

05.4;12

Влияние калия и фтора на образование и свойства высокотемпературной фазы 2223 в системе (Bi,Pb)–Sr–Ca–Cu–O

© В.В. Петрашко, Н.Д. Жигadlo, Б.В. Новыш, Ю.А. Семененко, Н.А. Прыткова, В.П. Яруничев

Институт физики твердого тела и полупроводников
АН Беларуси, Минск

Поступило в Редакцию 11 ноября 1997 г.

Исследовалось влияние частичного замещения кислорода фтором и стронция калием на процесс образования и свойства сверхпроводящих фаз в системе (Bi,Pb)–Sr–Ca–Cu–O. Установлено, что одновременные анион-катионные замещения положительно влияют на ускорение процесса образования высокотемпературной фазы 2223.

Фторирование оксидных сверхпроводников в системе (Bi,Pb)–Sr–Ca–Cu–O способствует образованию высокотемпературной сверхпроводящей фазы 2223 [1 и приводимые там ссылки], увеличению $T_c(R=0)$ [1,2], улучшению других физических свойств [3]. Вместе с тем применение различных фторсодержащих реагентов приводит к вариации свойств [2,4,5]. Технология получения сверхпроводящих материалов с хорошо воспроизводимыми и стабильными свойствами до настоящего времени не разработана.

Ранее нами было установлено, что введение калия в образцы состава $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ способствует увеличению $T_c(R=0)$ и $j_c(77\text{ K})$ [6]. В работе [7] мы получили $T_c(R=0) = 112.8\text{ K}$ на образцах состава $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.98}\text{K}_{0.02}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{F}_{0.8}\text{O}_y$.

Данная работа посвящена исследованию влияния калия и фтора на процесс образования сверхпроводящих фаз в висмутовой системе и вариацию физических свойств.

Образцы номинального состава $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{F}_z\text{O}_{y-z}$ ($x = 0; 0.02; 0.05; z = 0; 0.8$) были приготовлены методом твердофазного синтеза на воздухе из смесей порошков Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO , K_2CO_3 и PbF_2 . Перемешанные и растертые

порошки кальцинировались в течение 16 часов при температуре 750°C. Кальцинированные порошки измельчались и из них прессовались таблетки диаметром 12.8 mm, которые отжигались сначала в течение 69.5 h в интервале температур (820–827)°C, а затем после повторного измельчения и прессования синтезировались в течение 190 h при температуре 838°C. Фазовый состав образцов исследовали на растертых порошках на дифрактометре ДРОН-4-07, используя $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Сверхпроводящие свойства образцов изучались посредством измерений резистивных и V-A характеристик. Температурные зависимости электрического сопротивления и значения плотности критического тока при температуре жидкого азота образцов измерялись четырехзондовым методом на постоянном токе. Критерий для критического тока составлял $1 \mu\text{V}/\text{cm}$.

На рис. 1 представлены дифрактограммы, выполненные на растертых таблетках для образцов, синтезированных в течение 69.5 h в температурном интервале (820–827)°C и охлажденных вместе с печью. Для всех образцов независимо от содержания фтора и калия в них основной сверхпроводящей фазой является фаза 2212. В качестве примесных фаз наблюдаются 2201, Ca_2PbO_4 , $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$. Фаза 2223 присутствует в очень незначительных количествах. Из рис. 1 видно, что частичные замещения кислорода фтором и стронция калием при данных условиях синтеза не оказывают существенного влияния на образование и рост сверхпроводящей фазы 2212, хотя частичное замещение двухвалентного стронция одновалентным калием способствует ускоренному росту фаз Ca_2PbO_4 , $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ в образцах стехиометрического состава $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{F}_{0.8}\text{O}_y$. На рис. 2 приведены дифрактограммы образцов, синтезированных при температуре 838°C в течение 190 h. Как видно, образцы имеют многофазные структуры. Содержание фаз зависит от сорта вводимой добавки и ее количества. Основными фазами являются сверхпроводящие фазы 2223 (доминирующая) и 2212. Относительные объемные фракции этих сверхпроводящих фаз (без учета других несверхпроводящих фаз), определенные по интенсивностям дифракционных пиков 002 из соотношения $[H(002) \text{ или } L(002)]/[H(002) + L(002)]$, где H и L — интенсивности высокотемпературной (2223) и низкотемпературной (2212) фаз соответственно, представлены в таблице. Как можно видеть из таблицы и рис. 2, объемная фракция фазы 2223 существенно увеличивается (от 72 до 85%), когда часть кислорода в исходном образце замещается фтором. Еще большее увеличение объемной доли 2223 фазы наблюдается при

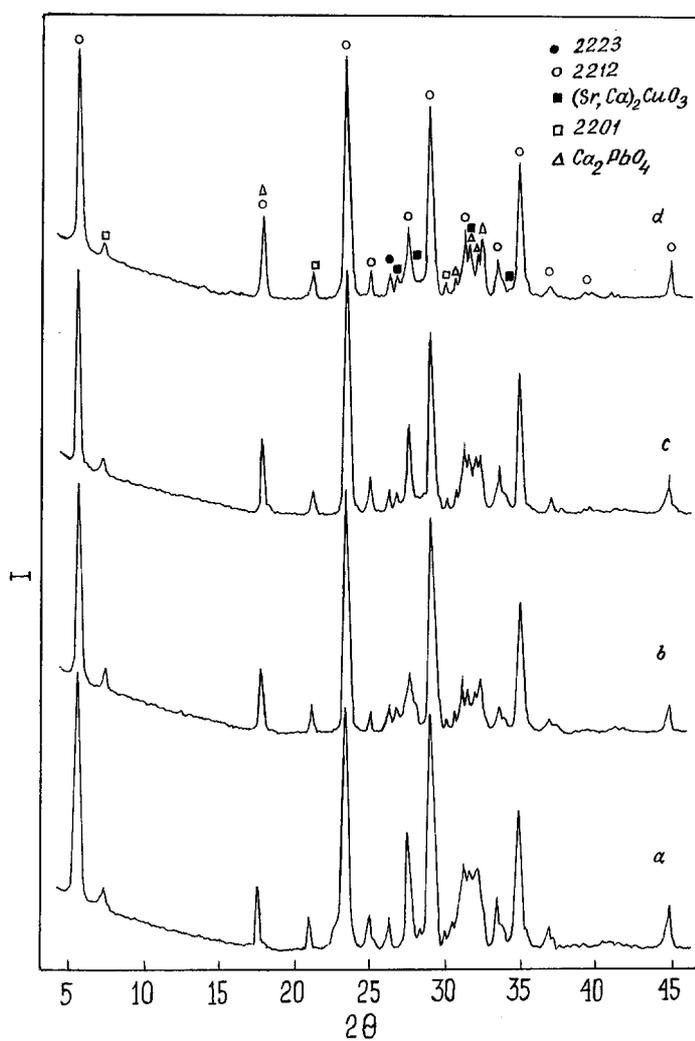


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{F}_z\text{O}_{y-z}$ после синтеза в интервале температур $(820-827)^\circ\text{C}$ в течение 69.5 h. *a)* $x = 0; z = 0$; *b)* $x = 0; z = 0.8$; *c)* $x = 0.02; z = 0.8$; *d)* $x = 0.05; z = 0.8$.

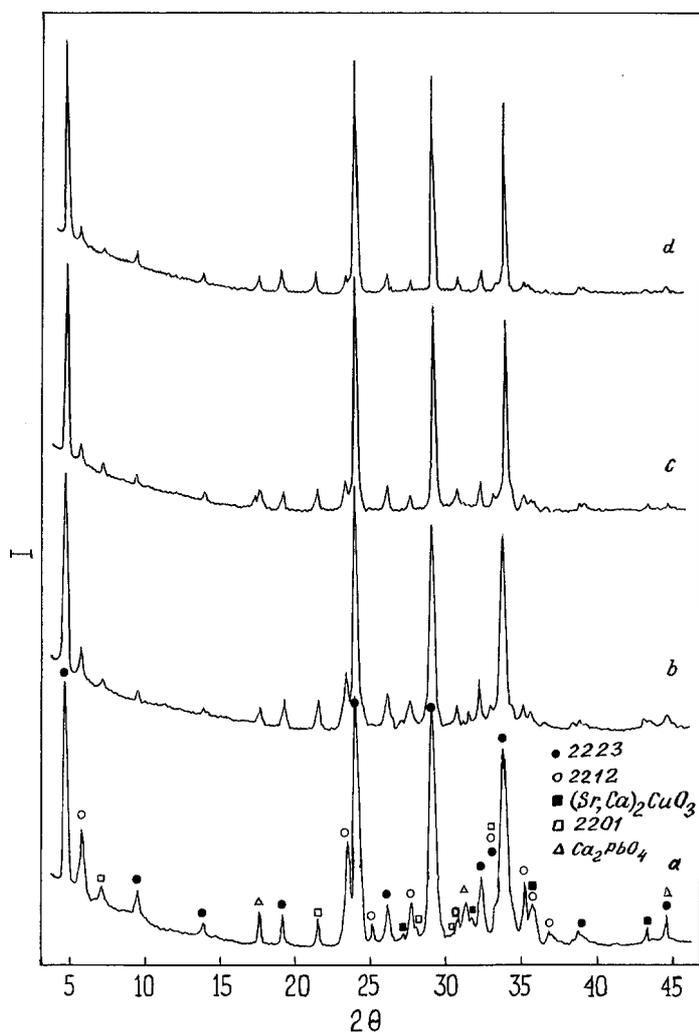


Рис. 2. Дифрактограммы образцов $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_{2-x}K_xCa_2Cu_3F_zO_{y-z}$ после синтеза при температуре $838^\circ C$ в течение 190 h. а) $x = 0$; $z = 0$; б) $x = 0$; $z = 0.8$; в) $x = 0.02$; $z = 0.8$; д) $x = 0.05$; $z = 0.8$.

одновременных частичных замещений кислорода фтором и стронция калием (рис. 2, *c, d*). При этом по мере увеличения концентрации калия от $x = 0.02$ до $x = 0.05$ объемное содержание фазы 2223 увеличивается от 90 до 93%, тогда как содержание фазы 2212 уменьшается. Помимо основных сверхпроводящих фаз (2223 и 2212) во всех исследованных образцах в качестве примесей присутствуют фазы 2201 и Ca_2PbO_4 , но их содержание намного меньше, чем в образцах, синтезированных при температурах $(820-827)^\circ\text{C}$. Содержание фазы Ca_2PbO_4 в образцах со фтором и калием несколько меньше, чем у исходного (без калия и фтора) образца (рис. 2). Что касается фазы $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$, то после синтеза при температуре 838°C она присутствует в очень малом количестве только в исходном образце, а в образцах с добавками F или (K,F) она не наблюдается на дифрактограммах. Значения параметров решетки фазы 2223, определенных из дифрактограмм, представленных на рис. 2, приведены в таблице. Видно, что введение в образцы F или (K,F) влечет за собой уменьшение параметров решетки. Более существенное уменьшение параметров решетки наблюдается в образцах с одновременными добавками (K,F). Отношение объемов элементарных ячеек для образцов с добавками F и (K,F) к объему элементарной ячейки образца без добавок составляло 0.9973 и 0.9913 соответственно; подобный эффект наблюдался ранее [3,8] при введении 0.4 моля CuF_2 вместо CuO в образцах состава $\text{Bi}_{1.65}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_2\text{-Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. Образцы с добавками K и F обладали более высокой твердостью, обнаруженной в процессе растирания таблеток, что может свидетельствовать о положительном влиянии этих добавок на механические свойства.

Температурные зависимости электросопротивления образцов, синтезированных при температуре 838°C , представлены на рис. 3, *a*. Для всех исследованных образцов на кривых $R(T)R(200)$ наблюдается сверхпроводящий переход вблизи температуры 110 К, обусловленный сверхпроводящей фазой 2223 с температурой нулевого сопротивления ($T_c(R=0)$), зависящей от состава образцов (см. таблицу) и почти неизменной температурой начала перехода (рис. 3). Добавки фтора и калия совместно со фтором при медленном охлаждении образцов понижали $T_c(R=0)$, хотя рентгеновские данные (рис. 2 и таблица) показывают, что содержание фазы 2223 в этих образцах велико. Частично это может быть связано с ухудшением качества слабых связей на межзеренных границах фазы 2223; об этом же свидетельствуют и более низкие значения критического тока образцов (см. таблицу). В дальнейшем образцы, синтезированные при температуре 838°C , были

Структурные и сверхпроводящие характеристики образцов состава $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{F}_z\text{O}_{y-z}$ ($x = 0; 0.02; 0.05; z = 0; 0.8$)

Количество $K(x)$ и $F(z)$	Фаза		$T_c(R=0)^*$ К	$j_c(77)$, A/cm ²	Параметры решетки**	
	2223(%)	2212(%)			a, Å	c, Å
$x = 0; z = 0$	72	28	109.8(108.7)	27.6	5.411	37.115
$x = 0; z = 0.8$	85	15	109.9(110.8)	4.5	5.406	37.083
$x = 0.02; z = 0.8$	90	10	106.6(101.0)	4.7	5.399	37.019
$x = 0.05; z = 0.8$	93	7	105.6(99.4)	2.6	5.398	36.972

* Значения $T_c(R=0)$, взятые в скобки, относятся к закаленным образцам.

** Параметры решетки приведены для фазы 2223.

отожжены на воздухе при такой же температуре в течение 1 h и закалены путем быстрого извлечения из печи. Рис. 3, *b* иллюстрирует влияние закалки на температурные зависимости электросопротивления образцов. $T_c(R=0)$ образца со фтором после закалки возрастает, в то же время эта температура для исходного образца и образцов с калием и фтором понижается (см. таблицу и рис. 3, *b*). Рентгеновские исследования не выявляют сколь-нибудь существенного влияния закалки на фазовый состав образцов, синтезированных в течение 190 h; фаза 2223 по-прежнему является доминирующей. Уменьшение $T_c(R=0)$ для исходного образца (72% фазы 2223) может быть связано с потерей кислорода, вызванной закалкой, что согласуется с литературными данными (см., например, [9]). Увеличение $T_c(R=0)$ для образца со фтором согласуется с результатами работы [4], в которой предполагается, что в образцах с добавками F концентрация носителей заряда должна быть выше оптимальной для получения максимальных значений T_c , и уменьшение содержания кислорода после закалки должно уменьшать концентрацию носителей заряда и — как следствие — увеличивать $T_c(R=0)$. Существование оптимальной концентрации носителей для максимальных T_c в висмутовой системе отмечалось в [9,10]. В рамках этих представлений наши результаты о уменьшении T_c в образцах с добавками (K,F) можно интерпретировать как следствие уменьшения концентрации носителей заряда относительно оптимальной в этом случае. В то же время результаты для образцов со фтором согласуются с результатами работы [4].

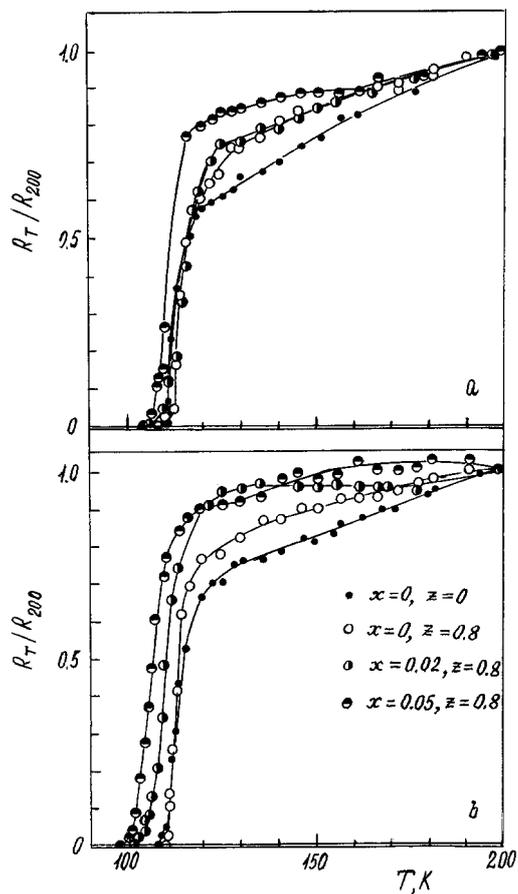


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления образцов состава $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{F}_z\text{O}_{y-z}$. *a*) после синтеза при температуре 838°C в течение 190 h (охлаждение с печью), *b*) после закалки от температуры 838°C .

Из сопоставления данных рис. 1 и 2 следует, что для увеличения объемного содержания фазы 2223 в процессе синтеза при температуре 838°C необходимо, чтобы в исходных кальцинированных материалах образовывалось максимально возможное количество фазы 2212 и про-

межуточных фаз Ca_2PbO_4 и $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ на стадии предварительного синтеза в интервале температур $(820-827)^\circ\text{C}$. Взаимодействие главным образом этих фаз в процессе синтеза при 838°C приводит к большому выходу фазы 2223 (до 93% для образца с $x = 0.05$ и $z = 0.8$).

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что в $(\text{Bi,Pb})\text{-Sr-Ca-Cu-O}$ системе одновременные частичные замещения кислорода фтором и стронция калием в образцах номинального состава $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ существенно увеличивают образование сверхпроводящей фазы 2223 в процессе синтеза при температуре 838°C . Закалка от температуры синтеза для образцов со фтором способствует увеличению, а в случае одновременных добавок (K,F) — уменьшению $T_c(R = 0)$ образцов. По-видимому, смеси фаз 2212, Ca_2PbO_4 и $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ являются эффективным исходным материалом для приготовления объемных образцов с высоким содержанием высокотемпературной сверхпроводящей фазы 2223.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского Фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] *Фадеева Е.Е., Ардашикова Е.Н., Поповкин Б.А. и др. // ЖНХ. 1993. Т. 38. № 3. С. 389–398.*
- [2] *Xiao-Hui Gao, Shu-Fen Jiang, De Gao et al. // Physica C 245. 1995. P. 66–68.*
- [3] *Xiao-Hui Gao, Wu X.L., Yan H., Yin Z.L. // Mod. Phys. Lett. 1990. B. 4. P. 137–144.*
- [4] *Wang X.-C., Hu P.-Y., Huang Z.-M. et al. // Physica C 233. 1994. P. 327–331.*
- [5] *Soo Young Lee, Shigeru Suchara, Shigeo Horiuchi // Physica C 185–189. 1991. P. 477–478.*
- [6] *Петрашко В.В., Семененко Ю.А., Новыш Б.В., Турцевич Д.М., Яруничев В.П. // СФХТ. 1992. Т. 5. № 5. С. 891–894.*
- [7] *Жигадло Н.Д., Петрашко В.В., Семененко Ю.А., Прыткова Н.А. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 14. С. 30–34.*
- [8] *Xiao-Hui Gao, Xiao-Cang Wang, Shu-Fen Jiang // Phys. Rev. 1994. B 50. N 2. P. 1237–1243.*
- [9] *Yang B.-F., Deng H., Wang X.-Y. et al. // Chin. J. Low Temp. Phys. 1992. V. 14. P. 283–293.*
- [10] *Nagoshi M., Suzuki T., Fukuda Y. et al. // Phys. Rev. 1991. B 43. P. 10445–10449.*