

# Влияние примеси Pb в системе Bi–Sr–Ca–Cu–O на формирование кристаллов 2212, выращенных из раствора в расплаве KCl с использованием предварительно синтезированных соединений (прекурсоров)

© В.Н. Осипов, И.Н. Зимкин, В.Н. Гурин, Ю.Г. Носов

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 25 июля 1996 г.)

Для получения кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (2212) применено сочетание раствор-расплавного метода и твердофазного синтеза сложных окислов. Замена части висмута свинцом приводит к изменению ориентации ростовых слоев на плоскости (001) кристалла 2212 с ромбической решеткой. Отмечено увеличение размеров и повышение совершенства кристаллов при введении Pb в состав прекурсоров.

Одним из новых важных направлений в физике твердого тела является исследование высокотемпературной сверхпроводимости сложных оксидных соединений, в частности соединений на основе висмута. К настоящему времени установлено, что в системе Bi–Sr–Ca–Cu–O существуют три основные сверхпроводящие фазы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  ( $n = 1, 2, 3$  — число плоскостей CuO между двойными слоями BiO). Температура полного перехода в сверхпроводящее состояние для  $n = 1, 2, 3$  равна 20, 85 и 105 К соответственно. Наибольшее число экспериментальных данных получено для фазы 2212, так как она имеет температуру перехода выше температуры жидкого азота, и кристаллы можно получить различными способами [1–4]. В то же время качество кристаллов фазы 2212 остается невысоким из-за несовершенства структуры. Это видно при исследовании их физических характеристик, например, при магнитных измерениях [5]. С другой стороны, по данным [6], существует возможность поднять температуру перехода для 2212 до 100 К при замене части висмута свинцом.

В связи с этим представляет интерес исследование влияния Pb на формирование структуры 2212, определяющей физические свойства фазы. В предлагаемой работе изучались ограниченные (идиоморфные) монокристаллы, имеющие поверхности свободного роста, что позволило исследовать влияние Pb на морфологию поверхности (001) кристалла фазы 2212.

## 1. Эксперимент

Для получения кристаллов использовали синтез из раствора в расплаве KCl с применением предварительно полученных двойных и тройных окислов (прекурсоров). Этот способ является комбинацией твердофазного синтеза прекурсоров, использованного в [7], и метода выращивания кристаллов сверхпроводников из раствора в расплаве в [8]. Из исходных реактивов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , PbO,  $\text{SrCO}_3$ , CaO, CuO (все 99.99% чистоты)

предварительно составляли смеси Bi:Sr = 1:1 (или Bi:Pb:Sr = 0.8:0.2:1) и Ca:Cu = 1:1. Отжиг этих смесей проводили при 700, 800 и 840°C в течение 10 h при каждой температуре с перетирированием порошка между отжигами. Далее прекурсоры перемешивали в соотношении Bi:Sr:Ca:Cu = 1:1:1:1 (или Bi:Sr:Ca:Cu = 0.8:0.2:1:1:1 с частичной заменой висмута свинцом).

Полученную смесь прекурсоров перемешивали с KCl (99.9% чистоты) в весовом соотношении 1:20. Спонтанный рост кристаллов проходил в алундовом тигле при температуре 840°C в течение 5 h. Затем расплав охлаждался от этой температуры до комнатной при выключенной печи. После растворения KCl в дистиллированной воде оставшаяся часть навески была использована для дальнейших исследований. Морфологию кристаллов 2212 изучали в оптическом микроскопе МБИ-15У, периоды решетки определяли методом рентгеновской дифракции, магнитные характеристики были получены по изменению индуктивности катушки с сердечником из исследуемого вещества в зависимости от температуры. Кристаллографические направления решетки определяли рентгеновским методом.

## 2. Результаты и обсуждение

Согласно данным рентгеновского фазового анализа (РФА), как с добавлением свинца, так и без него формируется фаза 2212 вместе с небольшим количеством (до ~ 10%) CuO,  $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}$ , а также  $(\text{Ca,Sr})_2\text{PbO}_4$  при добавлении свинца. Параметры решетки ромбической фазы 2212 без Pb составляют  $a = 5.390(4)$  Å,  $b = 5.403(5)$  Å,  $c = 30.84(2)$  Å; при замене части висмута свинцом  $a = 5.377(4)$  Å,  $b = 5.384(4)$  Å,  $c = 30.75(2)$  Å.

Кристаллы 2212 после затвердевания расплава оказываются на дне слитка совместно с агрегатами кристаллов сопутствующих фаз или отдельно от них.

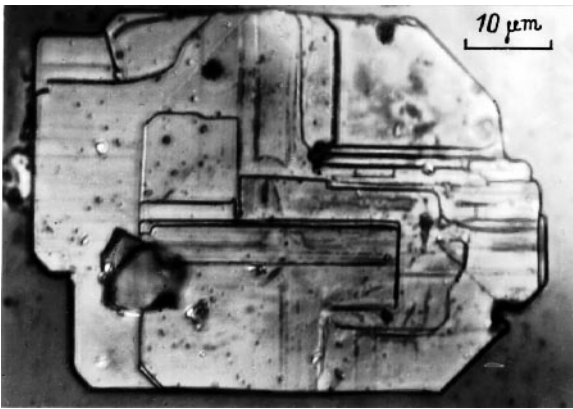


Рис. 1. Кристалл фазы 2212 без Pb.

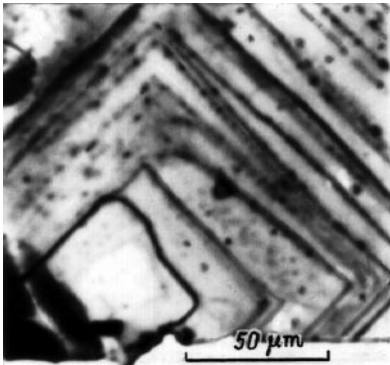


Рис. 2. Кристалл фазы 2212 при частичной замене Bi на Pb.

Кристаллы 2212 представляют собой прямоугольные пластины с уплощением в направлении  $\langle 001 \rangle$  и кроме граней  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$ ,  $\langle 001 \rangle$  могут иметь грани  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  (рис. 1, 2). Максимальные размеры кристаллов без Pb составляют  $\sim 100 \times 100 \mu\text{m}$ , а со свинцом  $\sim 200 \times 200 \mu\text{m}$  при толщине около  $10 \mu\text{m}$  в обоих случаях. На грани  $\langle 001 \rangle$  отчетливо видны ростовые слои, обусловленные диффузионными процессами на поверхности кристалла. Источниками слоев роста, как правило, являются дефекты поверхности или ребра кристаллов (рис. 1, 2).

В кристаллах без Pb ступени роста располагаются в направлениях  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 010 \rangle$  ромбической решетки фазы 2212. В кристаллах с Pb ступени роста становятся параллельными кристаллографическим направлениям  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 010 \rangle$  кубической решетки перовскитовой структуры с  $a^* = a/\sqrt{2} \approx 3.8 \text{ \AA}$  (где  $a \approx b \approx 5.4 \text{ \AA}$  — параметр ромбической квазитетрагональной решетки фазы 2212), т.е. разрастание поверхностного слоя происходит путем присоединения атомов к ступени, ориентированной под углом  $45^\circ$  по отношению к направлению ступеней роста в кристаллах без свинца (рис. 3).

Известно, что в висмутовых сверхпроводниках существуют модуляции межатомных расстояний в плоскости  $bc$  с периодичностью примерно  $27 \text{ \AA}$  [9,10], приводящие к искажению решетки и появлению рельефа на поверхности  $\langle 001 \rangle$ . Существование таких искажений, по-видимому, служит причиной развития слоев роста только в направлениях, параллельных направлениям  $\langle 100 \rangle$  или  $\langle 010 \rangle$  ромбической решетки 2212, и торможения движения ступеней в направлениях, параллельных  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ . Замена части висмута свинцом до 30 at.% приводит к появлению модуляции другого типа с периодичностью  $\sim 50 \text{ \AA}$  вдоль направления параметра  $b$  с одновременным ослаблением рефлексов, связанным со снижением величины искажений [11–14]. Допирование Pb, согласно данным РФА, приводит также к сближению параметров  $a$  и  $b$  в решетке фазы 2212.

В результате таких изменений в структуре слоев роста становится энергетически выгодно развиваться в направлениях, параллельных направлениям  $\langle 100 \rangle$  и

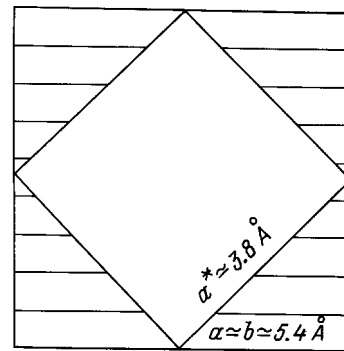


Рис. 3. Кристаллическая решетка фазы 2212 и перовскита в плоскости  $\langle 001 \rangle$ .  $a^*$  — параметр тетрагональной решетки структуры перовскита,  $a \approx b$  — параметр квазитетрагональной решетки 2212.

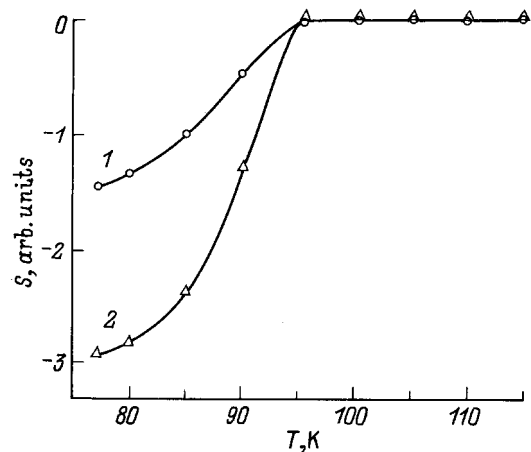


Рис. 4. Зависимость магнитной восприимчивости  $S$  от температуры  $T$ . 1 — без Pb, 2 — с Pb.

(010) кубической решетки перовскита, имеющей более высокую степень симметрии, чем решетка фазы 2212.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что допирование Pb приводит в результате структурных изменений к облегчению формирования фазы 2212 в раствор-расплаве KCl. Об этом свидетельствуют не только увеличение размеров кристаллов и более регулярная картина ступеней роста, но и результаты определения температурного интервала перехода в сверхпроводящее состояние, полученные по магнитным измерениям (рис. 4). Замена части висмута свинцом приводит к увеличению магнитной восприимчивости примерно в 2 раза при сохранении начала перехода в сверхпроводящее состояние около 95 К.

Таким образом, замена части висмута свинцом приводит к формированию ростовых слоев на поверхности (001) кристалла фазы 2212 со ступенями, параллельными параметру  $a^*$  кубической решетки перовскита, в отличие от кристаллов без Pb, где ступени роста расположены параллельно осям  $a$  и  $b$  ромбической решетки фазы 2212. Причиной изменений в морфологии поверхности кристалла, как предполагается, могут быть различия в модуляции структуры и сближение параметров  $a$  и  $b$  решетки фазы 2212. Такие изменения структуры повышают совершенство сверхпроводящей фазы, приводят к увеличению размеров кристаллов и таким образом благоприятно влияют на формирование кристаллов 2212 из прекурсоров в раствор-расплаве KCl.

## Список литературы

- [1] G. Balestrino, U. Gambardella, Y.L. Liu, M. Marinelli, A. Paoletti, P. Paroli, G. Paterno. *J. Cryst. Growth* **92**, 3/4, 674 (1988).
- [2] B. Wanklyn, E. Dieguez, C.C. Kang, A.K. Pradhan, J.W. Hodly, Hu Yomle, D. Smith, F. Wondre, P.A. de Groot. *J. Cryst. Growth* **128**, 5/6, 738 (1988).
- [3] T. Yasuda, S. Takano. *Jap. J. Appl. Phys.* **30**, 3, L439 (1991).
- [4] Lu Zhang, J.Z. Liu, M.D. Lan, P. Klavins, R.N. Shelton. *Phys. Rev.* **B 44**, 18, 10190 (1991).
- [5] D.B. Mitzi, L.W. Lombardo, A. Kapitulnik, S.S. Laderman, R.D. Jacowitz. *Phys. Rev.* **B 41**, 10, 6564 (1990).
- [6] G.K. Padam, B. Gogia, R.B. Tripathi, M. Sharma, B.K. Das. *Solid State Commun.* **88**, 2, 153 (1993).
- [7] T.W. Huang, N.C. Wu, M.P. Hung, J.W. Lion, W.N. Wang, S.E. Hsu, P.C. Yao, M.F. Tai, H.C. Ku, T.S. Chin. *J. Mat. Sci.* **24**, 7, 2319 (1989).
- [8] В.Н. Осипов, Ю.Г. Носов, В.Н. Гурин, И.Н. Зимкин, Н.Ф. Картенко, С.П. Никаноров. *ФТТ* **36**, 8, 2451 (1994).
- [9] Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, E. Takajama-Muromachi, S. Takekawa, S. Horiuchi. *Jap. J. Appl. Phys.* **27**, 5, L827 (1988).
- [10] Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, S. Horiuchi. *Jap. J. Appl. Phys.* **28**, 6, L946 (1989).
- [11] C.H. Chen, D.J. Werder, G.P. Espinosa, A.S. Cooper. *Phys. Rev.* **B 39**, 7, 4686 (1989).
- [12] R. Ramesh, M.S. Hegle, C.C. Chang, J.M. Tarascon, S.M. Green, H.L. Luo. *J. Appl. Phys.* **66**, 10, 4878 (1989).
- [13] J. Ma, P. Almeras, R.G. Kelly, H. Berger, G. Margaritondo, X.Y. Cai, Y. Feng, M. Onellion. *Phys. Rev.* **B 51**, 14, 9271 (1995).
- [14] A. Cota, A. Kirihigashi, Y. Sasaki, K. Ohba. *Jap. J. Appl. Phys.* **27**, 12, L2289 (1988).