

05.4;12

## О получении высокотемпературной сверхпроводящей фазы $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ с $T_c^\circ$ выше 100 К

© Ж.М. Томило, Н.А. Прыткова, Е.М. Гололобов, Д.М. Турцевич

Институт физики твердого тела и полупроводников АН Беларуси, Минск

Поступило в Редакцию 2 декабря 1996 г.

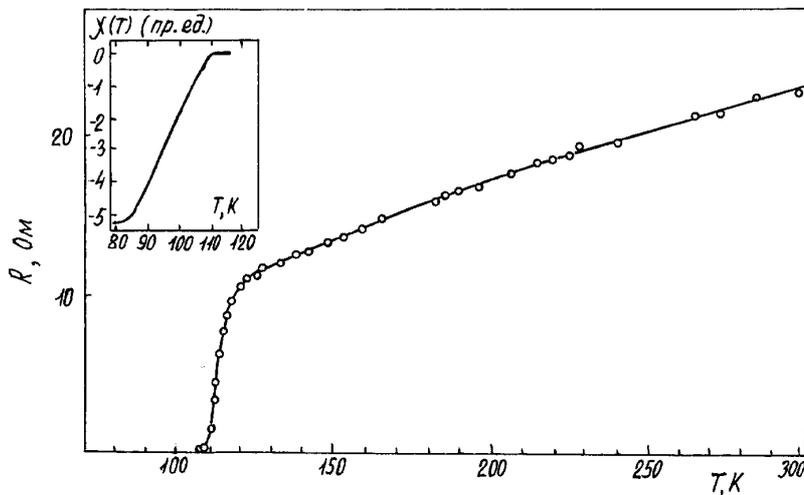
В работе синтезирован высокотемпературный сверхпроводник со структурой  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  и температурой перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c^\circ = (102-107)$  К. Представлены условия синтеза образцов, результаты фазового анализа, резистивных и индуктивных измерений.

В последнее время на фоне большого количества работ, посвященных изучению свойств сверхпроводящих фаз в висмутсодержащих высокотемпературных сверхпроводниках (BSCCO), появилось несколько работ, в которых сообщается об очень интересном экспериментальном факте — синтезе сверхпроводящей фазы с  $T_c^\circ$  выше 100 К, имеющей кристаллическую структуру фазы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  (Bi-2212) [1–3]. Объяснить полученные результаты довольно трудно: во-первых, потому, что эти экспериментальные факты получены на образцах с различными вариациями катионов и различными добавками; во-вторых, подобных результатов слишком мало. Некоторые авторы, наблюдавшие увеличение  $T_c$  у сверхпроводников Bi-2212 до 110–120 К в результате легирования, например, ртутью [3], серебром [4], объясняли этот факт изменением окисного состояния меди.

В данной работе мы представляем результаты исследования фазового состава и сверхпроводящих свойств сверхпроводников состава  $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_y$  (Bi-1112) с частичной заменой обычно используемой при синтезе окиси меди на металлическую медь. Роль атомов меди в возникновении высокотемпературной сверхпроводимости всегда привлекала пристальное внимание исследователей. Согласно [5], максимальное значение  $T_c$  у оксидных сверхпроводников следует ожидать для состояния меди с валентностью, близкой к +2.2. Выбор состава Bi-1112

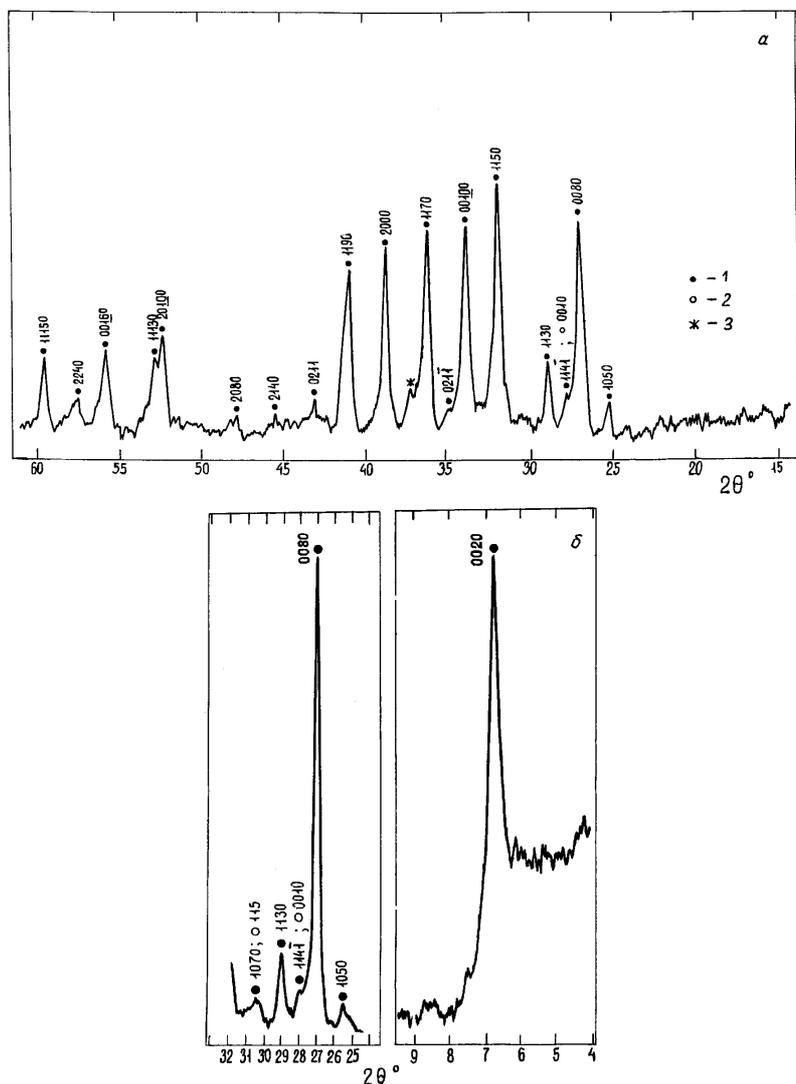
обусловлен тем, что он содержит избыточное количество катионов кальция и меди относительно стехиометрического содержания в соединении  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ , что способствует получению Bi-2212 материалов с повышенными сверхпроводящими параметрами [6–11]. При приготовлении образцов в качестве исходных компонентов использовали карбонаты  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ , окислы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  и мелкодисперсную медь. Замену окиси меди на медь проводили согласно соотношению катионов:  $\text{Bi}^{3+} : \text{Sr}^{2+} : \text{Ca}^{2+} : \text{Cu}^{2+} : \text{Cu} = 1 : 1 : 1 : 2(1 - x) : 2x$ , где  $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$  и  $0.4$ . Синтез проводили на воздухе в три этапа: I-й — кратковременная выдержка (1–10 мин) при относительно высоких температурах (900–980°C); II и III-й этапы заключались в отжиге при температурах  $(860 \pm 15)^\circ\text{C}$  и  $810^\circ\text{C}$  соответственно в продолжение от одних до нескольких суток. Образцы после каждого этапа синтеза диспергировались и прессовались в таблетки толщиной 1–2 мм и диаметром 10 мм. При исследовании фазового состава использовались рентгенодифрактометрический (ДРОН-3,  $\text{Co K}_\alpha$ -излучение) и микроструктурный анализы. Идентификацию сверхпроводящих фаз проводили согласно [12,13]. Температуры сверхпроводящих переходов определяли из резистивных и магнитных измерений.

Проведенные нами исследования показали, что сверхпроводящие свойства синтезированных указанным способом материалов зависят как от количества металлической меди в исходной шихте, заменяющей окись меди, так и от режимов синтеза. Увеличение температуры и времени выдержки на I-м этапе уменьшает эффект частичной замены  $\text{CuO}$  на  $\text{Cu}$ . Для определенных режимов синтеза были получены образцы с температурой перехода в сверхпроводящее состояние, превышающей 100 К, и состоящих практически из одной фазы состава  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ . На рис. 1 показана температурная зависимость электросопротивления  $R(T)$  образца с  $x = 0.3$  (образца 673),  $T_c^\circ (R = 0) = 107 \text{ K}$ . На вставке к рис. 1 представлены индуктивные измерения этого образца, показывающие, что значения  $T_c^\circ$  его, определенные из резистивных и магнитных измерений, равны и составляют 107–108 К. Для образцов из этой серии, содержащих металлическую медь в количестве  $x = 0.0, 0.1, 0.2$  и  $0.4$ ,  $T_c^\circ$  были значительно ниже и не превышали 77.4 К. Режимы синтеза образцов данной серии были следующие: I-й этап — (900°C — 10 мин), II-й этап — (800°C — 24 ч), III-й этап — (810°C — 24 ч).



**Рис. 1.** Температурная зависимость электросопротивления образца 673 ( $x = 0.3$ ) с  $T_c^\circ (R = 0) = 107$  К. На вставке показаны магнитные измерения этого образца в области температур 77.4–120 К.

Фазовый анализ образца 673 показал, что он состоит из небольших блоков светлосерого цвета, представляющих собой сверхпроводящую фазу  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ , и равномерно расположенных участков черного цвета, представляющих собой поры. В небольшом количестве содержится несверхпроводящая "желтая фаза" [14,15]. Присутствие сверхпроводящей фазы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (Bi-2223) особенно тщательно анализировалось. На рис. 2, а приведена дифрактограмма диспергированного образца 673, а на рис. 2, б — фрагменты дифрактограммы в областях углов отражения  $2\theta$ :  $(4-8)^\circ$ ,  $(27-28)^\circ$  и  $(30-31)^\circ$ , которые рекомендованы для идентификации фазы Bi-2223 [13]. Согласно проведенному анализу фазового состава образца, имеющего  $T_c^\circ (R = 0) = 107$  К, можно полагать, что если фаза Bi-2223 и присутствует в этом образце, то в очень незначительном количестве, которого явно недостаточно, чтобы обусловить сверхпроводящий переход с  $T_c^\circ (R = 0)$  при температуре 107 К [16].



**Рис. 2.** *a* — дифрактограмма диспергированного образца 673 ( $x = 0.3$ ), имеющего  $T_c^0 (R = 0) = 107$  К ( $\text{CoK}_\alpha$ -излучение); *b* — фрагменты дифрактограммы в области углов отражения: (4–9)° и (25–32)°. Обозначения: 1 — фаза  $\text{Bi-2212}$ , 2 — фаза  $\text{Bi-2223}$ , 3 — “желтая фаза” [14,15].

Таким образом, мы показали, что в системе BSCCO при частичной замене окиси меди на металлическую медь в определенных режимах синтеза могут быть синтезированы сверхпроводящие образцы, имеющие температуру перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c^0 \sim 110$  К и кристаллическую структуру фазы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ . Несоответствие характерных сверхпроводящих переходов и фазового состава отмечено не только у фазы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  [1–3], но и у фазы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$  [17–19].

Авторы выражают благодарность Л.А. Курочкину за проведение магнитных измерений.

## Список литературы

- [1] Конев В.Н., Попова Т.Б., Петрухновская Н.Б. // СФХТ. 1993. Т. 6. № 2. С. 412–417.
- [2] Li Y.-R., Li Y.-M. // Chin. Sci. Bull. 1991. V. 36. N 10. P. 835–837.
- [3] Lanary S., Reddy Y.S., Sarkar B. et al. // Physica. 1994. V. C225. N 3/4. P. 201–211.
- [4] Yu Y., Jin Y., Din S.Y. et al. // Phys. status solidi (a). 1995. V. 151. N 1. P. K9–K12.
- [5] Cava R.J., Harat A.W., Batlogg B. et al. // Physica. 1990. V. C165. N 5/6. P. 411–433.
- [6] Zannelia S., Ricca A.M., Ottoboni V. et al. // J. Less-Comm. Met. 1989. V. 150. P. 39–45.
- [7] Kobayashi S., Wada S. // Proceedings ISS'89 ISTES. 1989. P. 125–128.
- [8] Aslan M., Jaeger H., Maric M., Schulze K. // Mater. Sci. and Eng. 1991. V. B10. N 2. P. 133–138.
- [9] Tanaka Y., Asano T., Jikihara K. et al. // J. Jap. Appl. Phys. Pt 2. 1988. V. 27. N 9. P. L1655–L1656.
- [10] Гололобов Е.М., Прыткова Н.А., Савченко В.Ф. и др. // Вести АН БССР. 1991. Сер. ф.-м. наук. N 4. С. 52–55.
- [11] Гололобов Е.М., Прыткова Н.А., Томило Ж.М. и др. // СФХТ. 1992. Т. 5. N 11. С. 2109–2114.
- [12] Onoda M., Yamamoto A., Takayama-Muromaki E. // J. Jap. Appl. Phys. Pt 2. 1988. V. 27. N 5. P. L833–L836.
- [13] Calesstani G., Rizzoli C., Andreetti G.D. et al. // Physica. 1989. V. C158. N 1/2. P. 217–224.
- [14] Леонюк Л.Н., Леонюк Н.И., Белоконева Е.Л. // СФХТ. 1989. Т. 2. N 3. С. 36–39.

- [15] *Fujiwara Y., Hirata S., Nishikubo M.* et al. // IEEE Trans. on Magnetics. 1991. V. 27. N 2. P. 1166–1169.
- [16] *Paterno G.* // Mater. Chem. and Phys. 1989. V. 23. N 4. P. 365–388.
- [17] *Ishida T., Sakuma T.* // Physica. 1990. V. C167. N 3/4. P. 258–262.
- [18] *Tokano M., Hirai Z., Azuma M., Takeda Y.* // Physica. 1992. V. C191. N 2. P. 441–444.
- [19] *Wang L., Shang S.X., Wang H.* et al. // Appl. Phys. 1994. V. A58. N 1. P. 75–95.