

05.4

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ
ОБРАЗЦОВ СИСТЕМЫ $Bi-Sr-Ca-Cu-O$

В.Н. Андреев, А.Ю. Романов,
Л.Г. Сахаров, Т.В. Соколова,
Ф.А. Чудновский, С.Л. Шохор

Открытие по крайней мере двух сверхпроводящих фаз в многофазных образцах системы $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ с T_C , равной 80 К и 107 К [1, 2], поставило задачу изучения закономерностей фазообразования в этой системе. Методами микрорентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов зерен в многофазных образцах определены [3] состав сверхпроводящей фазы с $T_C=80$ К и параметры ее элементарной ячейки – орторомбическая сингония $a=5.410$, $b=5.439 \times 5$, $c=30.78$ А, которые соотносятся с параметрами ребра простого кубического перовскита с $a=3.85$ А, как $\sqrt{2} \times 5\sqrt{2} \times 8$. В то же время после обработки в атмосфере кислорода в течение 24 часов в закристаллизованном расплаве этого состава наблюдается $T_{CO}=92$ К с началом падения сопротивления 102 К [4].

В данной работе описываются сверхпроводящие свойства керамик, полученных в системе $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ по стандартной керамической технологии с использованием в качестве исходных реактивов Bi_2O_3 , $SrCO_3$, $CaCO_3$, CuO , которая включала в себя отдельный предварительный отжиг карбонатов при 1200 °С до установления постоянного веса и последующие обжиги смесей оксидов при 820 °С с промежуточными перетираниями и заключительного обжига таблеток, спрессованных под давлением 10^4 Па при температуре 830–870 °С.

С помощью микроанализатора „Camebax MBX“ (угол отбора излучения 40°, эталоны для количественного анализа $Bi, CaSiO_3, SrSO_4, Cu$) были определены составы зерен в 10 многофазных образцах керамик, синтезированных в области составов, лежащих в пределах $Bi - 20-40$, $(Sr, Ca) - 20-40$, $Cu - 20-40$ % ат. (без учета кислорода), которые показывали от 1 до 30 % магнитной восприимчивости по отношению к Pb при 4.4 К и T_C в пределах от 75 до 85 К. Величина T_C здесь и далее определяется, как температура при которой величина магнитной восприимчивости образца составляла 1 % от магнитной восприимчивости при 4.4 К.

Из более 100 определений были выбраны 19 составов зерен, которые показывали >3 % ат. каждого из определяемых элементов и сумма весовых концентраций всех элементов с учетом стехиометрического содержания кислорода была более 95 % вес., что является критерием того, что практически вся область возбуждения рентгеновского излучения находится внутри зерна и не затрагивает пор межзеренного пространства. Атомные концентрации металлов (без

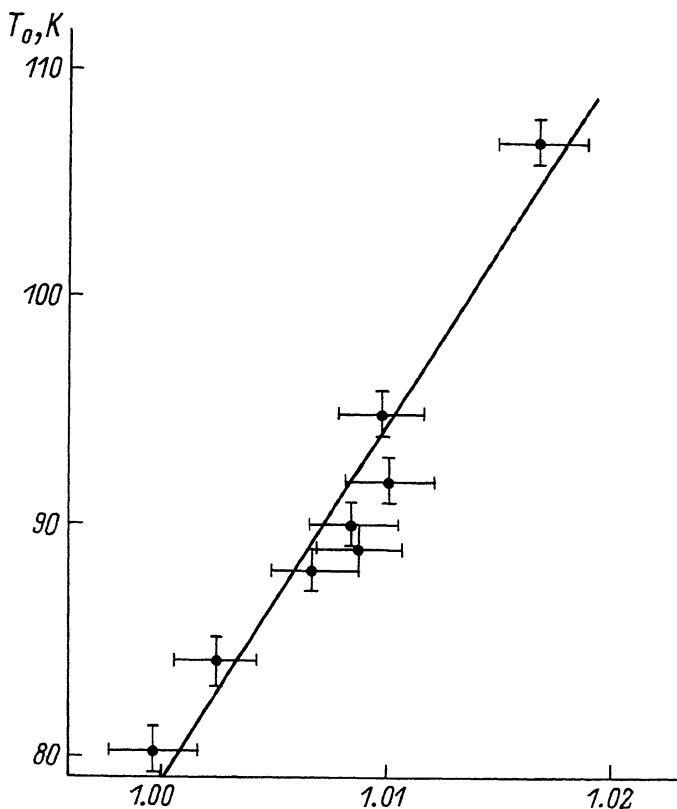


Рис. 1. Зависимость величины T_C от искажения перовскитоподобного куба u .

учета кислорода) группировались в двух областях составов.

Состав 1: Bi - 31.6 ± 0.9 , (Sr, Ca) - 40.6 ± 3.5 , Cu - 27.9 ± 1.6 % ат. (10 определений), наблюдаются два значения соотношения Sr/Ca - 1.1 ± 0.2 и 2.0 ± 0.1 .

Состав 2: Bi - 44.8 ± 3.1 , (Sr, Ca) - 32.1 ± 4.6 , Cu - 23.1 ± 5.6 % ат. (6 определений), отношение Sr/Ca - 1.2 ± 0.6 . Синтезированные образцы этого состава не показали наличия сверхпроводимости.

Все пики на рентгенограммах полученных образцов, имеющих состав, находящийся в пределах погрешности определения состава 1, могли быть идентифицированы, как принадлежащие к одной кристаллической фазе тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a \approx 5.4$ и $c \approx 30.7$ Å. В таблице приведены данные T_C и параметров элементарной ячейки в зависимости от состава и параметров заключительного обжига. Кроме того в таблице приведено

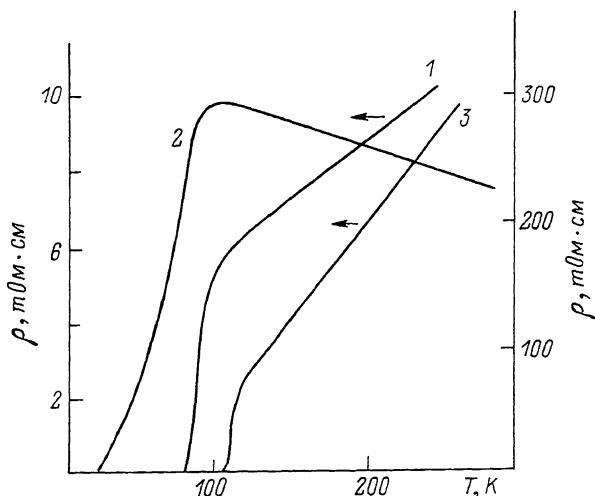


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления образцов: 1 - 870 °С, 4 ч. + 820 °С, 20 ч., состав 1; 2 - 870 °С, 4 ч.; состав 1; 3 - 850 °С, 150 ч., $Bi_{25}Sr_{78.7}Ca_{21.9}Cu_{34.4}$.

Т а б л и ц а

Состав % ат.				Режим закл.		Параметры решетки		T_0 К
<i>Bi</i>	<i>Sr</i>	<i>Ca</i>	<i>Cu</i>	T °С	<i>t</i> , ч	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	
31.8	27.2	13.7	27.3	870	2.5	5.39(2)	30.8(0)	95
31.8	27.2	13.7	27.3	870	0.5	5.36(9)	30.6(9)	92
31.0	28.0	13.0	28.0	840	3	5.39(9)	30.7(9)	90
31.0	28.0	13.0	28.0	850	4	5.38(9)	30.6(9)	88
31.3	28.1	12.5	28.1	850	4	5.39(8)	30.8(1)	89
31.0	20.5	20.5	28.0	830	4	5.41(5)	30.5(9)	80
31.0	20.5	20.5	28.0	850	4	5.39(6)	30.6(0)	84
25.0	18.7	21.9	34.4	850	150	5.39(0)	36.8(0)	107

T_c для образца, показавшего согласно рентгеновским данным, наличие моноклаза с параметрами тетрагональной решетки $a=5.39$ и $c=36.8$ Å.

Обращает на себя внимание корреляция между величиной $y = \frac{\sqrt{2} \cdot c}{N \cdot a}$, где $N=8$ для образцов с $c=30.7$ Å и $N=9.5$ для $c=36.8$

и значением T_C . Как видно из рис. 1, эта зависимость близка к линейной независимо от состава керамики. Поскольку величину γ можно интерпретировать, как степень удлинения ребер базового перовскитоподобного куба по оси c по отношению к оси a , можно указать на существование определенной аналогии с зависимостью T_C керамики $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ от величины орторомбического искажения ее базовой тетрагональной элементарной ячейки.

На рис. 2 приведены температурные зависимости удельного электрического сопротивления керамических образцов состава 1 от температурно-временных условий заключительного обжига. Дополнительная выдержка при 820°C 20 ч. в атмосфере кислорода (кривая 1 рис. 2) для керамики, полученной после обжига 850°C 4 ч. (кривая 2), способствует достижению металлического хода сопротивления в нормальном состоянии и уменьшению интервала перехода в сверхпроводящее состояние. Для синтеза керамических образцов, демонстрирующих переход в сверхпроводящее состояние начиная с 110 К, помимо длительной выдержки 150 ч. решающим фактором является точное поддержание оптимальной температуры.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Chu C.W., Bechtold J., Gao L., Hor P.H., Huang Z.L., Meng R.L., Sun Y.Y., Wang Y.Q. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 10. P. 941-943.
- [2] Uehara M., Asada Y., Maeda H., Ogawa K. // Jpn. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 4. P. L665-667.
- [3] Hazen R.M., Prewitt C.T., Angel R.J., Ross N.L., Finger L.W., Haddad C.G., Weblen D.R., Haines P.J., Hor P.H., Meng R.L., Sun Y.Y., Wang Y.Q., Xue Y.Y., Huang Z.J., Gao L., Bechtold J., Chu C.W. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 12. P. 1174-1177.
- [4] Komatsu T., Imai K., Sato R., Matusita K., Yamashita T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 4. P. L533-535.