

УДК 538.945 : 548.3
 © 1991

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА НА ВНУТРЕНнюю СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВТСП-КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ Bi—Pb—Sr—Ca—Cu—O

*А. В. Амелин, М. П. Волков, В. Н. Васильев, А. И. Егоров,
 В. Д. Наумчик, Д. Д. Прокофьев, Д. В. Смирнов, В. Б. Трофимов*

Описана технология спекания практически однофазных образцов ВТСП-керамики системы Bi—Pb—Sr—Ca—Cu—O с $T_c > 100$ К. Измерены температурные зависимости магнитной восприимчивости, удельного электрического сопротивления и плотности критического тока образцов различного состава. Показано, что при спекании на воздухе лучший фазовый состав керамики получается, когда имеются в избытке Ca и Cu, в то время как синтез при пониженном парциальном давлении кислорода требует соотношения основных компонентов, близкого к идеальной стехиометрии высокотемпературной сверхпроводящей фазы Bi—Sr—Ca—Cu—O.

В системе Bi—Sr—Ca—Cu—O выделены три сверхпроводящие фазы, образующие гомологический ряд $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$ ($n=1, 2, 3$), в котором температура перехода T_c закономерно возрастает с увеличением числа n : $n=1$, T_c от 6 до 22 К (фаза 2201); $n=2$, низкотемпературная сверхпроводящая фаза (НСФ) с T_c от 80 до 90 К (2212); высокотемпературная сверхпроводящая фаза (ВСФ) с T_c от 110 до 120 К (2223). Получение ВТСП-керамики с наиболее высокой критической температурой в однофазном состоянии связано со значительными трудностями, так как фаза 2212 образуется в первую очередь и является более химически стойкой по сравнению с 2223, взаимное соотношение этих фаз в образце определяется исходной стехиометрией состава и видом термообработки [1-3]. Стабилизировать ВСФ в оксидах Bi—Sr—Ca—Cu—O удалось путем частичного замещения висмута на свинец [4]. Добавление Pb не меняет структуры основного соединения (параметр c незначительно меняется [4]) и в ряде случаев приводит к получению практически однофазных образцов [5].

Поиск оптимального химического состава и режимов твердофазного синтеза ВТСП-оксидов Bi—Pb—Sr—Ca—Cu—O проводился большой группой исследователей [5-10]. Полученные результаты хорошо согласуются и позволяют судить о том, что наилучшими сверхпроводящими свойствами обладают керамики, при твердофазном синтезе которых соблюдены следующие условия: спекание образцов проведено при 1108—1133 К [8, 11] с последующим медленным охлаждением в печи, скорость охлаждения не более 25—100 К/ч [12]; соотношение Bi : Pb примерно равно 4 ± 2 [7, 10, 13], излишний свинец приводит к увеличению концентрации Sr_2PbO_4 и смещению равновесия ВСФ—НСФ в сторону уменьшения концентрации ВСФ [7]; значительный избыток Ca и Cu при спекании на воздухе является предпосылкой для преимущественного формирования ВСФ [9, 14]; соотношение Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 3 с небольшим недостатком стронция является оптимальным, когда синтез ведется при пониженном парциальном давлении кислорода ($Ar(N_2) : O_2 = 12 : 1$ [6]).

Целью настоящей работы явились дальнейшее исследование и отработка технологии твердофазного синтеза ВТСП-керамики системы

Bi—Pb—Sr—Ca—Cu—O, т. е. изучение влияния режимов спекания и исходной стехиометрии образцов на их внутреннюю структуру и критические параметры.

В системе Bi—Pb—Sr—Ca—Cu—O выбраны составы $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_x$ (обр. 1), $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_{3.5}\text{O}_x$ (обр. 2, 3), $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.14}\text{Ca}_{3.5}\text{Cu}_{4.5}\text{O}_x$ (обр. 4), $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.96}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_x$ (обр. 5, 6), имеющие отношение $\text{Bi} : \text{Pb} = 4$ и 5.4 .

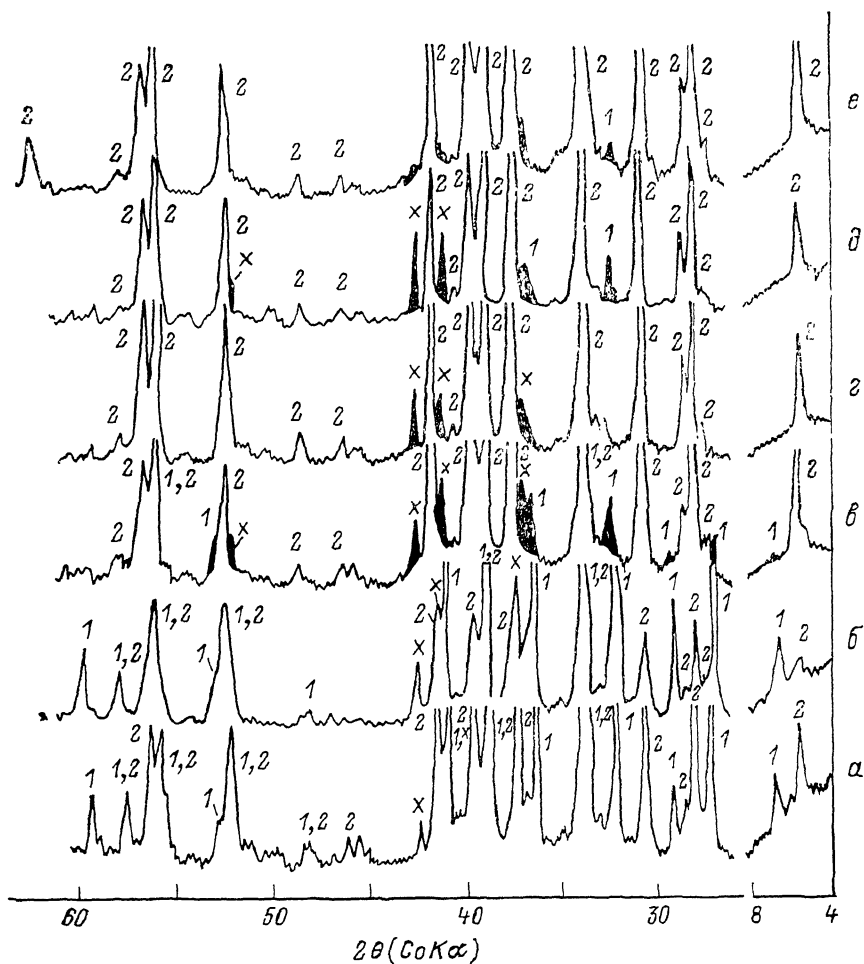


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм синтезированной ВТСП-керамики для образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г), 5 (д), 6 (е).

ВТСП-керамика обр. 1—4 получена в три этапа: низкотемпературная термообработка (973 К, 3 ч; 1073 К, 1—2 ч), охлаждение, перетирание и прессование в диски при давлении 5 т/см² (здесь и далее нагрев и охлаждение медленные, не более 200 К/ч); первая высокотемпературная термообработка (1093 К, 6 ч; 1113 К, 12 ч; 1133 К, 30 ч; для обр. 4 — 100 ч); охлаждение с печью (для обр. 2 на этом этапе синтез заканчивается), перетирание и прессование при давлении 5 т/см²; вторая высокотемпературная термообработка (1093 К, 6 ч; 1113 К, 12 ч; 1133 К, 30 ч; для обр. 4 — 100 ч); охлаждение.

Синтез обр. 5, 6 проводился в два этапа: низкотемпературная термообработка (973 К, 3 ч; 1073 К, 20 ч), охлаждение, перетирание и прессование при давлении 50 т/см²; высокотемпературная термообработка (1093 К, 12 ч; 1113 К, 60 ч).

Таблица 1

Состав и параметры элементарной ячейки
в приближении тетрагональной симметрии синтезированной ВТСП-керамики

Номер образ-ца	Состав	Фаза	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
1	$\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2,1}\text{Cu}_{3,2}\text{O}_x$	2212	3.810 (2)	30.76 (1)	446.6 (6)
		2223	5.413 (2)	37.12 (1)	1087.6 (16)
2	$\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2,5}\text{Cu}_{3,5}\text{O}_x$	2212	3.810 (2)	30.77 (1)	446.7 (6)
		2223	5.409 (4)	37.16 (4)	1087.4 (29)
3	$\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2,5}\text{Cu}_{3,5}\text{O}_x$	2212	3.808 (6)	30.76 (6)	446.2 (22)
		2223	5.412 (1)	37.21 (1)	1089.9 (9)
4	$\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2,14}\text{Ca}_{3,5}\text{Cu}_{4,5}\text{O}_x$	2223	5.408 (1)	37.10 (1)	108.0 (9)
5	$\text{Bi}_{1,84}\text{Pb}_{0,34}\text{Sr}_{1,96}\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,8}\text{O}_x$	2223	5.410 (1)	37.17 (2)	1087.7 (9)
6	$\text{Bi}_{1,84}\text{Pb}_{0,34}\text{Sr}_{1,96}\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,8}\text{O}_x$	2223	5.409 (1)	37.08 (1)	1084.9 (9)

Спекание обр. 5, 6 на втором этапе выполнено в атмосфере $\text{N}_2 : \text{O}_2 = 12 : 1$.

Измерение электрического сопротивления проводилось по стандартной четырехзондовой схеме на постоянном токе с плотностью 50 мА/см². Контакты к образцам получены втиранием индий-галлиевой эвтектики или проводящей серебряной пасты. Температура измерялась градуированной медь-константановой термпарой. Зависимости действительной части магнитной восприимчивости от температуры получены с помощью моста взаимной индуктивности Хартсхорна на частоте 1 кГц при амплитуде модуляции поля 0.1 Э. Измерение плотности критического тока I_c при температуре жидкого азота выполнено четырехзондовым или бесконтактным методом на кольцах [15], изготовленных из сверхпроводника. Рентгенофазовый анализ сделан в CoK_α излучении на дифрактометре ДРОН-2. Исследования морфологических особенностей и неоднородности элементного состава ВТСП-керамики проведены на рентгеновском комплексе «САМЕВАХ» [16–18].

Кристаллографические параметры полученной керамики приведены в табл. 1, а фрагменты рентгенограмм — на рис. 1. В обр. 1 (рис. 1) соотношение ВСФ и НСФ примерно равное, улучшить его фазовый состав увеличением времени высокотемпературного спекания или путем выполнения еще одной дополнительной термообработки, включающей перетираание и прессование, не удалось. Обр. 2 (рис. 1) характеризуется преобладанием НСФ, ВСФ меньше половины и X-фазы $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{CuO}_3$ — следы. В данном случае 30 ч отжига недостаточно для полного формирования ВСФ. После выполнения второй высокотемпературной обработки этого состава (обр. 3) фаза 2223 становится преобладающей (порядка 70 %; пики, которые не относятся к ВСФ, для наиболее совершенных обр. 3–6 на рис. 1 зачернены). Дальнейшее увеличение времени спекания при 1133 К не приводит к каким-либо существенным изменениям дифрактограмм. Как уже отмечалось, в работах [9, 14] указано, что существенный избыток Са и Си является предпосылкой к формированию ВСФ. Это подтверждается результатами, полученными при синтезе обр. 1–3, в которых не удалось получить фазу 2223 без примесей посторонних сверхпроводящих соединений. Синтез ВТСП-оксидов с большим избытком Са и Си (составы $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2,14}\text{Ca}_{2,5+y}\text{Cu}_{3,5+y}\text{O}_x$, $y=1, 2, 3$) показал, что при $y=1$ (рис. 1, обр. 4) ВТСП-керамика почти полностью представляется ВСФ. Дальнейшее возрастание y сопряжено с уменьшением концентрации 2223 (формирования 2212 не отмечается) и появлением примесей типа CuO , $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{CuO}_3$, PbCa_2O_4 .

Высокотемпературная обработка составов 1–4 при 1133 К, очевидно, является оптимальной. При 1143 К формирование ВСФ прекращается. Дальнейшее увеличение температуры спекания приводит к достаточно быстрой деструкции фазы 2223 (для полного разложения 2223 при 1168 К

Электрофизические свойства ВТСП-керамики
системы Bi—Pb—Sr—Ca—Cu—O

Номер образ-ца	$\rho(300)$, мОм·см	I_c при 77 К, А/см ²	T_c , К				Примечание
			по данным резистивных измерений		по данным магнитных измерений		
			начало перехода	конец перехода	начало перехода	конец перехода	
2	15.2	0.5	120.0 105.0	107.0 97.5	106.0 99.0	102.0 84.5	Двойной переход по ρ и χ
3	3.7	4.5	115.5	104.5	108.5	90.0	
4	2.6	30.0	114.0	105.0	104.5	95.0	Двойной переход по χ То же
5	2.21	65.0	119.0	100.5	111.0	106.0	
6	1.95	65.0	118.0	102.0	104.0 125.0 111.0	85.0 115.0 92.0	

требуется 10 мин, при 1188 К — 2—5 мин), связанной, по-видимому, с расплавлением (частичным расплавлением) образца [7].

Синтез обр. 5, 6 осуществлялся при пониженном давлении O_2 . В данном случае ВСФ резко преобладает (содержание порядка 80 %), фаз 2212 и X отмечаются следы. Следует отметить, что фазовый состав обр. 5 значительно лучше обр. 3, несмотря на то что технология его изготовления проще (содержатся всего два этапа, спекание проведено при более низких температурах и за меньшее время). Добиться дальнейшего улучшения структуры обр. 5 удалось путем его облучения γ -квантами ^{60}Co (рис. 1, обр. 6; облучение 248 ч при мощности дозы излучения 18 крад/ч). После облучения интенсивность рефлексов, соответствующих ВСФ, существенно возросла, в то время как интенсивность рефлексов, соответствующих фазам 2212 и X, уменьшилась.

Анализ микроструктуры поверхности обр. 2—5 свидетельствует о том, что исследуемые объекты представляют собой сложную гетерогенную систему с кристаллическими образованиями различной формы и размера. Согласно данным рентгеновского микроанализа с поверхности 500×500 мкм, средний химический состав поверхности всех образцов примерно одинаковый. При уменьшении площади поверхности, с которой снимается информация до 3×3 мкм, отмечается значительная неоднородность концентраций основных элементов материала. Здесь необходимо особо подчеркнуть, что даже отдельные микрокристаллы имеют переменный химический состав.

На рис. 2 приведены зависимости $\rho(T)$ и $\chi(T)$; номер кривой соответствует номеру образца. В табл. 2 приведены значения температур начала и конца перехода, определяющие ΔT_c по ρ , χ и величины критических токов при 77 К, измеренные бесконтактным методом на кольцах. Независимо от исходной стехиометрии и вида обработки все образцы имеют металлический ход зависимости сопротивления от температуры при $T > T_c$. Перколяционный характер проводимости в рассматриваемых соединениях приводит к большому отличию критических температур, оп-

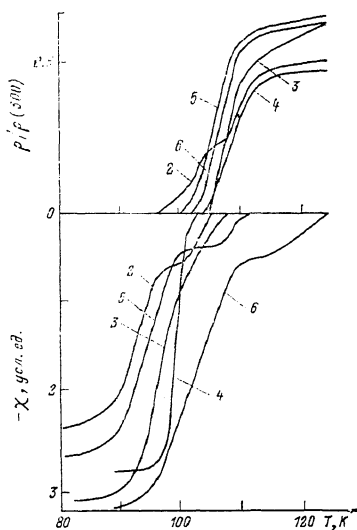


Рис. 2. Зависимости удельного электрического сопротивления ρ и действительной части магнитной восприимчивости χ от температуры.

ределяемых по $\rho(T)$ и $\chi(T)$ (табл. 2). При измерении $\rho(T)$ нулевое сопротивление достигается, когда появляется непрерывный путь между потенциальными контактами с наиболее высокой T_c ; при этом большая часть материала может быть еще не сверхпроводящей, а следовательно, $\chi(T)$ будет слабо отличаться от восприимчивости в нормальном состоянии. Можно сказать, что $\chi(T)$ больше отражает объемные свойства материала, а $\rho(T)$ в значительной степени определяется областями с наиболее высокой критической температурой и меньшим контактным сопротивлением между сверхпроводящими зернами. В этом смысле поведение обр. 2—5 является характерным: переход по восприимчивости начинается при более низкой температуре, чем по сопротивлению, и ширина перехода по восприимчивости больше. Исключением из этого правила является облученный образец, у которого переход по $\chi(T)$ начинается при 125 К. Предыдущие исследования воздействия γ -облучения ^{60}Co на свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ показывают, что параметры решетки и фазовый состав образцов не меняются, а имеет место уширение сверхпроводящего перехода [19, 20]. У керамики на основе Bi-Sr-Ca-Cu-O также происходит радиационное увеличение сопротивления, однако при этом, как правило, повышается температура сверхпроводящего перехода (в отдельных случаях до 10 К; см., например, [21]). В нашем случае существует ряд дополнительных особенностей, сводящихся к следующему: падение концентрации примесных фаз (фазы X и 2212; рис. 1) и увеличение интенсивности рефлексов, соответствующих ВСФ; при этом имеет место существенное уменьшение объема элементарной ячейки фазы 2223 (табл. 1); уширение перехода по магнитной восприимчивости и его сдвиг в область более высоких температур (рис. 4), увеличение T_c примерно на 2 К по резистивным и на 7 К по данным магнитных измерений.

В настоящее время на основании нескольких опытов трудно объяснить природу данных изменений в облученном образце и утверждать, что они носят закономерный и воспроизводимый характер.

В заключение необходимо отметить, что в полученных образцах плотность критического тока I_c характеризуется типично малым для керамических материалов значением 10^2 А/см² при 77 К.

Подводя итог проведенному исследованию ВТСП-оксидов на основе Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O , можно заключить следующее.

1. Отработана воспроизводимая технология синтеза практически однофазных по данным рентгеновского анализа и электрофизических измерений образцов с $T_c > 100$ К на воздухе и при пониженном парциальном давлении кислорода. Показано, что при спекании на воздухе лучший фазовый состав керамики получается, когда имеются в избытке Са и Сu, в то время как синтез при пониженном давлении O_2 требует соотношения компонентов, близкого к 2223. Указаны оптимальные режимы синтеза, обеспечивающие максимальную концентрацию ВСФ.

2. Показано, что сверхпроводящие свойства составов на основе Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O лучше, чем Bi-Sr-Ca-Cu-O и Y-Ba-Cu-O . Однако достигнутые результаты не являются предельными, так как полученные образцы являются неоднородными по химическому составу и рыхлыми.

Список литературы

- [1] Hatano T., Aota K., Ikeda S. et al. // J. Appl. Phys. 1988. V. 27 (11). P. L2055—L2058.
- [2] Buckley R. G., Tallon J. L., Grown J. W. M. et al. // Physica C. 1988. V. 156. P. 1121—1124.
- [3] Green S. M., Mer Y., Jiang C. et al. // Moden Phys. Lett. B. 1988. V. 2 (7). P. 873—876.
- [4] Ramesh R., Thomas G., Green S. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38 (10). P. 520—522.
- [5] Uzumaki T., Yamahaka K., Kamehara N. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1989. V. 28 (2). P. L75—L77.

- [6] Endo V., Koyama S., Kawai T. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1989. V. 28 (1). P. L12—L15.
- [7] Oota A., Kirihigashi A., Sasaki Y. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27 (12). P. L2289—2292.
- [8] Kikuchi A., Matsuda M., Takata M. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27 (12). P. L2300—L2303.
- [9] Kijima N., Endo H., Tsuchida J. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27 (10). P. L4500—L4504.
- [10] Jian C., Zuyao C., Yitai Q. et al. // Solid State Comm. 1988. V. 68 (3). P. 327—330.
- [11] Enami H., Kawahara N., Shinoharu T. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1989. V. 28 (3). P. L377—L379.
- [12] Kikuchi A., Matsuda M., Takata M. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1989. V. 28 (3). P. L371—L372.
- [13] Zhu B., Lei L., Yuan S. L. et al. // Physica C. 1989. V. 157 (2). P. 370—374.
- [14] Горобченко В. Д., Иродова А. В., Жарников М. В. и др. // СФХТ. 1989. Т. (7). С. 53—57.
- [15] Вострехин У. В., Смоляк В. М., Ермаков Г. В. // I Всес. совещ. по проблемам диагностики ВТСП. Черногоровка, 1989. С. 122.
- [16] Togano K., Kumakura H., Dietderich D. R. // Cryogenics. 1989. V. 29 (3). P. 286—290.
- [17] Kim C. J., Rhee C. K., Lee H. G. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1989. V. 28 (1). P. L45—L48.
- [18] He Q., Yu D., Chang S. et al. // Phys. Lett. A. 1988. V. 133 (7, 8). P. 441—446.
- [19] Топчан Л. С., Квирикашвили Т. Ш., Бродский Б. В. и др. // СВХТ. 1989. Т. 2 (6). С. 60.
- [20] Nikonov A. A., Sotnikov G. V., Tokarev A. S. et al. // IEEE Transaction on Magnetics. 1989. V. 25 (2). P. 2579—2582.
- [21] Boiko B. B., Korchunov F. P., Gatalskii G. V. et al. // Phys. Stat. Sol. (a). 1989. V. 113 (2). P. K235—K240.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
16 апреля 1990 г.
В окончательной редакции
5 ноября 1990 г.