

05.4;12

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК Cs НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА (Bi, Pb)-Sr-Ca-Cu-O СВЕРХПРОВОДНИКОВ

© В.В.Петрашко, Н.Д.Жигadlo, Ю.А.Семененко

Среди известных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) сверхпроводники висмутовой системы в практическом отношении обладают рядом преимуществ [1]. Применение их сдерживается низкими значениями критической плотности тока (J_c), обусловленными в основном крипом потока и слабым межзерненным спариванием [2,3]. К тому же J_c оказывается очень чувствительной к условиям приготовления образцов [4]. Поэтому очень важным является выяснить оптимальные условия приготовления образцов с высоким содержанием фазы 2223 с улучшенными межзерненными связями и сверхпроводящими свойствами.

В этой работе мы сообщаем результаты о влиянии добавок Cs на образование сверхпроводящих фаз, микроструктуру и свойства в (Bi, Pb)-Sr-Ca-O системе.

Образцы номинального состава $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Cs}_x\text{O}_y$ ($x = 0.0-1.0$) были приготовлены методом твердофазного синтеза на воздухе из смесей порошков оксидов Pb, Cu, Bi и карбонатов Ca, Sr и Cs класса о. с. ч. в интервале температур 770–860°C. Отжиг образцов осуществлялся в несколько стадий с промежуточным их перетирированием. Температурные зависимости электрического сопротивления $\rho(T)$ и J_c образцов измеряли обычным четырехзондовым методом на постоянном токе; критерий критического тока был 1 мВ/см. Фазовый состав образцов определяли на дифрактометре ДРОН-4-07 (CuK_α излучение). Магнитная восприимчивость измерялась на коммерческом Lake Shore AC магнитометре. Микроструктура исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-820, а микроанализ — CAMEBAX SX50.

На рис. 1 приведены дифрактограммы исследованных образцов. Как видно, образцы, в состав которых Cs не был добавлен ($x = 0.0$), и с малыми добавками Cs ($x = 0.1$) состоят из смеси двух сверхпроводящих фаз 2212 и 2223 с преобладающим содержанием фазы 2212 и очень малым количеством примесей в виде фазы 2201 и соединения Ca_2PbO_4 в образце с $x = 0.0$. С увеличением x интенсивность пиков высокотемпературной (110 K) фазы 2223 увеличивается,

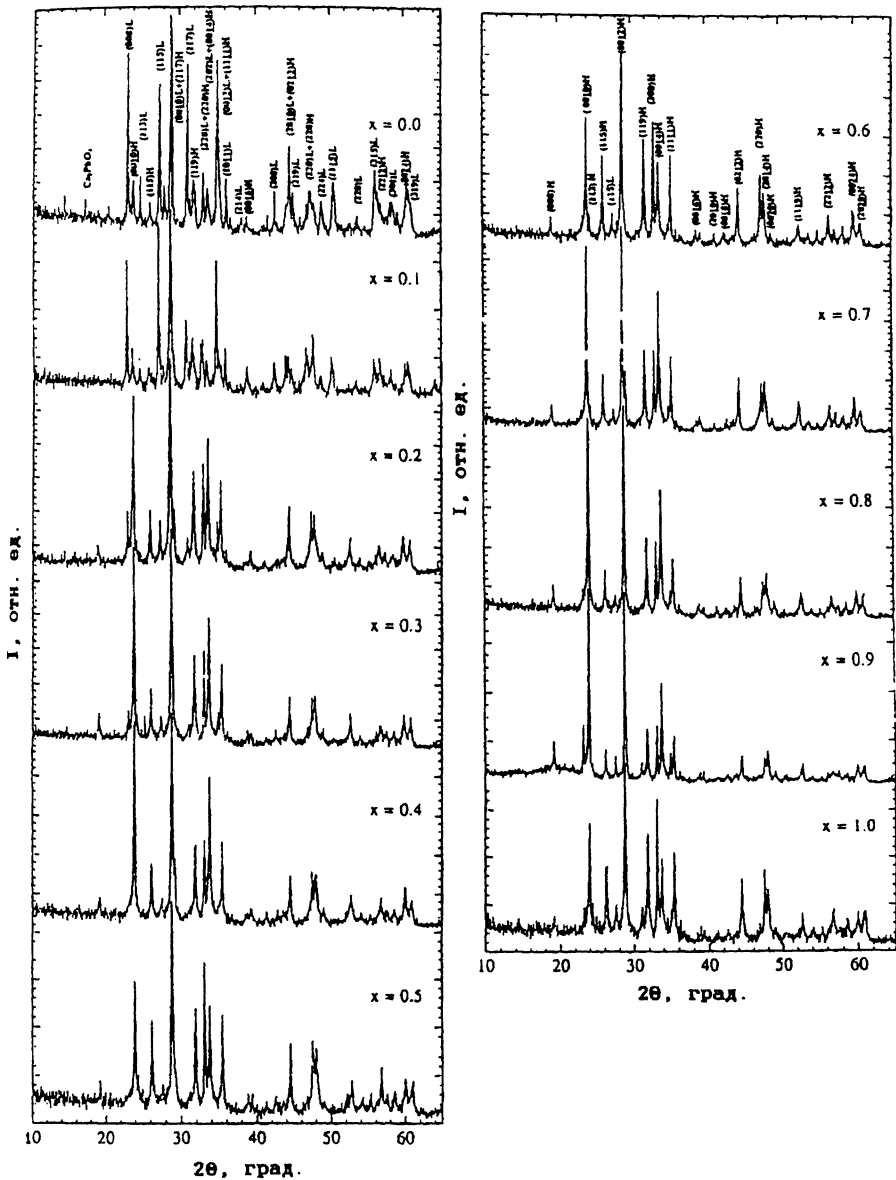


Рис. 1. Дифрактограммы образцов состава $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Cs}_x\text{O}_y$ ($x = 0.0 - 1.0$). H — рефлексы, принадлежащие фазе 2223; L — фазе 2212.

Номер образца	Количество Cs(x)	$T_c^{\#}$	T_c°	$J_c(77\text{ K})$	Параметры решетки *	
		К	К	А/см ²	a, Å	c, Å
1	0.0	112	105.1	16.7	5.391	36.826
2	0.1	112	106.1	56.0	5.405	36.938
3	0.2	112	105.3	60.9	5.403	37.112
4	0.3	112	106.0	60.9	5.398	37.062
5	0.4	112	102.6	48.0	5.385	37.000
6	0.5	112	105.1	36.0	5.387	37.042
7	0.6	112	104.0	48.0	5.387	37.018
8	0.7	112	105.9	128.0	5.393	37.062
9	0.8	112	105.0	41.7	5.382	36.959
10	0.9	112	105.9	36.0	5.390	37.000
11	1.0	112	105.0	26.9	5.393	37.055

* Параметры решетки приведены для фазы 2223.

тогда как интенсивность пиков низкотемпературной (80 К) фазы 2212 уменьшается и для образцов с $x = 0.4-0.8$ они почти полностью исчезают. Это указывает на то, что образование фазы 2223 в образцах значительно увеличивается с добавками Cs и при $x = 0.4-0.8$ образуются почти рентгеновски однофазные образцы. С дальнейшим увеличением содержания Cs ($x = 0.9; 1.0$) объемная фракция фазы 2223 в образцах несколько уменьшается, а фазы 2212 увеличивается. Добавки Cs не приводят к систематическим и существенным изменениям параметров решетки, хотя параметр c незначительно увеличивается (см. таблицу). Ионный радиус Cs^{+1} ($r = 1.81\text{Å}$) больше ионных радиусов Bi^{+3} ($r = 1.17\text{Å}$), Sr^{+2} ($r = 1.40\text{Å}$), Ca^{+2} ($r = 1.26\text{Å}$), Pb^{+2} ($r = 1.33\text{Å}$), Pb^{+4} ($r = 0.92\text{Å}$) и Cu^{+2} ($r = 0.87\text{Å}$) [6]. Кроме того, Cs является более электроположительным элементом по сравнению с Sr, Ca, Cu и Bi [7]. Поэтому маловероятно, что Cs может замещать какой-нибудь из этих элементов в кристаллической структуре фазы 2223. Подтверждением этого служат результаты микроанализа, согласно которым содержание Cs в образцах в большинстве проб (в 90 из 100) не обнаружено.

Результаты $\kappa(T)$ измерений находятся в хорошем согласии с данными рентгеновских исследований. На кривых $\kappa(T)$ для образцов с $x = 0.0$ и 0.1 отчетливо наблюдаются двухступенчатые переходы, появляющиеся при температурах 105 и 80 К, вследствие присутствия сверхпроводящих фаз 2223 и 2212 соответственно. Для образцов с

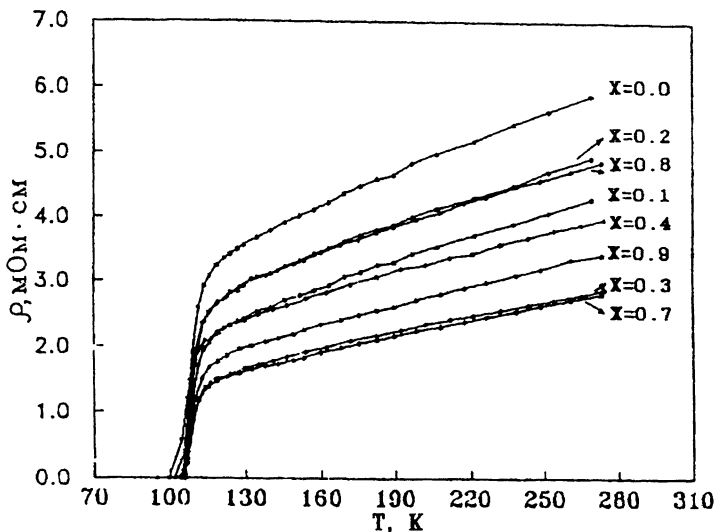


Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления образцов состава $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Cs}_x\text{O}_y$ ($x = 0.0; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.7; 0.8; 0.9$).

$x = 0.2-1.0$ $\kappa(T)$ показывают резкий переход в области температур 105–108 К, обусловленный фазой 2223, и очень слабый перегиб вблизи 80 К вследствие наличия малого количества фазы 2212. С добавками цезия диамагнитный отклик образцов увеличивается. Усиление сигнала Мейсснера с добавками цезия указывает, что объемная фракция фазы 2223 в образцах увеличивается. Из данных рентгеновского анализа и $\kappa(T)$ измерений следует, что добавки цезия существенно способствуют росту фазы 2223.

Несмотря на то что рентгеновские и $\kappa(T)$ данные показывают наличие в больших количествах фазы 2212 в образцах с $x = 0.0$ и 0.1 и относительно малую фракцию ее в образцах с $x = 0.2-1.0$, для всех образцов на кривых зависимости $\rho(T)$ наблюдается только один сверхпроводящий переход вблизи температуры 100 К, обусловленный фазой 2223, с температурой нулевого сопротивления (T_c^0), слабо зависящей от состава образцов и практически не зависящей от добавок Cs температурой начала сверхпроводящего перехода (T_c^H) (рис. 2). $\rho(T)$ всех образцов в нормальном состоянии характеризуется металлическим поведением. Добавки цезия способствуют уменьшению $\rho(T)$ и увеличению J_c (см. рис. 2, таблицу). Наиболее ярко это проявляется на образцах с $x = 0.7$, которые обладают более компактной

микроструктурой и характеризуются лучшими сверхпроводящими свойствами.

Исследование микроструктуры поверхности образцов показало, что в исходном состоянии ($x = 0.0$) и с малыми добавками цезия ($x = 0.1$) образцы состоят из крупных, хаотически распределенных кристаллитов пластинчатой формы и множества пор. С другой стороны, когда добавки цезия увеличиваются от $x = 0.2$ до $x = 1.0$, происходит значительное изменение микроструктуры образцов: кристаллиты существенно уменьшаются в размере, распределение их более компактное, пористость уменьшается и как следствие образцы становятся более плотными. Поэтому увеличение J_c и уменьшение $\rho(T)$ образцов могут быть вызваны увеличением площади контакта среди зерен и возможно улучшенным качеством слабых связей на межзеренных границах.

Микроанализ отдельных кристаллитов фазы 2223 показывает, что в них имеет место избыточное содержание висмута и недостаточное количество стронция и кальция по сравнению со стехиометрическим составом. В качестве примесных фаз наблюдаются такие, как Ca_2PbO_4 , $(\text{Sr}, \text{Ca})_x\text{CuO}_3$. Содержание Cs в образцах в большинстве проб не обнаруживается, а в тех редких случаях (в 10 из 100), когда цезий фиксируется, его концентрация не превышает $x = 0.01$. По-видимому, основная часть цезия испарилась в процессе синтеза образцов, а оставшаяся очень незначительная его часть неоднородно распределена по объему. Принимая во внимание рентгеновские и магнитные измерения образцов и то, что Cs_2CO_3 разлагается на Cs_2O и CO_2 при температуре 610°C , разумно предположить, что добавки цезия способствуют появлению на более ранней стадии жидкой фазы, в результате скорость диффузионных процессов ускоряется и идет более быстрое образование в больших количествах фазы 2223.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что в $(\text{Bi}, \text{Pb})\text{-Sr-Ca-Cu-O}$ системе добавки Cs значительно увеличивают скорость образования фазы 2223, уменьшают размер зерна и улучшают транспортные свойства, хотя T^0 образцов варьируется в пределах $104\text{--}106\text{ K}$, а T_c^{H} остается практически неизменной ($\sim 112\text{ K}$).

Список литературы

- [1] Аршакян И.Е., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. // Неорганические материалы. 1994. Т. 30. № 6. С. 824–837.
- [2] Matsushita T., Nakatani T., Otabe E.S., Yamafuji K., Takamuku K., Koshizuka N. // Jap. J. Appl. Phys. 1993. V. 32. L720.
- [3] Sakamoto N., Aune T., Matsushita T. // Jap. J. Appl. Phys. 1992. V. 31. L1470.

- [4] *Петрашенко В.В., Семененко Ю.А., Новиш Б.В., Турцевич Д.М., Яруничев В.П.* // СФХТ. 1993. Т. 6. С. 344-348.
- [5] *Швейкин Г.М., Губанов В.А., Фотиев А.А.* Электронная структура и физико-химические свойства ВТСП. М.: Наука, 1990. С. 231.
- [6] *Kawai T., Horiuchi T., Mitsui K. et al.* // Physica C161. 1989. P. 561-566.
- [7] *Жданов Г.С.* Физика твердого тела. М., 1961. 652 с.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН Беларуси
Минск

Поступило в Редакцию
28 марта 1996 г.

