

[2] K i v i c h i M., K o b a y a s h i N.,
I w a s a k i H. et al. Preprint, Institute for Ma-
terials Research, Tohaku University, Japan, 1988.

Поступило в Редакцию
19 сентября 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 3
05.1; 05.4

12 февраля 1989 г.

ДЕФОРМАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ КЕРАМИКИ СОСТАВА $Bi-Ca-Sr-Cu-O$ ПРИ НАГРЕВАНИИ И ТЕРМОДЕСОРБЦИИ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ

С.К. Ф и л а т о в, В.В. С е м и н,
О.Ф. В ы в е н к о, В.Б. Т р о ф и м о в,
А.В. Н а з а р е н к о, В.Т. С е р е г и н

В начале 1988 г. поступило сообщение о синтезе новой высокотемпературной сверхпроводящей керамики состава $Bi_1Sr_1Ca_1Cu_2O_x$ с температурой начала перехода в сверхпроводящее состояние 80 K [1]. Затем были синтезированы керамики двух других составов сверхпроводников этого класса $Bi_2Cu_2(Sr_{0.56}Ca_{0.38}Bi_{0.05})_3O_x$ и $Bi_1Sr_{1.5}Ca_{1.5}Cu_1O_{4+x}$ с температурой перехода 80 K и 108 K соответственно. Стало ясно, что соотношение катионов двух- и трехвалентных элементов, входящих в этот класс сверхпроводников, не является критичным и проявляется только в изменении температуры начала перехода в сверхпроводящее состояние и некоторой неопределенностью T_c . При этом T_c этих соединений сильно отличались от синтезированных ранее лантановых и иттриевых сверхпроводников значительно большей затянutosью перехода в сверхпроводящее состояние.

Нами проведены исследования с целью нахождения способа уменьшения затянutosи сверхпроводящей области перехода со стороны низких температур. Поведение полученных материалов при нагревании изучалось методами терморентгенографии и масс-спектрометрии.

Эксперименты с добавками небольших количеств окислов двухвалентных элементов MgO , PbO , HgO , BaO позволили для отдельных керамических составов, близких к $Bi_{1.05}Sr_{0.84}Ca_{0.57}$ уменьшить затянutosь перехода со стороны низких температур, не ухудшая других параметров перехода. Лучшим сочетанием, которое нами было получено, является $Bi_{1.05}Sr_{0.94}Ba_{0.18}Ca_{0.47}Cu_1O_x$. Температурная зависимость электропроводности этого соединения, измеренная четырехзондовым методом, представлена на рис. 1 с температурой перехода в сверхпроводящее состояние в его средней части 91 - 94 K (для разных образцов) и шириной перехода, не превышающей 3 K.

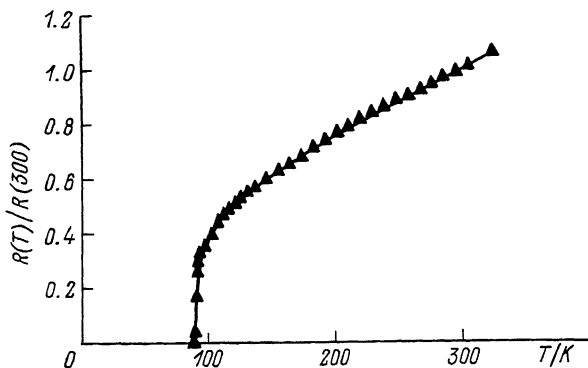


Рис. 1. Зависимость электросопротивления от температуры для соединения состава

Терморентгеновское исследование проводилось на дифрактометре ДРОН-3, оснащенный высокотемпературной камерой КРВ-1100, на воздухе в $CoK\alpha$ -излучении при средней скорости нагрева 100 К/ч.

Масс-спектры газовой фазы над поверхностью образца и спектры термодесорбции измерялись на экспериментальной установке, изготовленной на базе масс-спектрометра МХ-1303. Масс-спектры были измерены в интервале температур 300–1123 К. Нагрев образца проводился по линейному закону со скоростью 0,1 К/с. Начиная с 300 К, температура образца стабилизировалась через 50 К, и при заданной температуре проводилось измерение масс-спектров.

В результате проведенных терморентгеновских исследований установлено, что образец $Bi_{1,05}Sr_{0,94}Ba_{0,18}Ca_{0,47}Cu_2O_x$ содержит следы посторонней недиагностированной фазы, которая сохраняется во всем интервале температур исследования, не взаимодействуя с основной фазой. Исследуемое соединение остается стабильным вплоть до 1150 К, при этой температуре начинается инконгруэнтное плавление и исчезает посторонняя фаза.

На линиях температурной зависимости параметров элементарной ячейки от температуры (рис. 2, погрешности в пределах точек) выявлено несколько особенностей. Параметр c изменяется линейно в интервале температур 293 – 473 К. В интервале 473 – 573 К тепловое расширение компенсируется некоторым другим процессом, в связи с чем параметр c не изменяется. Выше 573 К, вплоть до максимальной температуры существования соединения, тепловое расширение вновь оказывается линейным.

Для параметра a слабые отклонения от линейности выявлены в интервалах температур 323 – 473 К (максимум) и 873 – 1000 К (минимум). Объем элементарной ячейки отражает особенности изменения параметров a и c в области 473 – 673 К.

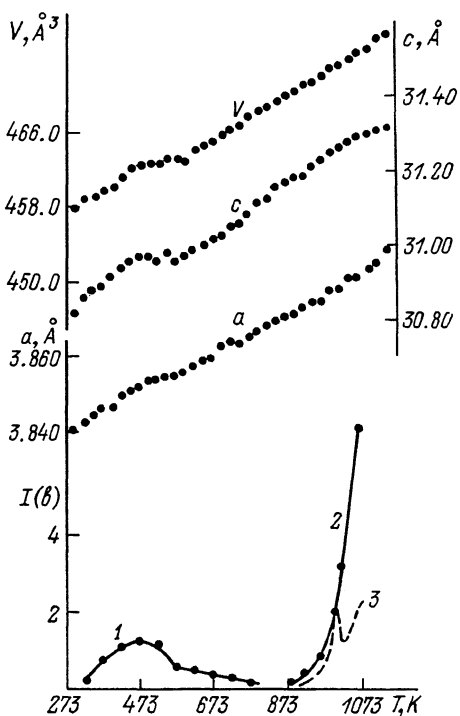


Рис. 2. Зависимость от температуры параметров a , c и объема тетрагональной ячейки и кривые термодесорбции H_2O (1), O_2 исходного (2) и сорбированного (3) для $\text{Bi}-\text{Ca}-\text{Sr}-\text{Cu}-\text{O}$ -керамики.

Коэффициенты теплового расширения ($\alpha_a = 13.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = 18.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_V = 46.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) отражают слоистость кристаллического строения соединения с расположением слоев перпендикулярно оси c .

Отмеченные особенности на линиях температурной зависимости параметров элементарной ячейки могут быть связаны с изменением кристаллического строения и химического состава соединения. Задержка в возрастании параметра c с температурой в интервале 473 – 573 К связана, как показывают спектры термодесорбции (рис. 2, кривая 1), с выходом из структуры групп OH^- , как наименее прочно связанного компонента.

Масс-спектрометрически было обнаружено, что выход кислорода из структуры в вакууме происходит в интервале температур 873 – 1000 К. В этом же интервале температур замечены особенности на кривых изменения параметров a и c с ростом температуры.

В последующих экспериментах более детально был исследован процесс термодесорбции кислорода в вакууме. Перед измерением спектров ТД образец обезгаживали при температуре 297 К в вакууме $p = 10^{-7}$ Торр, причем до измерения спектров образец не нагревался выше 297 К. Спектр термодесорбции (рис. 2, кривая 2), измеренный до 1073 К, представляет собой плавную кривую без максимума, т.е. кислород выделяется из образца в интервале температур 773 – 1073 К с нарастающей скоростью. После измерения спектра термодесорбции температура образца, находящегося в вакууме под постоянной откачкой, снижалась до 773 К. При этой температуре откачка образца прекращалась и проводилась сорбция дозированного количества кислорода в течение 30 мин. Спектр термодесорбции, измеренный после сорбции кислорода, проведенной в указанных условиях, приведен на рис. 2, кривая 3. Отличается от измеренного ранее спектра (рис. 2, кривая 2) и состоит из одиночного пика с $T_M \approx 1023$ К. Нагрев образца в вакууме до 1073 К приводит к качественному изменению его сорбционной способности по отношению к кислороду. Для выявления причин этого эффекта необходимо проведение дополнительных исследований.

Осуществленные параллельные исследования по терморентгенографии и масс-спектрометрии позволили объяснить причину аномального хода температурной зависимости параметров кристаллической решетки в интервале 473 – 573 К выходом групп ОН из структуры ВТСП-керамики состава $Bi_{1.05}Sr_{0.94}Ba_{0.18}Ca_{0.47}Cu_1O_x$.

Л и т е р а т у р а

- [1] Tarascon J.M., Le Page Y., Barboux P., Bagley B.G., Greene L.H., McKinnon W.R., Hull G.W., Giroud M., Hwang D.M. Crystal substructure and physical properties of the superconducting phase $Bi_4(Sr,Ca)_6Cu_4O_{16+x}$. - Preprint.

Ленинградский государственный университет

Поступило в Редакцию
12 сентября 1988 г.
В окончательной редакции
9 декабря 1988 г.