

05.4;12

Влияние режимов термообработки на фазовый состав и сверхпроводящие свойства $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.98}\text{K}_{0.02}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{F}_{0.8}\text{O}_y$ керамики

© Н.Д. Жигадло, В.В. Петрашко, Ю.А. Семененко, Н.А. Прыткова

Институт физики твердого тела и полупроводников АН Беларуси, Минск

Поступило в Редакцию 25 февраля 1997 г.

Влияние температуры и времени синтеза на свойства и образование сверхпроводящих фаз в образцах состава $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.98}\text{K}_{0.02}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{F}_{0.8}\text{O}_y$ было изучено методом рентгенофазового анализа и измерения электросопротивления. Установлено, что соотношение фаз 2223 и 2212, сформировавшихся в процессе синтеза при температуре 845°C в течение 240 ч, остается практически неизменным в области температур $845\text{--}855^\circ\text{C}$ независимо от времени дополнительного синтеза. Синтез при более высоких температурах приводит к разложению 2223 фазы и к увеличению содержания фазы 2212 и примесных фаз. Максимальные значения $T_c(R=0) = 112.8\text{ K}$ имели образцы, синтезированные при температуре 845°C в течение 240 ч.

В ряде работ [1–6] сообщалось о значительном увеличении $T_c(R=0)$ и улучшении других физических свойств сверхпроводников системы (Bi,Pb)–Sr–Ca–Cu–O, когда часть кислорода была замещена фтором. Однако в зависимости от состава, режимов термообработки и физико-химической природы фторсодержащих реагентов $T_c(R=0)$ сверхпроводящих материалов варьируется в широких (от ~ 81 до $\sim 121\text{ K}$) пределах. Поэтому очень важно прояснить оптимальные условия приготовления для получения сверхпроводящих материалов в системе (Bi,Pb)–Sr–Ca–Cu–(O,F) с хорошими сверхпроводящими параметрами.

В этом исследовании мы приготовили сверхпроводники номинального состава $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.98}\text{K}_{0.02}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{F}_{0.8}\text{O}_y$ методом твердофазного синтеза и исследовали влияние температуры и времени синтеза на фазовый состав и T_c .

Образцы номинального состава $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.98}\text{K}_{0.02}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{F}_{0.8}\text{O}_y$ были приготовлены методом твердофазного синтеза на воздухе из порош-

ков оксидов Вi и Cu карбонатов Ca, Sr и K, и PbF_2 класса о.с.ч. Смеси порошков, соответствующие номинальному составу, спрессовывались в таблетки и кальцинировались при $T = 753^\circ\text{C}$ в течение 16 ч. В дальнейшем эти таблетки были перетерты и снова спрессованы в диски диаметром 12 мм и толщиной около 2 мм. Затем образцы синтезировались при $T = 845^\circ\text{C}$ в течение $t = 240$ ч (a) и дополнительно отжигались при $T = 845^\circ\text{C}$, $t = 120$ ч (b) + $T = 847^\circ\text{C}$, $t = 145$ ч (c) + $T = 855^\circ\text{C}$, $t = 45$ ч (d) + $T = 870^\circ\text{C}$, $t = 6$ ч (e) + $T = 890^\circ\text{C}$, $t = 5$ ч (f) с промежуточным перетирианием на всех стадиях. Синтез и отжиги проводили на воздухе, образцы охлаждали до комнатной температуры вместе с печью. Температурные зависимости электрического сопротивления $R(T)$ образцов измеряли обычным четырехзондовым методом на постоянном токе. Фазовый состав образцов контролировали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-4-07 (CuK_α -излучение).

На рис. 1 приведены дифрактограммы керамики состава $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.98}\text{K}_{0.02}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{F}_{0.8}\text{O}_y$ после синтеза при $T = 845^\circ\text{C}$ в течение $t = 240$ ч (a) и дополнительных отжигов в режимах (b-f). Как видно (рис. 1, a), образцы после синтеза в режиме (a) состоят из смеси двух сверхпроводящих фаз 2223 и 2212 с преобладающим содержанием фазы 2223 ($\sim 67\%$) и очень малых количеств примесей в виде фазы 2201 и соединений Ca_2PbO_4 , $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ и $(\text{Ca,Sr})_2\text{PbO}_4$. Параметры решетки, определенные для фаз 2223 ($a = b = 5.398 \text{ \AA}$, $c = 36.958 \text{ \AA}$) и 2212 ($a = b = 5.399 \text{ \AA}$, $c = 30.763 \text{ \AA}$), хорошо согласуются с данными работ [1,6]. Несмотря на то что данные рентгенофазового анализа показывают в основном наличие двух сверхпроводящих фаз 2223 и 2212, на кривой зависимости $R(T)$ наблюдается один сверхпроводящий переход с температурой начала перехода $T_c^H = 125 \text{ K}$ и температурой нулевого электросопротивления $T_c(R = 0) = 112.8 \text{ K}$, обусловленный фазой 2223 (рис. 2, кривая a). Повышенное значение $T_c(R = 0)$ исследуемой керамики по сравнению с недопированной керамикой и отсутствие сверхпроводящего перехода от фазы 2212 (ее содержание в образце $\sim 33\%$, рис. 1, a) может быть объяснено установлением хороших связей среди зерен 2223 фазы фторсодержащей керамики.

Известно, что для системы (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O длительный синтез в интервале $T = 845-855^\circ\text{C}$ способствует увеличению объемного содержания 2223 фазы и росту $T_c(R = 0)$ [7,8]. Мы предприняли попытки улучшить фазовый состав (объем 2223 фазы) и значение $T_c(R = 0)$ исследуемой фторсодержащей керамики путем увеличения времени

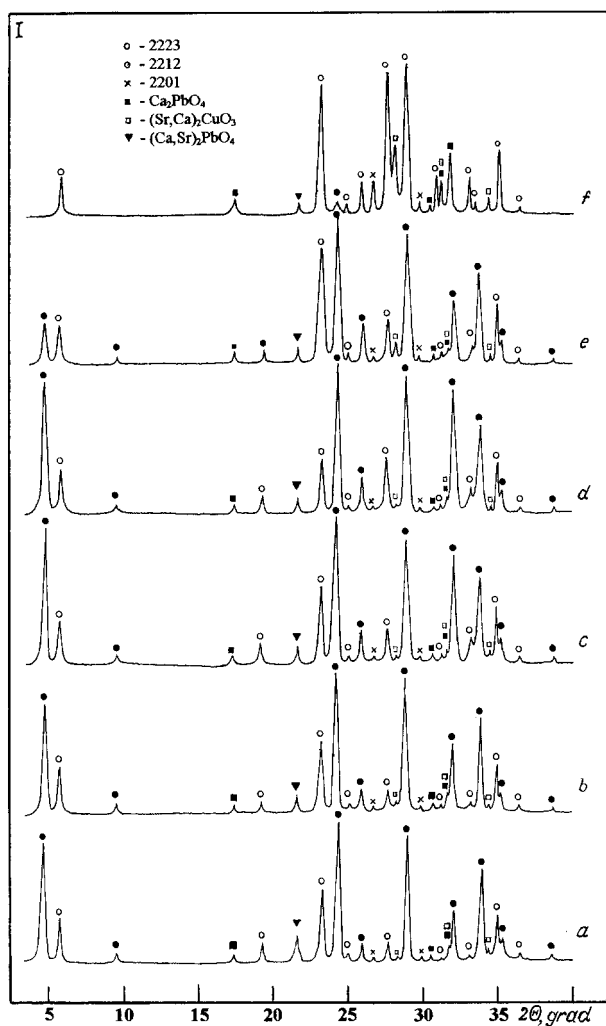


Рис. 1. Дифрактограммы керамики состава $\text{Vi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.98}\text{K}_{0.02}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{F}_{0.8}\text{O}_y$ после синтеза при $T = 845^\circ\text{C}$ в течение $t = 240$ ч (*a*) и дополнительных отжигов при $T = 845^\circ\text{C}$, $t = 120$ ч (*b*) + $T = 847^\circ\text{C}$, $t = 145$ ч (*c*) + $T = 855^\circ\text{C}$, $t = 45$ ч (*d*) + $T = 870^\circ\text{C}$, $t = 6$ ч (*e*) + $T = 890^\circ\text{C}$, $t = 5$ ч (*f*).

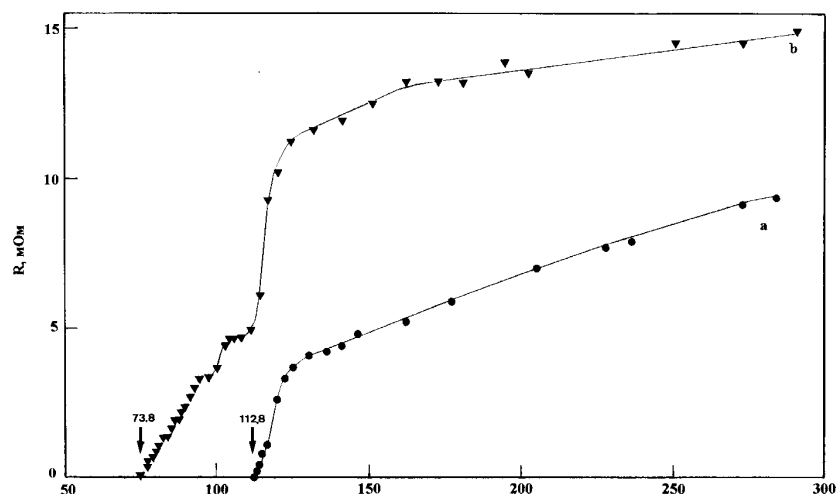


Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления керамики состава $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.98}\text{K}_{0.02}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{F}_{0.8}\text{O}_y$ после синтеза при $T = 845^\circ\text{C}$ в течение $t = 240$ ч (кривая *a*) и дополнительных отжига (*b-f*) (кривая *b*).

отжига (*b*) и спекания при повышенных температурах (*c-f*) и получили следующие результаты. Отжики в режимах (*b,c*) и (*d*) в отличие от недопированной фтором керамики не приводили к существенным изменениям фазового состава керамики $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.98}\text{K}_{0.02}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{F}_{0.8}\text{O}_y$ (рис. 1), а значение $T_c(R = 0)$ уменьшилось до 82.4 К после отжига в режиме (*b*). Дальнейшее увеличение температуры отжига (режимы (*e*) и (*f*)) привело к уменьшению объемного содержания 2223 фазы и увеличению концентраций 2212 и примесных фаз в образцах $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.98}\text{K}_{0.02}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{F}_{0.8}\text{O}_y$. В случае (*e*) наблюдалось практически одинаковое процентное содержание фаз 2223 и 2212, а также увеличение пиков, принадлежащих фазе 2201 и соединению $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$. В случае же (*f*) наблюдался лишь один пик при $2\theta = 24.3^\circ$, принадлежащий фазе 2223, и фаза 2212 доминировала. Увеличилась также интенсивность пиков, принадлежащих фазе 2201 и соединениям $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ и $(\text{Ca,Sr})_2\text{PbO}_4$. Температурная зависимость $R(T)$ керамики $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.98}\text{K}_{0.02}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{F}_{0.8}\text{O}_y$ после всех режимов термообработки (*b-f*) (рис. 2, кривая *b*) имеет многоступенчатый

характер с величиной $T_c(R=0) = 73.8$ К. И хотя независимо от режима термической обработки образцы имеют металлический ход зависимости электросопротивления от температуры при $T > T_c$, электросопротивление в нормальном состоянии образца, отожженного при более высокой температуре (режим (f)), значительно выше аналогичных значений для образца, синтезированного при более низкой температуре (режим (a)). Объясняется это ухудшением связи на межзеренных границах сверхпроводящих фаз вследствие наличия в большом количестве примесных фаз. С этим в основном связано и более низкое значение $T_c(R=0)$ образца, обработанного в режиме (f).

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что фазовый состав сверхпроводящей керамики $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.98}\text{K}_{0.02}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{F}_{0.8}\text{O}_y$, сформировавшийся после твердофазного синтеза при температуре 845°C в течение 240 ч, остается практически неизменным после дополнительных отжигов в области температур $845\text{--}855^\circ\text{C}$. Отжиг при более высоких температурах приводит к разложению 2223 фазы и после отжига при 890°C доминирующей была фаза 2212. Наибольшее значение $T_c(R=0) = 112.8$ К имели образцы, синтезированные при температуре 845°C в течение 240 ч. Для лучшего понимания процессов образования сверхпроводящих фаз и сверхпроводимости в системе (Bi,Pb)–(Sr,K)–Ca–Cu–(O,F) необходимы дополнительные исследования.

Список литературы

- [1] Gao X.H., Jiang S.F., Gao D. et al. // *Physica* 1995. C245. P. 66–68.
- [2] Wang X.G., Hu P.Y., Huang Z.M. et al. // *Physica* 1994. C233. P. 327–331.
- [3] Horiuchi S., Shoda K., Nozaki H. et al. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1989. V. 28. N 4. L621–L623.
- [4] Tang Z.T., Wang S.J., Gao X.H. // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 50. N 5. P. 3209–3214.
- [5] Lee S.Y., Suehara S., Horiuchi S. // *Physica* 1991. C. 185–189. P. 477–478.
- [6] Gao X.H., Wu X.L., Yan H. et al. // *Modern Physics Letters B.* 1990. V. 4. N 2. P. 137–144.
- [7] Петрашко В.В., Семенов Ю.А., Новыш Б.В., Яруничев В.П. // *СФХТ.* 1990. Т. 3. № 8. С. 1670–1677.
- [8] Аршакян И.Е., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. // *Неорг. материалы.* 1994. Т. 30. № 6. С. 824–837.