

Влияние легирования литием на критическую температуру и особенности стеклообразования системы Bi–Sr–Ca–Cu–O

© М.П. Волков, Б.Т. Мелех, В.И. Бахарев, Н.Ф. Картенко, Н.В. Матыкин, Ю.Н. Филин

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

E-Mail: M. Volkov@shuvpop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 16 июня 1998 г.)

Исследованы стеклообразующая способность, структура и сверхпроводящие свойства соединений $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{1.05}\text{Cu}_{2.15}\text{Li}_x\text{O}_y$, $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{1.05}\text{Cu}_{2.15-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7$). Расплавы соединений получались методом ВЧ-плавления при $T = 1300\text{--}1500^\circ\text{C}$. Резкая закалка приводит к стеклообразным сплавам, у которых наилучшая стеклообразующая способность наблюдается при замещении меди на литий. Отжиг стекла при температурах $700\text{--}800^\circ\text{C}$ приводит к образованию высокотемпературной сверхпроводящей (ВТСП) фазы 2212 с критической температурой до 91 К. Для образцов, легированных литием, образование ВТСП-фазы происходит при меньших температурах, небольшой продолжительности отжига и зависит от скорости охлаждения после отжига. Содержание и свойства фазы 2212 немонотонным образом зависят от продолжительности отжига. Параметр c кристаллической решетки фазы 2212 растет с увеличением содержания лития.

1. В системе Bi–Sr–Ca–Cu–O сверхпроводимость наблюдается в составах $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ (фаза 2201, $T_c = 10\text{--}20\text{ K}$), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (фаза 2212, $T_c = 80\text{--}90\text{ K}$) и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (фаза 2223, $T_c = 100\text{--}110\text{ K}$). Получение фазы 2223 с максимальной критической температурой требует сложного и продолжительного режима отжига и очень чувствительно к малым отклонениям от стехиометрии и процедуры синтеза. Фаза 2212 менее чувствительна к отклонениям от стехиометрии и не требует продолжительного отжига, но ее критическая температура близка к температуре кипения жидкого азота, что может быть препятствием для применения этой фазы в технике. Поэтому актуальной является задача повышения T_c этой фазы на несколько градусов легированием. Щелочные металлы являются хорошими кандидатами для замещения катионов фазы 2212, так как ионные радиусы ряда Li–Cs находятся в пределах $0.73\text{--}1.81\text{ \AA}$, а ионные радиусы катионов фазы 2212: Bi — 1.17; Sr — 1.4; Ca — 1.26; Cu — 0.87 \AA . Легирование щелочными металлами должно приводить и к изменению концентрации носителей, так как их валентность +1.

2. Существует ряд работ, где исследовался эффект введения щелочных металлов на структуру и сверхпроводящие свойства фазы 2212. Было обнаружено, что введение щелочных металлов снижает температуру плавления и температуру формирования фазы 2212, причем наиболее существенный эффект достигается при введении лития. Для нелегированных материалов стехиометрического состава температура полного плавления 905°C , при замещении части стронция на литий в исходном составе температура полного плавления снижается: до 864°C при $\text{Sr}_{0.8}\text{Li}_{0.2}$, до 737°C при $\text{Sr}_{0.55}\text{Li}_{0.45}$; при замещении части меди на литий: до 860°C при $\text{Cu}_{0.8}\text{Li}_{0.2}$, до 745°C при $\text{Cu}_{0.55}\text{Li}_{0.45}$ [1]. В работе [2] методом прямого наблюдения для монокристаллического образца с $\text{Cu}_{1.2}\text{Li}_{0.8}$ определена температура частичного пла-

вления 720°C , полного плавления 870°C . Температура отжига, при которой наиболее интенсивно образуется фаза 2212, нелегированных образцов лежит в интервале $820\text{--}840^\circ\text{C}$, а для образцов с $\text{Cu}_{1.8}\text{Li}_{0.2}$ оптимальная $T_{\text{ann}} = 740^\circ\text{C}$, для $\text{Cu}_{1.2}\text{Li}_{0.8}$ $T_{\text{ann}} = 710\text{--}720^\circ\text{C}$, причем для последнего состава однофазные образцы формируются всего за 12 часов отжига [3].

Имеются экспериментальные свидетельства в пользу того, что при легировании фазы 2212 литий замещает медь в кристаллической решетке. Так, в работе [4] исследовались образцы двух типов: с добавлением лития к стехиометрическому составу 2212 и с замещением в исходном составе части стронция или меди на литий. Было обнаружено, что однофазные образцы получают только при частичном замещении меди. Во всех остальных случаях, кроме фазы 2212, формировались и другие медьсодержащие фазы, что свидетельствует в пользу того, что литий занимает позиции меди в кристаллической решетке. В то же время в работе [5] были получены однофазные образцы при частичном замещении стронция на литий. В ряде работ отмечено, что при увеличении концентрации лития увеличивается постоянная кристаллической решетки c [4,6,7], в других работах этой корреляции не обнаружено [8,9]. Сообщалось и о существенном увеличении размеров зерен в легированных литием керамиках $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}$ [9].

Легирование щелочными металлами, в первую очередь литием, приводит к увеличению критической температуры (T_c) фазы 2212 по сравнению с нелегированными образцами. Максимальная критическая температура фазы 2212 ($91\text{--}92\text{ K}$) наблюдается при некоторой оптимальной концентрации носителей. При стандартной технологии нелегированные образцы фазы 2212 оказываются обычно "перелегированными" и максимальная критическая температура может быть достигнута при дополнительном отжиге в инертной атмосфере, уменьшающем концентрацию носителей. Легирование литием приводит,

по-видимому, к образцам с концентрацией носителей, близкой к оптимальной, и соответственно к большим T_c . Например, в работе [10] исходные (нелегированные) образцы имели $T_c(R=0) = 91$ К, увеличение $T_c(R=0)$ до 92–94 К было достигнуто при одновременной замене части висмута на свинец и легировании щелочными металлами. В работе [4] для стандартной нелегированной керамики фазы 2212 получили $T_c(R=0) = 76$ К, а при замещении меди на литий ($\text{Cu} : \text{Li} = 1.45 : 0.7$ или 0.8) получили однофазный образец 2212 с $T_c = 91$ К. Авторы работы [5] заменяли литием стронций и обнаружили, что с увеличением содержания лития критическая температура $T_c(R=0)$ растет от 69 К для нелегированного образца до 94 К при $x = 0.6$ в $(\text{Sr}_{2-x}\text{Li}_x)$. Монокристаллы фазы 2212 с частичным замещением меди на литий имели температуру перехода 93 К для $\text{Cu}_{1.8}\text{Li}_{0.3}$ и 92 К для $\text{Cu}_{1.9}\text{Li}_{0.1}$ [11]. В работе [12] также получали монокристаллы фазы 2212 + Li. Для 1.4% лития $T_c = 89$ К ($R=0$), для 3% — 92 К, для 13% — 93 К. Таким образом, несмотря на несколько отличающиеся результаты, видно: добавление лития или замещение литием катионов фазы 2212 приводит к росту критической температуры.

3. В настоящей работе соединения $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{1.05}\text{Cu}_{2.15}\text{Li}_x\text{O}_y$, $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{1.05}\text{Cu}_{2.15-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7$) получались методом отжига аморфных предшественников. Отжиг из аморфной фазы имеет определенные преимущества: металлические компоненты получают однородно перемешанными по объему образца, реакции образования фаз идут быстрее, поэтому метод не требует таких длительных отжигов, как в твердофазном синтезе. Расплавы получались методом высокочастотного плавления в холодном тигле [13,14]. В качестве исходных использовались материалы Bi_2O_3 , CuO , SrCO_3 , CaCO_3 , Li_2CO_3 марки ОСЧ. Расплавы с $T = 1300\text{--}1500^\circ\text{C}$ разливались в массивные медные изложницы типа клин, конус, диск, что приводило к разным скоростям охлаждения образцов. Стеклообразное состояние фиксировалось по характерному раковистому излому, отсутствию линий на дифрактограммах, наличию характерных температур на кривых ДСК (размягчения, кристаллизации), а также по электрическому сопротивлению образцов. Стеклообразующая способность расплавов оценивалась по толщине получаемого однородного (без кристаллических включений) стекла.

Представленные на рис. 1 зависимости толщин получающихся стекол позволяют заключить, что наилучшая стеклообразующая способность наблюдается у сплавов при замещении меди на литий. Толщина получаемого стекла растет при увеличении концентрации лития. Так, для состава с $x = 0.7$ могут быть получены стекла толщиной до 4 мм, что существенно превышает известные данные по висмутовым ВТСП-системам, в том числе системе с замещением CaO на BaO [15]. Полученные стекла отжигались при температурах 700–800°С. При отжиге происходит изменение веса (поглощение кислорода) тем большее, чем выше содержание лития и время отжига.

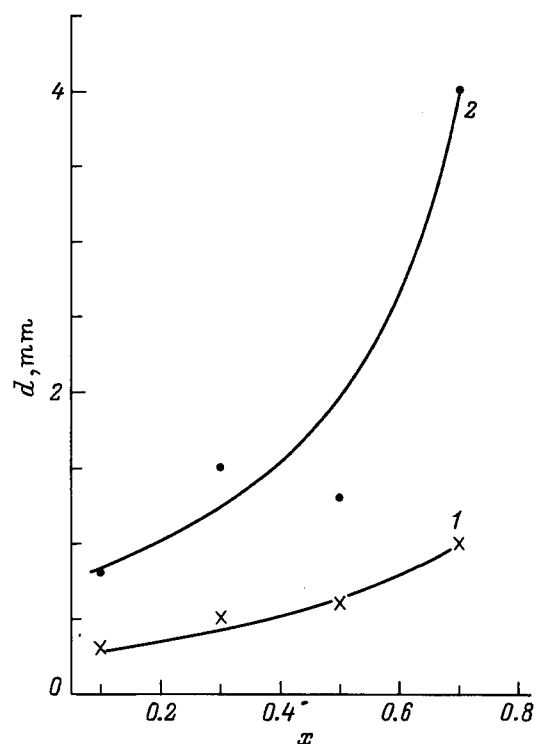


Рис. 1. Зависимости толщины (d) получающихся стекол от концентрации x лития в сплавах $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{1.05}\text{Cu}_{2.15-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ (1) и $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{1.05}\text{Cu}_{2.15}\text{Li}_x\text{O}_y$ (2).

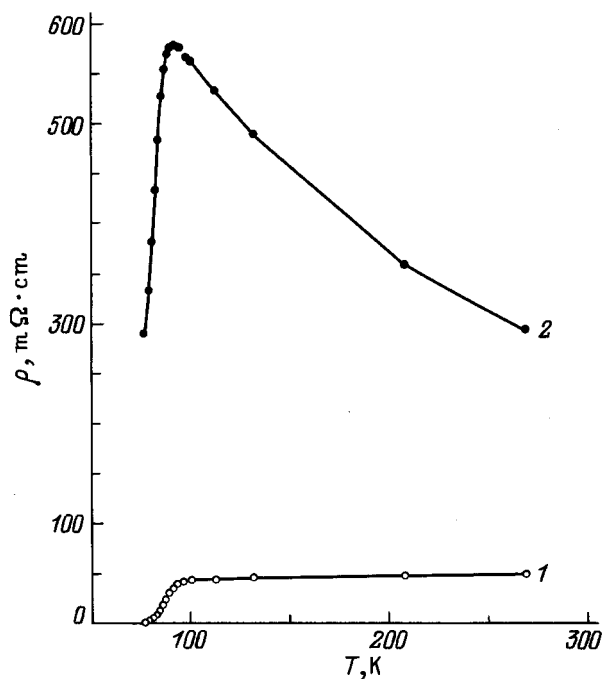


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления образцов, отожженных при 700°С в течение 7 ч. 1 — медленное охлаждение, 2 — быстрое.

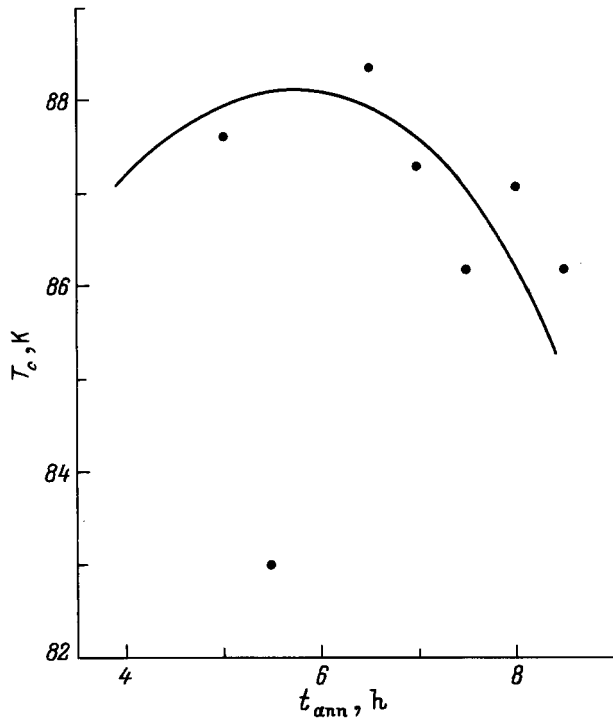


Рис. 3. Зависимость критической температуры образцов фазы 2212 с содержанием лития $x = 0.7$ от времени отжига при 700°C .

У отожженных образцов измерялась зависимость сопротивления от температуры стандартным четырехконтактным методом. Контакты фиксировались на образце с помощью контактола на основе мелкодисперсного серебра. Для образцов, легированных литием, образование сверхпроводящей фазы происходит при относительно небольшой продолжительности отжига и зависит от скорости охлаждения после отжига. Сверхпроводящие свойства получаемых образцов также сильно зависят от скорости охлаждения после отжига. Это видно из рис. 2 для образцов, отожженных при $T = 700^\circ\text{C}$ в течение 7 часов, но с разными скоростями охлаждения: при медленном охлаждении вместе с печкой образцы имеют большее сопротивление, полупроводниковую зависимость сопротивления от температуры и меньшую критическую температуру, а образцы, быстро закаленные путем извлечения из печи и остывания на воздухе, — меньшие сопротивления, металлический ход сопротивления и большие критические температуры.

Содержание и свойства сверхпроводящей 2212-фазы зависят немонотонным образом от продолжительности отжига, что показано на рис. 3 для критической температуры T_c . Данные рентгенографического анализа показывают, что закаленные образцы были полностью аморфны, без каких-либо кристаллических включений. После 5 часов отжига образцы содержат несколько кристаллических фаз: 50% фазы 2212, до 10% фазы 2201, до 40% несверхпроводящих фаз, в частности CuO , SrCO_3 и неидентифицированной фазы Li-Ca-Bi . При

увеличении времени отжига до 6–6.5 часов улучшается сформированность фазы 2212, ее содержание увеличивается до 60%. При дальнейшем увеличении времени отжига количество фазы 2212 начинает уменьшаться и появляется фаза Cu_2SrO_3 .

4. Проведенные эксперименты показали следующее.

1) Добавление лития в Bi-ВТСП снижает температуру формирования сверхпроводящей фазы 2212 и заметно уменьшает длительность отжига и в случае аморфного предшественника. Это может быть связано с уменьшением температуры частичного плавления материала при наличии лития. Отметим, что в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ образуется легкоплавкая эвтектика с $T_{\text{melt}} = 690^\circ\text{C}$.

2) Полученные образцы имеют критическую температуру, близкую к максимальной для фазы 2212, которая наблюдается при оптимальной концентрации носителей заряда. Образцы, полученные по стандартной керамической технологии, обычно перелегированы. Для оптимизации концентрации носителей их необходимо отжигать длительное время в бескислородной среде. В образцах с литием концентрация носителей, видимо, близка к оптимальной, что подтверждается влиянием скорости охлаждения от температуры отжига на критическую температуру. Если образец имеет оптимальную концентрацию носителей, то при быстром охлаждении должна наблюдаться высокая критическая температура, а при медленном охлаждении будет происходить насыщение кислородом, рост концентрации носителей и, следовательно, уменьшение критической температуры и рост нормального сопротивления. Это и наблюдается в эксперименте (рис. 2). Как и в работе [4], в наших образцах наблюдается рост параметра C кристаллической решетки с увеличением содержания лития. Параметр C фазы 2212 для образца $\text{Cu}_{1.45}\text{Li}_{0.7}$ с $T_c = 87.5\text{ K}$ равен 30.83 \AA , для образца $\text{Cu}_{1.7}\text{Li}_{0.3}$ с $T_c = 86\text{ K}$ C равен 30.77 \AA , а для образца с $T_c = 82\text{ K}$ C равен 30.7 \AA .

3) Уменьшение критической температуры при больших временах отжига (рис. 3) могло бы объясняться пересыщением образцов кислородом и уходом от оптимальной концентрации носителей, но при этом должен был бы наблюдаться рост сопротивления с понижением температуры, слабо зависящий от скорости охлаждения. Исследованные образцы даже при больших временах отжига имели металлический ход сопротивления от температуры (при быстром охлаждении от температуры отжига). Выбранная температура отжига $T_{\text{анн}} = 700^\circ\text{C}$ была, по-видимому, несколько ниже оптимальной для формирования фазы 2212 в присутствии добавок лития ($T_{\text{анн}} = 710\text{--}720^\circ\text{C}$, [3]). Можно предположить, что при этой температуре отжига термодинамически более выгодно образование других кристаллических фаз (Li-Ca-Bi , Cu_2SrO_3) и их образование идет частично и за счет разрушения фазы 2212.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований 96-02-17848 и грантом Министерства общего и профессионального образования РФ 1998 года "Фундаментальные исследования в области энергетики и электротехники".

Список литературы

- [1] J. Shwartz, S.Wu. *Physica* **C190**, 1–2, 169 (1991).
- [2] H. Hoshizaki, S. Kawabata, N. Kawahara, H. Enami, T. Shinohara. *J. Cryst. Growth*. **121**, 1–2, 53 (1992).
- [3] T. Kawai, T. Horiuchi, K. Mitsui, K. Ogura, S. Takagi, S. Kawai. *Physica* **C161**, 5–6, 561 (1989).
- [4] T. Horiuchi, T. Kawai, K. Mitsui, K. Ogura, S. Kawai. *Physica* **C168**, 3–4, 309 (1990).
- [5] C. Engkagul, K. Eaiprasertsak, J. Laksanaboonsong, K. Treechairusme, N. Chaichit, S. Leeprute, I.M. Tang. *Physica* **C181**, 1–3, 63 (1991).
- [6] N.A. Fleisher, J. Manassen, P. Coopens, P. Lee, Yan Gao, S.G. Greenbaum. *Physica* **C190**, 3–4, 367 (1991).
- [7] S.X. Dou, H.K. Liu, W.M. Wu, W.X. Wang, C.C. Sorrell. *Physica* **C172**, 3–4, 295 (1990).
- [8] A. Britton, B. McBreen. *Czech. J. Phys.* **46**, 3, 1495 (1996).
- [9] S. Moehlecke, C.H. Westphal, M.S. Torikachvili, J.A. David, I.C.L. Torriani. *Physica* **C212**, 1–2, 113 (1993).
- [10] И.Б. Бобылев, В.Н. Морычева, М.Г. Любимов, Б.П. Романов, Ф.Б. Насыров, Л.В. Жердева. *СФХТ* **5**, 11, 2056 (1992).
- [11] T. Horiuchi, K. Kitahama, T. Kawai, S. Kawai. *Physica* **C185–189**, 1, 629 (1991).
- [12] T. Horiuchi, K. Kitahama, T. Kawai. *Physica* **C221**, 1–2, 143 (1994).
- [13] Б.Т. Мелех, М.П. Волков, Н.Ф. Картенко. Тез. докл. II Междунар. конф. "Материаловедение ВТСП". Харьков (1995). С. 103.
- [14] Б.Т. Мелех, А.А. Андреев, Н.Ф. Картенко, А.Б. Певцов, В.А. Трепаков, Ю.П. Филин. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **18**, 1620 (1982).
- [15] Ю.Н. Филин, Б.Т. Мелех, Н.Ф. Картенко. Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по ВТСП. Харьков (1991). Т. 3. С. 116.