факторов, улучшающих кинетику образования высокотемпературной фазы Bi-2223. Фазовые диаграммы многокомпонентной системы Bi_2O_3-PbO-SrO-CaO-CuO показывают, что в узком температурном интервале могут одновременно существовать несколько стабильных и метастабильных фаз [13]. Поэтому один и тот же номинальный состав при различных способах получения способен

демонстрировать существенно различающиеся рентгенофазовые, электрические и магнитные характеристики. Сравнение твердофазного, золь-гель, мокрохимического и плавильно-закалочного методов подтверждает, что маршрут синтеза заметно влияет на размер зёрен, долю фазы 2223 и ширину перехода [3].

При быстром охлаждении расплава малые диффузионные расстояния в жидкой фазе способствуют гомогенизации состава, а стеклообразная или стеклокристаллическая матрица при последующей термообработке выполняет функцию высокореакционного состояния [4-6]. Однако последовательность перитектического плавления и рекристаллизации зависит от состава прекурсора. Метод DSC позволяет разделять в прекурсорах BSCCO низкотемпературные твердофазные перестройки, промежуточные реакции и основное событие плавления [7]. Наличие пика DSC само по себе не идентифицирует конкретную фазу; фазовое отнесение должно подтверждаться данными XRD и микроструктурного анализа. Поэтому в настоящей работе термические события условно обозначены как T_1, T_2 и T_3, а основным объектом анализа принято их смещение в зависимости от состава.

Обзоры по применению солнечного тепла для обработки материалов выделяют в качестве основных преимуществ бесконтактный нагрев, высокую скорость нагрева, короткие термические циклы и низкий риск загрязнения [8, 9]. Вместе с тем неоднородность потока в фокусе, конвективные и радиационные потери, а также геометрия образца могут ограничивать технологическую воспроизводимость. Математическое моделирование высокопоточных солнечных печей и оптимизация фокальной зоны направлены на снижение этих неопределённостей [10]. Методология синтеза оксидных материалов в Большой солнечной печи Паркента предусматривает согласование теплофизических свойств целевого материала с параметрами системы «гелиостат-концентратор» [12].

В ранее выполненных исследованиях керамики, на основе закалённых в солнечной печи прекурсоров $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ были показаны слоистая морфология, эволюция фаз 2212/2223 при термообработке и изменение характеристик R(T) и магнитной восприимчивости [14]. В последующих работах была продемонстрирована возможность солнечного синтеза Bi/Pb-ряда в более широком диапазоне n [15]. Тем не менее для интервала n = 9-20 недостаточно освещена единая сравнительная оценка, связывающая требуемый оптический поток, термические события DSC и параметры низкотемпературного резистивного перехода. Отличительной особенностью настоящей работы является объединение этих трёх блоков данных и поиск технологического компромиссного оптимума.

Методология исследования

Объектами исследования служили номинальные составы n = 9, 12, 15 и 20 гомологического ряда $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$, обозначенные соответственно как Bi/Pb 2289, Bi/Pb 221112, Bi/Pb 221415 и Bi/Pb 221920. Исходную шихту готовили из порошков Bi_2O_3, PbO, SrO, CaO и CuO. Для уменьшения остаточной влажности реагенты выдерживали при 100-150 °C в течение 1 ч, дозировали в расчётных соотношениях, механически перемешивали и прессовали. Перед помещением в солнечную печь брикеты предварительно термообрабатывали при 200-300 °C в течение 2 ч для повышения механической устойчивости и уменьшения газовыделения при быстром нагреве.

В фокальной зоне Большой солнечной печи целевую плотность потока для каждого состава формировали с учётом расчётной энергетической потребности материала и выбранной группы гелиостатов. Плотность потока составляла 149,69 Вт/см² для n = 9, 175,45 Вт/см² для n = 12, 207,64 Вт/см² для n = 15 и 258,03 Вт/см² для n = 20. Плавление проводили на воздухе. Образовавшийся расплав распыляли и направляли на водоохлаждаемую подложку, обеспечивая скорость охлаждения порядка 10^4-10^5 K/с. В результате были получены пластинчатые и игольчатые стеклокристаллические прекурсоры.

Прекурсоры измельчали в агатовой ступке до дисперсности менее 25 мкм. Керамические образцы прессовали при 150-200 МПа в виде таблеток диаметром 15 мм и толщиной около 2 мм. Для корректного сравнительного анализа все четыре состава подвергали одинаковой термообработке при атмосферном давлении на воздухе: 848 °C в течение 96 ч. Единый режим позволил отделить влияние состава от температурно-временного фактора.

DSC-анализ выполняли на синхронном термоанализаторе в диапазоне 100-1200 °C. На термограммах выделяли три основных эндотермических события: T_1 - область низкотемпературных первичных перестроек, T_2 - область промежуточных высокотемпературных реакций и T_3 - событие, связанное с основной высокотемпературной трансформацией или перитектическим плавлением. Поскольку регистрируемые прибором интегральные значения представлены в мкВ·с/мг, в настоящей работе они трактуются не как абсолютная термодинамическая энтальпия, а как нормированный интегральный сигнал DSC. Это исключает некорректное приравнивание некалиброванного сигнала к энтальпии в Дж/г.

Микроструктуру исследовали на сканирующем электронном микроскопе LEO1455VP, а фазовое состояние - на дифрактометре Shimadzu XRD-6100 с использованием фильтрованного CuK_α-излучения. Электрическое

сопротивление измеряли четырёхконтактным методом в диапазоне 77-320 K без внешнего магнитного поля. Расстояние между контактами составляло 4 мм; электрические контакты формировали токопроводящей пастой на основе серебра. Поскольку полная идентичность геометрии и геометрического коэффициента для всех образцов не была подтверждена, анализ был ориентирован не на количественное сопоставление абсолютных значений R, а на определение характерных температур T_{onset}, T_{offset} и $\Delta T = T_{onset} - T_{offset}$.

В качестве дополнительного параметра рассчитывали высокотемпературный интервал $\Delta T_{DSC} = T_3 - T_2$. Тенденции изменения плотности солнечного потока, событий DSC и T_{onset} в зависимости от n оценивали линейной регрессией первого порядка. Ввиду наличия только четырёх составов регрессионные уравнения имеют описательный характер: они не экстраполировались за пределы n = 9-20 и не интерпретировались как статистическая модель генеральной совокупности. Общая последовательность исследования приведена на рисунке 1.

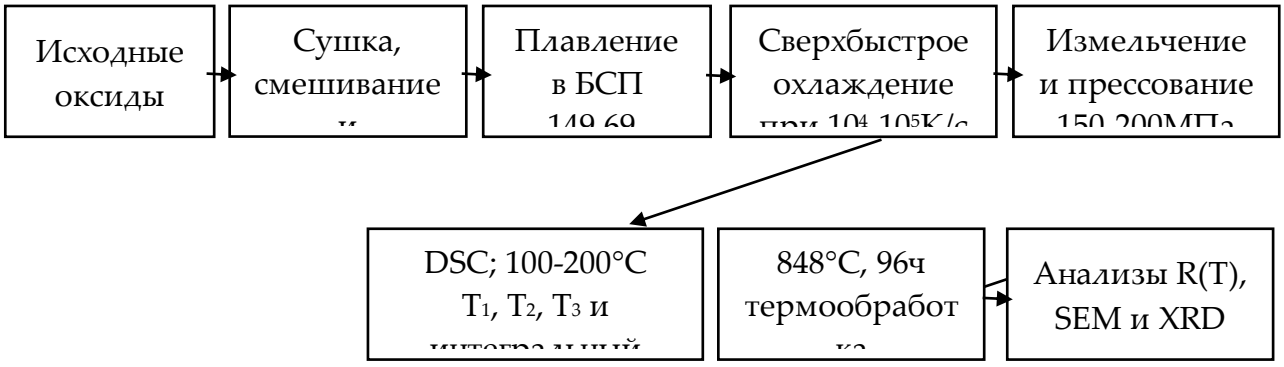


Рисунок 1. Последовательность солнечного получения и интегрированного анализа прекурсоров Bi/Pb-купратов

Таблица 1

Исследованные составы и выбранная плотность потока в Большой солнечной печи

Номинальный состав	Условное обозначение	n	Плотность солнечного потока, Вт/см²
$Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_8Cu_9O_y$	Bi/Pb 2289	9	149,69
$Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{11}Cu_{12}O_y$	Bi/Pb 221112	12	175,45
$Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{14}Cu_{15}O_y$	Bi/Pb 221415	15	207,64
$Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{19}Cu_{20}O_y$	Bi/Pb 221920	20	258,03

Результаты и их обсуждение

Прекурсоры, полученные после солнечного плавления и сверхбыстрого охлаждения, имели пластинчатую и игольчатую форму. После перевода в керамическое состояние во всех составах наблюдалась характерная для Bi-содержащих купратов пластинчато-слоистая морфология. В образце n = 9 отчётливо видны ступенчатые пакеты крупных пластин и расположенные между ними тонкие фрагменты (рисунок 2). Наличие в микроструктуре наряду с плотными ровными пластинами пор и мелких обломков указывает на неоднородность межзеренных путей протекания тока. Следовательно, ширина резистивного перехода определяется не только внутрикристаллическим состоянием, но также контактами между пластинами, вторичными фазами и пористостью.

Предыдущая морфометрическая оценка образца n = 9 показала, что толщина слоистых блоков составляет приблизительно 120-140 нм, а отдельных тонких пластин - 28-40 нм. Такие наноламеллярные зародыши при последующей термообработке могут способствовать формированию ориентированных керамических пластин. Однако изображение SEM, подтверждая слоистость, не позволяет самостоятельно определить тип сверхпроводящей фазы или её объёмную долю. Поэтому морфологические данные интерпретировались совместно с результатами XRD и R(T).

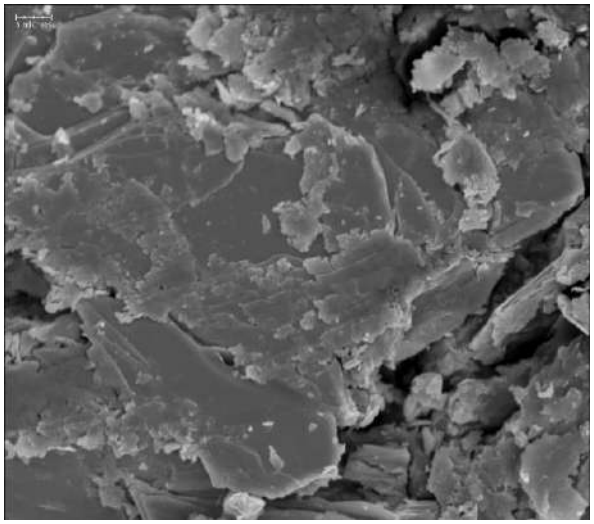


Рисунок 2. Пластинчатая микроструктура керамического образца Bi/Pb 2289 после термообработки при 848 °C в течение 96 ч (масштаб: 5 мкм)

Первым существенным результатом является последовательная зависимость требуемой плотности солнечного потока от номинального значения n. Согласно данным таблицы 1, при увеличении n от 9 до 20 плотность потока возрастает с 149,69 до 258,03 Вт/см², то есть на 72,4 %. Линейная аппроксимация дала уравнение $q(n) = 9{,}95n + 58{,}45$ при $R^2 = 0{,}999$ (рисунок 3). Высокая степень соответствия показывает, что в исследованном диапазоне добавление каждого номинального слоя CuO сопровождается повышением оптико-энергетических требований к синтезу. Эта зависимость не является универсальным термодинамическим законом, а представляет собой эмпирический технологический показатель для данных составов, геометрии образца и конфигурации БСП.

Управление процессом только за счёт повышения суммарной мощности недостаточно. С увеличением n изменяются поглощательная способность образца, теплоёмкость, высокотемпературные реакции и радиационные потери. Чрезмерная плотность потока может вызвать локальную потерю летучих компонентов Bi и Pb, тогда как недостаточный поток приводит к неполному плавлению и сегрегации состава. Поэтому линейная тенденция на рисунке 3 полезна для выбора исходной экспериментальной точки, но окончательный режим должен уточняться по устойчивости расплава и результатам последующего XRD-анализа.

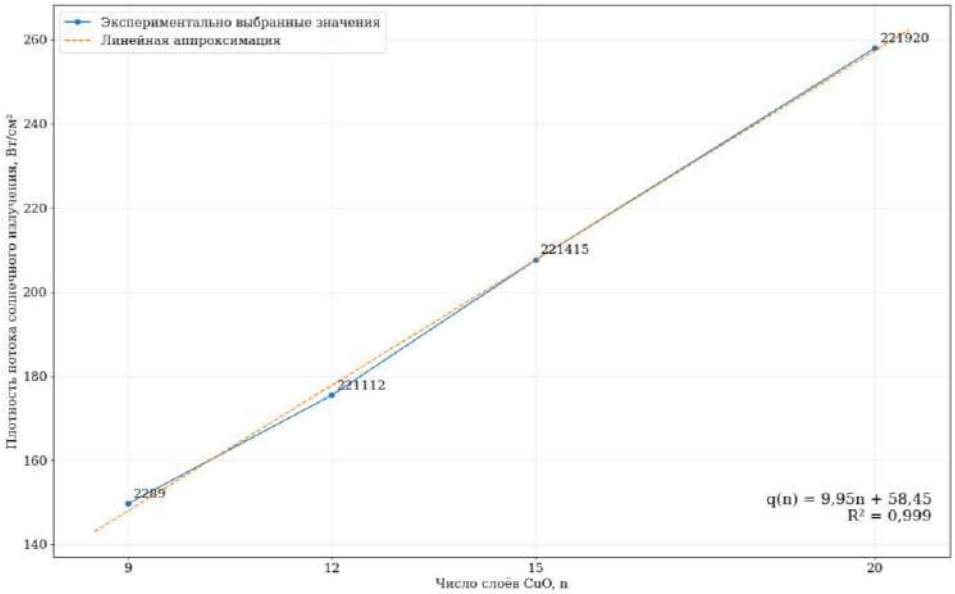


Рисунок 3. Зависимость выбранной плотности потока солнечного излучения от числа слоёв CuO

Таблица 2

Пики DSC и нормированные интегральные сигналы образцов Bi/Pb-ряда

Состав	T_1, °C	S_1, мкВ·с/мг	T_2, °C	S_2, мкВ·с/мг	T_3, °C	S_3, мкВ·с/мг
Bi/Pb 2289	466,1	−74,41	797,1	−16,23	851,0	−4,43
Bi/Pb 221112	477,0	−77,98	796,9	−14,18	918,3	−10,97

Состав	T_1, °C	S_1, мкВ·с/мг	T_2, °C	S_2, мкВ·с/мг	T_3, °C	S_3, мкВ·с/мг
Bi/Pb 221415	460,1	−28,71	778,3	−53,56	967,5	−5,25
Bi/Pb 221920	445,9	−31,72	768,7	−77,16	975,1	−4,83

Данные DSC показали, что изменение состава влияет не только на температуру термических событий, но и на их интегральную интенсивность (таблица 2, рисунок 4). Событие T_1 располагается в интервале 445,9-477,0 °C и не изменяется строго монотонно с n. Оно может включать одновременно удаление остаточных летучих компонентов, низкотемпературные твердофазные реакции и локальную структурную перестройку. Большие по модулю значения интегрального сигнала S_1 для составов n = 9 и n = 12 указывают на более высокую долю первичных реакций. Однако сигнал в мкВ·с/мг нельзя считать калиброванной энтальпией; он использован только для относительного сравнения при одинаковых условиях измерения.

Событие T_2 с увеличением n демонстрирует общую тенденцию к снижению температуры: от 797,1 до 768,7 °C. Описательная регрессия дала $T_2(n) = -2{,}86n + 825{,}30$ при $R^2 = 0{,}903$. Такое смещение указывает, что в составах, обогащённых Ca и Cu, промежуточная рекристаллизация или реакции с участием жидкой фазы могут начинаться при более низкой температуре. Одновременно модуль сигнала S_2 резко увеличивается от -14,18 мкВ·с/мг для n = 12 до -77,16 мкВ·с/мг для n = 20. Это свидетельствует о большей доле реакции или более высокой термической сложности процесса в области T_2 для состава n = 20.

Температура события T_3, напротив, возрастает от 851,0 до 975,1 °C. Описательное уравнение $T_3(n) = 11{,}01n + 773{,}87$ характеризуется $R^2 = 0{,}816$. Повышение T_3 согласуется с увеличением термических затрат на завершающую высокотемпературную трансформацию или перитектическое плавление в составах с высоким n. Вследствие одновременного снижения T2 и повышения T_3 интервал $\Delta T_{DSC} = T_3 - T_2$ расширяется от 53,9 до 206,4 °C. Это означает, что при увеличении n термические процессы протекают поэтапно в более широком температурном диапазоне, а не концентрируются около одного узкого пика.

Прямое отождествление пиков DSC с конкретными фазами требует осторожности. Например, область T_2 может соответствовать реакциям, способствующим формированию Bi-2212/Bi-2223, тогда как T_3 может включать высокотемпературную фазовую трансформацию и перитектическое плавление [2, 7]. Однако фазовое отнесение не может основываться только на DSC. Наличие на XRD-спектрах исследованных керамик рефлексов нескольких Bi-содержащих и вторичных фаз усиливает предположение о многостадийном характере трансформаций, особенно для состава n = 20.

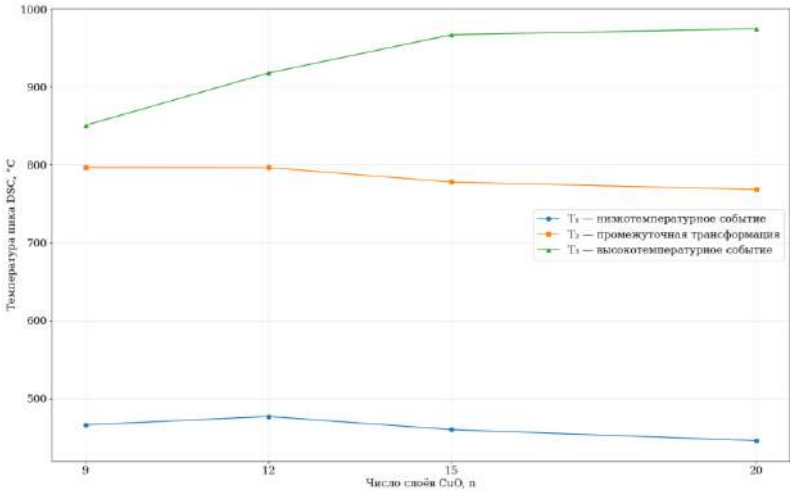


Рисунок 4. Изменение температур пиков DSC T_1, T_2 и T_3 в зависимости от n

Таблица 3

Параметры резистивного перехода и термический интервал DSC

Состав	T_{onset}, K	T_{offset}, K	ΔT, K	$\Delta T_{DSC} = T_3 - T_2$, °C
Bi/Pb 2289	126	117	9	53,9
Bi/Pb 221112	130	124	6	121,4
Bi/Pb 221415	135	129	6	189,2

Состав	T_{onset}, K	T_{offset}, K	ΔT, K	$\Delta T_{DSC} = T_3 - T_2$, °C
Bi/Pb 221920	143	118	25	206,4

При снижении температуры от 300 K кривые R(T) всех образцов сначала демонстрировали металлический характер, а затем резкое уменьшение сопротивления. С увеличением n значения T_{onset} возрастали последовательно до 126, 130, 135 и 143 K (таблица 3, рисунок 5). Уравнение $T_{onset}(n) = 1{,}56n + 111{,}65$ имело $R^2 = 0{,}998$. Между T_2 и T_{onset} наблюдалась сильная отрицательная описательная корреляция ($r \approx -0{,}96$), а между T_3 и T_onset - положительная ($r \approx 0{,}89$). Для выборки из четырёх точек эти коэффициенты недостаточны для статистического обобщения, однако они показывают, что смещение термических процессов и температура начала резистивного перехода управляются общим композиционным фактором n.

Монотонное повышение T_{onset} не во всех случаях означает улучшение качества перехода. Для образца n = 9 ширина перехода ΔT составляла 9 K, а для n = 12 и n = 15 - 6 K. Несмотря на максимальное T_{onset} = 143 K в составе n = 20, T_{offset} снизилась до 118 K, а переход расширился до 25 K. Кроме того, на кривой R(T) зафиксировано двухступенчатое изменение приблизительно при 143 и 130 K. Такая форма может быть обусловлена различными локальными фазами, слабыми межзеренными связями или тем, что единый режим термообработки оказался неодинаково оптимальным для всех составляющих материала.

Узкое значение ΔT = 6 K для образцов n = 12 и n = 15 указывает на относительно однородный характер перехода. Из этих двух составов n = 15 имеет более высокие T_{onset} и T_{offset} - 135 и 129 K соответственно. Поэтому в рассматриваемом наборе данных Bi/Pb 221415 демонстрирует наиболее рациональный компромисс по критериям «высокая характерная температура - узкий переход». Состав n = 12, требующий меньшей плотности солнечного потока и более низкой T_3, может рассматриваться как консервативный вариант с точки зрения энергозатрат и технологической устойчивости.

Термические и резистивные данные для n = 20 взаимно дополняют друг друга. Этот состав характеризуется максимальной плотностью солнечного потока, наибольшим модулем интегрального сигнала T_2, самым широким интервалом ΔT_{DSC} и максимальной шириной резистивного перехода. Следовательно, увеличение номинального состава обеспечило высокое T_{onset}, но одновременно расширило температурный диапазон фазообразования и ухудшило электрическую однородность перехода. Для данного образца целесообразна отдельная оптимизация режима 848 °C/96 ч: ступенчатая термообработка, промежуточное измельчение или изменение режима насыщения кислородом.

Несмотря на наиболее узкий интервал ΔT_{DSC} у образца n = 9, его резистивная температура T_{onset} является минимальной. Следовательно, узкое термическое событие не обеспечивает автоматически высокие транспортные характеристики. Термический интервал, доля фаз, текстура и межзеренные связи действуют совместно. Поэтому при выборе технологии следует не максимизировать один показатель, а одновременно учитывать по меньшей мере три критерия: требуемую плотность солнечного потока, T_{onset}/T_{offset} и ΔT.

Измеренное сопротивление представлено в виде абсолютного R и зависит от геометрии образцов. По этой причине в работе не делались выводы о количественном превосходстве амплитуды сопротивления или проводимости в нормальном состоянии между различными образцами. Параметры T_{onset} и T_{offset} являются температурными точками внутри каждой кривой и более устойчивы для сравнительного анализа. Вместе с тем падение R(T) и узкий переход соответствуют признаку сверхпроводимости, однако для строгой идентификации новой фазы с повышенной Tc необходимы нулевое сопротивление, количественная доля экранируемого объёма по эффекту Мейснера, повторные измерения и установление фазового носителя методами XRD/TEM [16, 17].

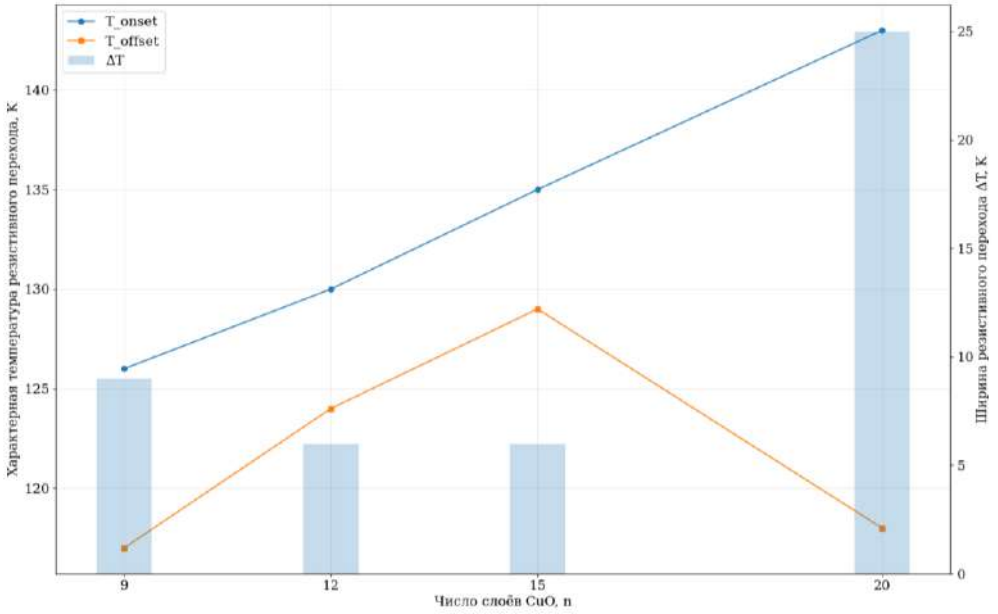


Рисунок 5. Изменение резистивных параметров T_{onset}, T_{offset} и ширины перехода ΔT в зависимости от n

Полученные результаты показывают необходимость выбора плотности потока в соответствии с составом и дифференцированной последующей термообработки. В интервале n = 9-15 плотность потока и T_{onset} последовательно возрастают, а ширина перехода сохраняется в пределах 6-9 K. При переходе к n = 20 одновременно с высоким T_{onset} резко усиливаются термическая и резистивная неоднородность. Для практической оптимизации состав n = 15 может быть выбран основным кандидатом, а n = 12 - энергетически более мягким контрольным вариантом.

При практической интерпретации результатов недостаточно использовать в качестве единственного критерия максимальное значение T_{onset}. Повышение плотности солнечного потока способно ускорить плавление, однако расширение интервала термических событий и многостадийный характер резистивного перехода увеличивают вероятность композиционной неоднородности. Поэтому при выборе технологического режима необходимо совместно учитывать по меньшей мере четыре показателя: требуемую плотность потока, T_{onset}, T_{offset} и ΔT. Такой подход позволяет рекомендовать состав n = 15 как исходный вариант для последующих экспериментов. Вместе с тем это не окончательный технологический оптимум: рекомендация требует независимой проверки повторными синтезами, количественным XRD-анализом фаз, измерением плотности образцов и магнитной доли экранирования.

Предложенный интегрированный подход сосредоточен на конкретном вопросе: как при увеличении номинального состава совместно изменяются термические события и качество резистивного перехода. Новые графические зависимости, производный параметр ΔT_{DSC} и описательные регрессии позволили переинтерпретировать исходные экспериментальные данные в формате самостоятельного сравнительного исследования.

Заключение

Увеличение n от 9 до 20 в ряду $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ сопровождалось почти линейным повышением требуемой плотности потока в Большой солнечной печи от 149,69 до 258,03 Вт/см². Это свидетельствует о росте оптико-энергетических требований по мере усложнения номинального состава.

По данным DSC температура события T_2 снизилась от 797,1 до 768,7 °C, тогда как T_3 повысилась от 851,0 до 975,1 °C. В результате термический интервал ΔT_{DSC} расширился от 53,9 до 206,4 °C. В составах с высоким n фазообразование протекает в более широком температурном диапазоне.

Несмотря на повышение резистивной T_{onset} от 126 до 143 K, в наиболее высоком составе n = 20 ширина перехода увеличилась до ΔT = 25 K. Состав Bi/Pb 221415 при T_{onset} = 135 K, T_{offset} = 129 K и ΔT = 6 K продемонстрировал наилучший баланс высокой характерной температуры и относительно однородного перехода.

Единый режим 848 °C/96 ч не является оптимальным для состава n = 20. Рекомендуется отдельно оптимизировать ступенчатую термообработку, кислородный режим и циклы повторного измельчения. Приведённые резистивные температуры служат сравнительными параметрами R(T) и не заменяют независимую фазовую идентификацию.

Вклад автора, конфликт интересов и финансирование

Вклад автора: Э.Б. Эшонкулов - разработка методологии, проведение экспериментов, формальный анализ данных, визуализация результатов и редактирование текста; С.Х. Бобокулов - концепция исследования, подготовка образцов, проведение экспериментальных исследований, обработка и интерпретация данных, подготовка первоначального текста статьи; Х.Н. Бахронов - сбор и систематизация экспериментальных данных, редактирование текста; С.А. Ибодуллаев - проведение структурных и электрофизических исследований, анализ и проверка достоверности результатов, научное редактирование статьи.

Конфликт интересов: автор заявляет об отсутствии конфликта интересов. Финансирование: исследование выполнено без внешней финансовой поддержки. Происхождение данных: исходные экспериментальные данные повторно обработаны с применением нового сравнительного анализа, производных параметров и новых графических зависимостей.

Список использованной литературы

1. Maeda H., Tanaka Y., Fukutomi M., Asano T. A new high-T_c oxide superconductor without a rare earth element. Japanese Journal of Applied Physics. 1988. Vol. 27. P. L209-L210. DOI: 10.1143/JJAP.27.L209.

2. Majewski P. Materials aspects of high-temperature superconductors in the system Bi_2O_3-PbO-SrO-CaO-CuO. Journal of Materials Research. 2000. Vol. 15. No. 4. P. 854-870. DOI: 10.1557/JMR.2000.0123.

3. Coşkun A., Akça G., Taşarkuyu E., Battal Ö., Ekicibil A. Structural, magnetic, and electrical properties of $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ superconductor prepared by different techniques. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. 2020. Vol. 33. P. 3377-3393. DOI: 10.1007/s10948-020-05618-8.

4. Wong-Ng W., Chiang C.K., Freiman S.W., Cook P.C., Hwang N.M., Hill M.D. Phase formation of high-Tc superconducting oxides in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O glass. American Ceramic Society Bulletin. 1992. Vol. 71. No. 8. P. 1261-1267.

5. Komatsu T., Sato R., Hirose C., Matusita K., Yamashita T. Preparation of high-T_c superconducting Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O ceramics by the melt-quenching method. Japanese Journal of Applied Physics. 1988. Vol. 27. P. L2293-L2295. DOI: 10.1143/JJAP.27.L2293.

6. Massalker Y., Sainbira A.N., Baram J. Processing characteristics and properties of Bi-Sr-Ca-Cu-O superconducting glass ceramics prepared by melt quenching. Journal of Materials Research. 1993. Vol. 8. No. 10. P. 2445-2457. DOI: 10.1557/JMR.1993.2445.

7. Mayoral M.C., Andrés J.M., Bona M.T., Angurel L.A., Natividad E. Approximation to the laser floating zone preparation of high temperature BSCCO superconductors by DSC. Thermochimica Acta. 2004. Vol. 409. No. 2. P. 157-164. DOI: 10.1016/S0040-6031(03)00354-X.

8. Rosa L.G. Solar heat for materials processing: a review on recent achievements and a prospect on future trends. ChemEngineering. 2019. Vol. 3. No. 4. Art. 83. DOI: 10.3390/chemengineering3040083.

9. Fernández-González D., Ruiz-Bustinza I., González-Gasca C., Piñuela-Noval J., Mochón-Castaños J., Sancho-Gorostiaga J., Verdeja L.F. Concentrated solar energy applications in materials science and metallurgy. Solar Energy. 2018. Vol. 170. P. 520-540. DOI: 10.1016/j.solener.2018.05.065.

10. Pereira J.C.G., Fernandes J.C., Rosa L.G. Mathematical models for simulation and optimization of high-flux solar furnaces. Mathematical and Computational Applications. 2019. Vol. 24. No. 2. Art. 65. DOI: 10.3390/mca24020065.

11. Azimov S.A. Scientific and production complex 'Solntse': bi-mirror polyheliostat solar furnace with a thermal power of 1000 kW. Applied Solar Energy. 1987. No. 6. P. 3-9.

12. Gulamova D.D., Bakhronov K.N., Bobokulov S.Kh., Eshonkulov E.B., Zhalilov D.Yu. Fundamentals and methodology of the development of oxide material synthesis technologies at the Large Solar Furnace (Parkent). Applied Solar Energy. 2021. Vol. 57. P. 559-564. DOI: 10.3103/S0003701X21060086.

13. Takano M., Takada J., Oda K., Kitaguchi H., Miura Y., Ikeda Y., Tomii Y., Mazaki H. High-T_c phase promoted and stabilized in the Bi, Pb-Sr-Ca-Cu-O system. *Japanese Journal of Applied Physics.* 1988. Vol. 27. P. L1041-L1043. DOI: 10.1143/JJAP.27.L1041.

14. Gulamova D.D., Uskenbaev D.E., Chigvinadze J.G., Magradze O.V., Fantozzi G. Phase composition and properties of superconducting ceramics based on $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ precursors fabricated by melt quenching in a solar furnace. Technical Physics. 2009. Vol. 54. P. 860-864. DOI: 10.1134/S1063784209060140.

15. Gulamova D.D., Bobokulov S.Kh., Turdiev Zh.Sh., Bakhronov Kh.N. High-temperature superconductors of the $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ (n = 2-20) series synthesized under the influence of concentrated solar energy. Applied Solar Energy. 2018. Vol. 54. P. 358-360.

16. Gulamova D.D., Zhalilov D.Yu., Bobokulov S.Kh., Eshonkulov E.B., Gulamova K.Z., Akhmadkulov O.B., Rusinov A.V. Solar technology capabilities and prospects in ceramic material production. Refractories and Industrial Ceramics. 2022. Vol. 63. P. 378-382. DOI: 10.1007/s11148-023-00739-8.

17. Payzullakhanov M.S., Payziyev S.D., Suleymanov S.K. Modeling of processes of heating and cooling of materials in a solar furnace. Applied Solar Energy. 2019. Vol. 55. P. 404-408. DOI: 10.3103/S0003701X19060082.