

УДК 538.945:548.855

©1994

ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО СОЕДИНЕНИЯ $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ В РАСТВОР-РАСПЛАВАХ ЩЕЛОЧНЫХ ХЛОРИДОВ

*В.Н.Осипов, Ю.Г.Носов, В.Н.Гурин, И.Н.Зимкин,
Н.Ф.Картенко, С.П.Никаноров*

Исследовались режимы синтеза висмутовых ВТСП-фаз в растворах из расплавов щелочных хлоридов. Найдены оптимальные температура и длительность выдержки для образования кристаллов $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ с $T_c = 100\text{--}110\text{ K}$ и параметрами кристаллической решетки $a = b = 5.391$, $c = 37.088\text{ \AA}$.

Со временем открытия висмутосодержащих ВТСП возникла необходимость в получении монокристаллов соединений $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (фаза 2212) и $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (фаза 2223), так как продвижение в понимании природы ВТСП требует изучения физических характеристик именно монокристаллов этих соединений [1,2]. В настоящее время монокристаллы 2212 получены различными способами [3], в том числе и с помощью раствора в расплавах хлоридов калия и натрия [4–6]. В то же время ни одним из известных способов еще не удалось вырастить монокристаллы 2223 в виде обособленных объектов правильной геометрической формы [3].

В данной работе исследовалась возможность получения монокристаллов фазы $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ из раствора в расплавах KCl ($T_m = 760^\circ\text{ C}$), NaCl ($T_m = 800^\circ\text{ C}$) и их эвтектической смеси.

Исходными материалами являлись порошки Bi_2O_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , CuO и PbO_2 , имеющие степень чистоты ЧДА, которые смешивались в пропорции $\text{Bi} : \text{Pb} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 1.7 : 0.3 : 2 : 2 : 3$ и подвергались отжигу при температурах 720, 760, 810° C в течение 5 h при каждой температуре с промежуточным перетиранием после каждого отжига. Рентгеновский фазовый анализ (РФА) полученного таким образом порошка показал, что в его состав входят две основные фазы: 2201 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$) с параметром решетки $c = 24.6\text{ \AA}$ и 2212 с $c = 30.7\text{ \AA}$, а также небольшое количество CuO , CaPbO_4 и других сложных оксидов исходных элементов.

Навеска указанного порошка массой 5 g смешивалась с флюсом KCl , NaCl или их эвтектической смесью в весовом соотношении 1:4. Опыт по плавке-синтезу включал в себя нагрев данной смеси в корундовом тигле на воздухе до температуры T , превышающей температуру плавления флюса, выдержку раствор-расплава при этой температуре в течение t часов и охлаждение тигля вместе с выключенной печью. В различных опытах температура T изменялась в пределах от 800 до

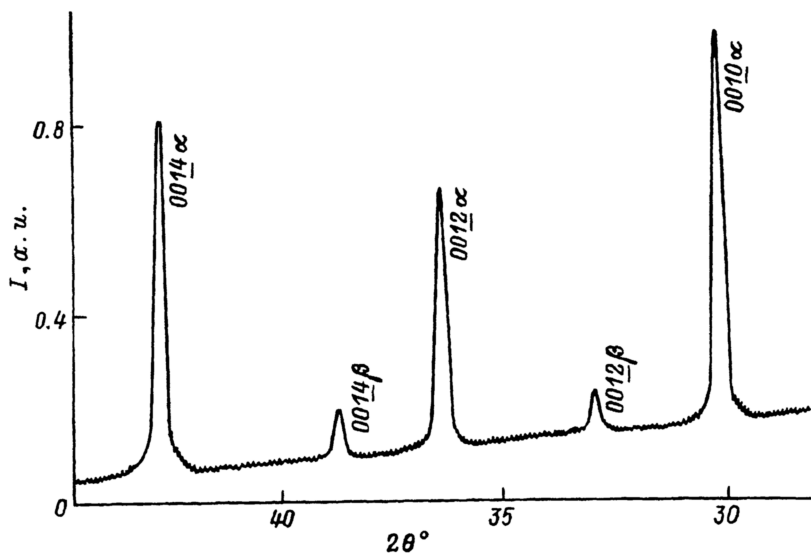


Рис. 1. Рентгенограмма выращенных кристаллов ВТСП. Излучение $K_{\alpha, \beta} \text{Fe}$. Присутствуют отражения $\{00l\}$, соответствующие только фазе 2223.

880° С, а время — от 1 до 200 h. В дальнейшем флюс растворялся в дистиллированной воде, а оставшаяся смесь просушивалась и исследовалась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 ($K_{\alpha} \text{Fe}$ -излучение) и оптическом микроскопе МБИ-15У-42.

Режимы проведения плавок и результаты РФА полученных кристаллических порошков приведены в табл. 1, 2 и на рис. 1, 2. Найдено, что из всех опробованных температур выдержки фаза 2223 образуется только в интервале 820–860° С в раствор-расплаве KCl.

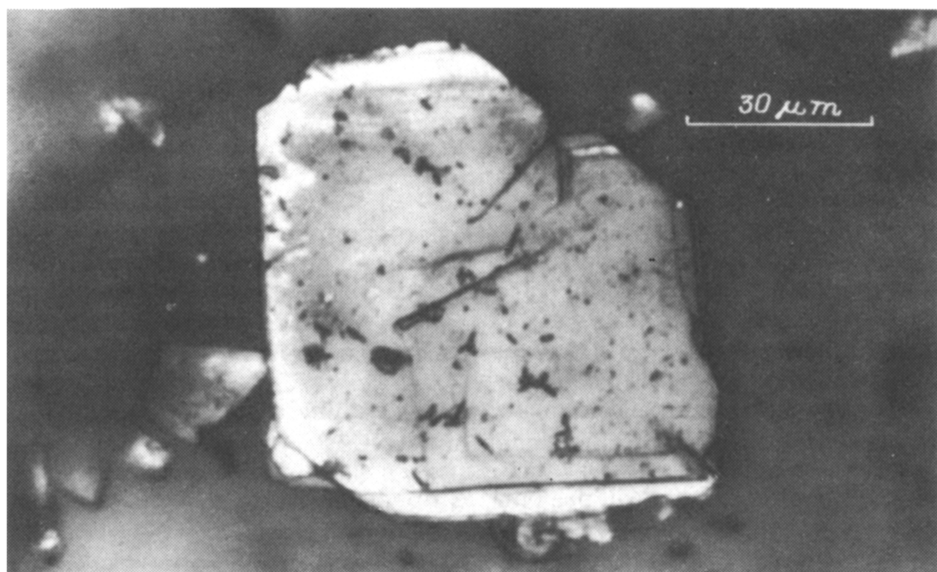


Рис. 2. Фотография типичного плоского кристалла фазы 2223.

Режимы проведения плавок и примерные количественные соотношения между полученными фазами (по результатам РФА). Растворитель — хлористый калий

Температура выдержки, T° , С	Время выдержки, h	Количественные соотношения между образовавшимися в навеске ВТСП-фазами			Другие фазы (малое количество)
		2201	2212	2223	
820	5	Малое количество	Основная фаза	Не обнаружена	CuO , Ca_2PbO_4
820	50	Не обнаружена	То же	То же	CuO , Ca_2PbO_4 , CaCu_2O_3
820	100	То же	—	Малое количество	CuO , Ca_2PbO_4 , Ca_2CuO_3
840	5	—	Подавляющая фаза	Не обнаружена	CuO , Ca_2PbO_4
840	10	—	Основная фаза	Малое количество	CuO , Ca_2CuO_3
840	50	—	Малое количество	Основная фаза	CuO , Ca_2CuO_3 , CaCu_2O_3
840	100	—	Не обнаружена	Подавляющая фаза	CuO , Ca_2PbO_4
860	5	Малое количество	Основная фаза	Малое количество	CuO , Ca_2CuO_3
860	50	Основная фаза	Не обнаружена	Не обнаружена	CuO , Ca_2CuO_3 , Ca_2PbO_4 , Sr_2PbO_4

Примечание. Малое количество 10–20 %, основная фаза 40–60 %, подавляющая фаза 70–90 %.

Таблица 2

Режимы проведения плавок и основная ВТСП-фаза. Растворители NaCl и NaCl-KCl

Растворитель	Время выдержки, h	Температура выдержки T , $^{\circ}\text{C}$		
		820	840	860
NaCl	5	2212	2212	2201
NaCl	50	2212	2201	2201
NaCl-KCl	5	2212	2201	2201
NaCl-KCl	50	2212	2201	2201

Для $T = 860^{\circ}\text{C}$ выдержка 5 h приводит к появлению фазы 2223 в небольших количествах (10–20 % по данным РФА), однако при увеличении t до 50 h эта фаза исчезает.

Для $T = 820^\circ \text{C}$ фаза 2223 появляется при значительно больших временах ($t = 100 \text{ h}$) и присутствует также в небольших количествах. Дальнейшее увеличение t не приводит к увеличению ее содержания.

В наибольшем количестве (70–90 %) фаза 2223 образуется при температуре 840°C . Найдено, что чем большее время раствор находится при 840°C , тем больше кристаллов фазы 2223 будет получено, однако после 100 h выдержки этот прирост останавливается. Таким образом, оптимальным являются $T = 840^\circ \text{C}$ и $t = 80 \div 100 \text{ h}$. При этих условиях проведения опыта на рентгенограмме имеются линии только одной ВТСП-фазы 2223 с параметрами тетрагональной решетки $a = b = 5.391$, $c = 37.088 \text{ \AA}$ наряду с очень слабыми линиями соединений CuO и Ca_2PbO_4 .

Изучение полученного порошка под микроскопом показало, что он содержит преимущественно тонкие, плоские, прямоугольные кристаллы (предположительно ВТСП-фаза) и кристаллические агрегаты неправильной формы (предположительно оксиды). Размеры плоских кристаллов лежат в пределах $10\text{--}100 \mu\text{m}$ по ширине и примерно $1 \mu\text{m}$ по толщине. С целью подтверждения того, что плоские кристаллы представляют собой фазу 2223, они были отобраны для дополнительного рентгеновского анализа. Кристаллы были ориентированы на кристаллодержателе таким образом, чтобы получить отражения типа $\{00l\}$. Для этого и с целью усиления интенсивности отражений съемка велась одновременно с 30–50 кристаллов, наклеенных под микроскопом на плоскую стеклянную подложку. Рентгенограмма (рис. 1) показывает, что отражения (0010) , (0012) и (0014) от монокристаллов соответствуют рефлексам только фазы 2223. Каких-либо следов фаз 2212 или 2201 не обнаружено. На рис. 2 приведена фотография типичного плоского кристалла фазы 2223, полученного в опыте продолжительностью 100 h при 840°C .

Проведена оценка температуры сверхпроводящего перехода T_c кристаллов, полученных в этой плавке-синтезе. По величине сигнала диамагнитной экранировки, пропорциональной диамагнитной восприимчивости кристаллов, $T_c = 100 \div 110 \text{ K}$.

Из табл. 1 следует также, что существует определенная последовательность образования ВТСП-фаз. Сначала из исходных компонентов обязательно формируется фаза 2212, а затем, при больших временах выдержки, развивается фаза 2223.

Опыты при тех же температурах с использованием растворителя из NaCl или эвтектической смеси NaCl-KCl не приводят к появлению фазы 2223 (табл. 2).

Таким образом, в работе показана возможность получения ВТСП-фазы 2223 в раствор-расплавах щелочных хлоридов. Только эта ВТСП-фаза формируется в раствор-расплаве KCl в узком интервале температур и при больших временах выдержки. Получены кристаллы фазы 2223, представляющие собой тонкие плоские пластинки квадратной или прямоугольной формы. По результатам РФА найдено, что кристаллы не содержат фаз 2201 или 2212 и являются монофазными. Физические свойства выращенных монокристаллов 2223 в настоящее время изучаются.

Список литературы

- [1] Левин А.А., Смолин Ю.И., Шепелев Ю.Ф., Сапожникова Л.М., Головенчиц Е.И., Санина В.А. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 8. С. 2170–2178.
- [2] Смирнов Б.И., Орлова Т.С., Криштопов С.В. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 8. С. 2250–2255.
- [3] Демьянец Л.Н. // УФН. 1991. Т. 161. № 1. С. 71–142.
- [4] Sneemeyer L.F., van Dover R.B., Glarum S.H., Sunshine S.A., Fleming R.M., Batlogg B., Siegrist T., Marshall J.H., Waszczak J.V., Rupp L.W. // Nature. 1988. V. 332. P. 422–424.
- [5] Shishido T., Shindo D., Ukei K., Sasaki T., Toyota N., Fukuda T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1989. V. 28(2). N 5. P. L791–L793.
- [6] Gorina J.I., Kaljujnaia G.A., Ktitorov V.I., Martovitsky V.P., Rodin V.V., Stepanov V.A., Tsvetkov A.A., Vedeneev S.I. // Sol. St. Comm. 1993. V. 85. N 8. P. 695–700.

Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
28 февраля 1994 г.