

05.4;12

Влияние условий синтеза на фазовый состав и плотность критического тока $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{F}_{0.8}\text{O}_y$

© В.В. Петрашко, Б.В. Новыш, Н.А. Прыткова,
Е.М. Гололобов, Л.А. Курочкин

Институт физики твердого тела и полупроводников
НАН Белоруссии, Минск

Поступило в Редакцию 21 декабря 1999 г.

Влияние температурно-временных условий синтеза на фазовый состав, плотность критического тока, критическую температуру T_c и электросопротивление в нормальном состоянии (ρ) в образцах состава $\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{F}_{0.8}\text{O}_y$ ($x = 0, 0.02$) изучалось с помощью рентгенофазового анализа и измерений резистивных и $V-A$ характеристик. Плотность критического тока 583.6 A/cm^2 при 77.4 K и $T_c(R = 0) = 107.1 \text{ K}$ достигнута на образцах с $x = 0.02$ с применением подплавления. Для достижения высоких значений j_c образцы перед подплавлением должны быть предварительно синтезированы.

В ряде работ [1–6] исследовалось влияние частичных замещений кислорода фтором на структуру и сверхпроводящие свойства фазы (Bi, Pb)-2223. Было обнаружено, что добавки фтора снижают температуры плавления и образования фазы 2223, ускоряют процесс образования и роста этой фазы, влияют на электронную структуру, химическую связь и значительно улучшают сверхпроводящие свойства материалов системы (Bi, Pb)–Sr–Ca–Cu–O. При одновременном введении калия и фтора в систему выход фазы 2223 еще более возрастает [7].

Известно, что одной из основных проблем, связанных с применением поликристаллических объемных ВТСП-материалов, является низкое значение плотности критического тока (j_c). В связи с этим систематические исследования параметров приготовления сверхпроводящих материалов для достижения высоких значений j_c являются актуальной задачей физики и технологии производства ВТСП. Ранее нами были синтезированы сверхпроводящие образцы номинального состава

$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.98}\text{K}_{0.02}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{F}_{0.8}\text{O}_y$ с $T_c(R=0) = 112.8\text{ K}$ и изучена их фазовая стабильность в области температур 845–890°C [8].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния температурно-временных условий синтеза на фазовый состав, j_c , $T_c(R=0)$ и электросопротивление в нормальном состоянии образцов номинального состава $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{F}_{0.8}\text{O}_y$ ($x = 0, 0.02$). Образцы приготавливались методом твердофазного синтеза на воздухе. В качестве исходных использовались порошки Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 , K_2CO_3 , PbF_2 марки ОСЧ. Хорошо перемешанные и растертые порошки кальцинировались в течение 16 h при температуре 750°C. Кальцинированные порошки измельчались и из них прессовались таблетки диаметром 12.8 mm, которые затем синтезировались в различных режимах (обозначаемых в дальнейшем как А, Б, В, Г и Д). Режимы синтеза предусматривали:

А – 800°C, 56 h + 830.5°C, 24 h + 835°C, 120 h

Б – А + 836.5°C, 70.5 h

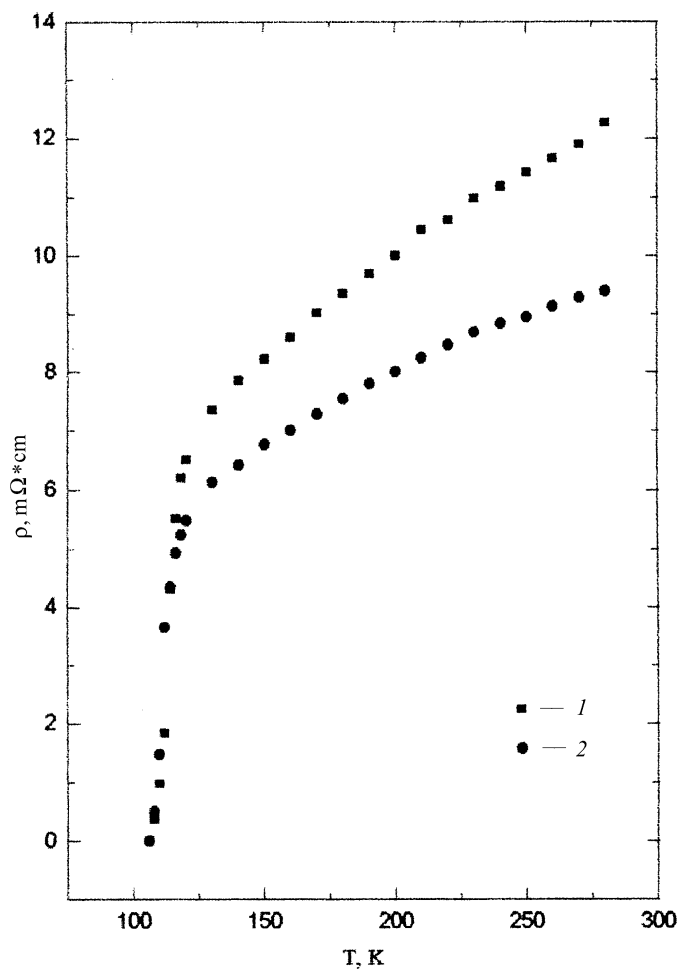
В – 811°C, 48 h + 835.5°C, 120 h

Г – В + 836°C, 68 h с выдержкой при 849°C, 2 min

Д – В + 860°C, 16 min с последующим отжигом при 834.5°C, 97.5 h.

В режимах А–Д после каждого синтеза образцы растирались, прессовались новые таблетки, которые затем отжигались на воздухе при соответствующих температурах с применением медленного охлаждения вместе с печью от температуры синтеза до комнатной температуры.

Фазовый состав синтезированных материалов исследовали на порошках растертых таблеток при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α — излучение). Оценку содержания сверхпроводящих фаз проводили на основании дифрактограмм по отношению интенсивностей рефлексов (0010) (фаза 2223) и (008) (фаза 2212) [9]. Сверхпроводящие свойства измерялись посредством измерений резистивных и V – A характеристик образцов. Температурные зависимости электросопротивления и плотность критического тока при температуре жидкого азота измерялись четырехзондовым методом на постоянном токе. Критерий для j_c составлял $1\ \mu\text{V}/\text{cm}$.



Температурные зависимости электросопротивления $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{F}_{0.8}\text{O}_y$ образцов: 1 — $x = 0$; 2 — $x = 0.02$.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов, синтезированных при $800^\circ\text{C}/56\text{ h}$, $830.5^\circ\text{C}/24\text{ h}$ (режим А) и $811^\circ\text{C}/48\text{ h}$ показал, что главной сверхпроводящей фазой для них является фаза 2212. В каче-

Структурные и сверхпроводящие характеристики образцов $\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{F}_{0.8}\text{O}_y$ ($x = 0; 0.02$), полученных при различных условиях синтеза

Режим синтеза	x	Фаза 2223, %	Фаза 2212, %	$T_c(R = 0)$, К	$j_0(77.4 \text{ К})$, А/см^2
А	0.0	83.0	17.0	105.8	3.1
	0.02	89.6	10.4	110.5	6.0
Б	0.0	90.5	9.5	104.0	17.5
	0.02	90.8	9.2	101.3	26.9
В	0.0	91.5	8.5	93.0	1.5
	0.02	93.0	7.0	101.0	2.7
Г	0.0	92.8	7.2	107.1	320.0
	0.02	93.7	6.3	107.1	583.6
Д	0.0	61.9	39.1	102.7	4.9
	0.02	55.4	44.6	100.5	3.5

стве примесных фаз присутствуют в небольших количествах 2201, Ca_2PbO_4 , $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{CuO}_3$. Следы высокотемпературной фазы 2223 фиксируются только в случае отжига образцов при 830.5°C в течение 24 h. Эти образцы характеризуются значениями $T_c(R = 0) = 84.2 \text{ К}$ для $x = 0$ и 88.5 К для $x = 0.02$ с $j_c = 0$ для обоих составов.

Существенное увеличение содержания фазы 2223 и улучшение сверхпроводящих свойств материалов достигается после синтеза при более высоких температурах (см. таблицу). Согласно РФА, все образцы после синтеза в режимах А–Д имеют многофазные структуры, состоящие в основном из двух сверхпроводящих фаз 2223 и 2212 с преобладающим содержанием фазы 2223 и малых количеств примесей в виде фазы 2201 и соединений Ca_2PbO_4 , $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{CuO}_3$ и $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{PbO}_4$. Наименьшее количество фазы $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{CuO}_3$ образуется в образцах, синтезированных в режиме Д. Однако в этих образцах содержится наибольшее количество фазы 2212 среди всех исследованных образцов. В образцах с калием содержание высокотемпературной фазы 2223 и значение j_c увеличиваются с одновременным уменьшением фазы

2212 по сравнению с образцами, не содержащими калия ($x = 0$). Исключение составляет режим Д, где содержание фазы 2223 в образце с калием несколько ниже, чем у образца, не содержащего калий. Это, на наш взгляд, связано с тем, что образцы с калием и фтором имеют более низкую температуру плавления, чем образцы только с фтором. Поэтому при 860°C идет более интенсивное разложение фазы 2223 в этих образцах. Максимальные значения $j_c = 583.6 \text{ A/cm}^2$ при 77.4 K и $T_c(R = 0) = 107.1 \text{ K}$ достигаются на образцах после синтеза в режиме Г. Эти образцы содержат еще примерно 6.3% фазы 2212 и обладают относительно низким электросопротивлением в нормальном состоянии (см. рисунок). Образцы, не содержащие калия, в этом же режиме синтеза имеют такое же значение $T_c(R = 0)$ (107.1 K), однако значения j_c несколько ниже (320 A/cm^2). Из сопоставления данных режимов Б и Г видно, что применение кратковременного повышения температуры синтеза (до 849°C) благоприятно сказывается на улучшении как фазового состава, так и сверхпроводящих свойств материалов.

Следует отметить, что в режиме Г образцы перед повышением температуры синтеза предварительно спекались при температуре 836°C в течение 18 h. В процессе предварительного спекания некоторые зерна сверхпроводящих фаз в местах их соприкосновения срастаются между собой, образуя пространственную структуру. При кратковременной выдержке образцов при 849°C благодаря появлению небольших количеств жидкой фазы (учитывая, что фтор и калий понижают температуру плавления [2,10], температура синтеза при 849°C лежит в пределах жидкофазной области [11]) контактная площадь между зернами увеличивается (жидкость заполняет межзеренные пустоты) и в процессе дальнейшего спекания при 836.5°C образование фазы 2223 увеличивается, а связь между сверхпроводящими зернами улучшается. На наш взгляд, это является основной причиной увеличения j_c и уменьшения электросопротивления в нормальном состоянии. Повышение температуры спекания образцов до 860°C без их предварительного спекания при более низкой температуре (режим Д) приводит к частичному разложению фазы 2223 на фазы 2212 и 2201, и последующий отжиг при температуре 834.5°C в течение 97.5 h не приводит к улучшению фазового состава. Частичная необратимая деградация фазы 2223, по-видимому, является основной причиной низких значений j_c в этих образцах.

Температурные зависимости электросопротивления образцов, синтезированных в режиме Г, представлены на рисунке. Как видно, на кривых $\rho(T)$ наблюдается сверхпроводящий переход вблизи температуры 110 К, обусловленный сверхпроводящей фазой 2223 с температурой нулевого электросопротивления $T_c(R = 0) = 107.1$ К для обоих составов. Образцы с калием имеют несколько меньшее электросопротивление в нормальном состоянии, чем образцы без калия. Это означает, что добавки калия способствуют улучшению межзеренных связей в образцах и улучшение этих связей является одной из возможных причин улучшения сверхпроводящих свойств материалов.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что j_c сверхпроводников состава $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{F}_{0.8}\text{O}_y$ ($x = 0, 0.02$) проявляет сильную чувствительность к условиям приготовления. Плотности критического тока, равные 583.6 A/cm^2 при температуре жидкого азота, достигнуты на образцах с калием ($x = 0.02$), синтезированных при 836°C с применением кратковременного подплавления. Для образцов, не содержащих калий ($x = 0$), в таких же условиях измерений и синтеза $j_c = 320 \text{ A/cm}^2$. Добавки калия в количестве $x = 0.02$ способствуют росту фазы 2223, увеличению критической плотности тока и уменьшению электросопротивления образцов. Для достижения высоких значений j_c образцы перед подплавлением должны быть предварительно синтезированы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского Фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] Gao X.H., Jiang S.F., Gao D. et al. // Physica C245. 1995. P. 66–68.
- [2] Wang X.G., Hu P.Y., Huang Z.M. et al. // Physica C233. 1994. P. 327–331.
- [3] Horiuchi S., Shoda K., Nozaki H. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1989. V. 28. N 4. L. 621–623.
- [4] Nang 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 C185–189. 1991. P. 477–478.
- [6] Gao X.H., Wu X.L., Yan H. // Modern Physics Letters B. 1990. V. 4. N 2. P. 137–144.
- [7] Петрашко В.В., Жигадло Н.Д., Новыш Б.В., Семененко Ю.А., Прыткова Н.А., Яруничев В.П. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 10. С. 8–15.

- [8] Жигадло Н.Д., Петрашко В.В., Семенов Ю.А., Прыткова Н.А. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В.14. С. 30–34.
- [9] Lu Y.E., Wu X.Z., Dong Q.J. et al. // Phys. Stat. Solidi (a). 1994. V. 141. P. 175–181.
- [10] Honda T., Wada T., Sakai M. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. L. 545–548.
- [11] Chudzik M.P., Polizin B.J., Thayer R. et al. // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. 1997. V. 7. N 2. P. 2102–2105.