

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЙ ВИСМУТА СВИНЦОМ И СУРЬМОЙ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА КЕРАМИКИ $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_7$ НА ЕЕ КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

Р.М. САРДАРЛЫ, Н.А. ЭЮБОВА, Ф.Ю. ГУМБАТОВ
Сектор Радиационных Исследований АН Азербайджана,
370143, Баку, пр. Г. Джавида, 31а
(Поступило 02.04.96)

Установлено, что замещение висмута на Pb и Sb в процессе синтеза керамики Bi-Sr-Ca-Cu-O ускоряет формирование структуры высокотемпературной сверхпроводящей фазы $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_7$ с $T_c \approx 110$ К, но в результате синтеза кроме высокотемпературной фазы образуется и низкотемпературная фаза $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_7$ с $T_c \approx 80$ К. Состав $Bi_{1,85}Sr_{1,9}Pb_{0,15}Ca_{2,1}Cu_{3,1}O_7$ является оптимальным для получения высокотемпературной сверхпроводящей монофазы 2223.

Открытие нового класса высокотемпературных сверхпроводников, содержащих вместо РЗМ Bi или Tl и имеющих T_c до 125 К является обнадеживающим как в плане поиска новых сверхпроводников с еще более высокими T_c , так и в виду возможности получения на их основе проводников с высокой токонесущей способностью. Последнее обстоятельство обусловлено тем экспериментальным фактом, что эти соединения довольно устойчивы на воздухе и не теряют кислород даже при нагреве до температур вблизи точки плавления.

К настоящему времени в системе Bi-Sr-Ca-Cu-O обнаружены три сверхпроводящие фазы с общей формулой $Bi_2(Sr,Ca)_{n+1}Cu_nO_x$ ($n=1,2,3$), сокращенно обозначаемые по соотношению компонентов Bi-Sr:Ca:Cu как 2201, 2212, 2223 [1-3]. В структурном отношении эти фазы образуют гомологический ряд, в котором каждая следующая структура получается из предыдущей добавлением в нее дополнительной пары слоев $-Ca-CuO_2-$. Критическая температура T_c растет по мере увеличения содержания Ca и Cu и составляет около 10 К, 80 К, 110 К для 2201, 2212, 2223, соответственно [4].

Наиболее высокотемпературным сверхпроводником на сегодняшний день остается фаза 2223. В этих соединениях часто наблюдается двухступенчатый резистивный сверхпроводящий переход с $T_{c0} \approx 80+90$ К ($Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_7$ -2212) и $T_{c1} \approx 110+120$ К ($Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_7$ -2223). Элементарную ячейку соединения 2212 условно можно представить в виде слоев катионов Bi-Sr-Ca-Cu-Sr-Bi. В ячейке соединения 2223 содержатся уже три слоя CuO_2 , разделенных двумя слоями, содержащими кальций [5]. Увеличение числа слоев окиси меди и кальция в элементарной ячейке приводит к повышению T_c . Относительный объем высокотемпературной сверхпроводящей фазы 2223 зависит от соотношения исходных (взятых для синтеза) компонентов, от условий и времени синтеза, которое может составлять сотни часов [6,7]. Заметное увеличение скорости образования 2223 было достигнуто в результате частичного замещения Bi на Pb.

В настоящей работе представлены результаты синтеза сверхпроводящих керамик системы Bi-Sr-Ca-Cu-O методами ДТА, ДТГ, ТГ и порошковой дифрактометрии с целью уточнения режима технологического отжига монофазы 2223.

Образцы получали методом твердофазного синтеза при температурах 973-1113 К. Для синтеза соответствующих составов использовались хорошо про-

сушенные при 473 К порошки окислов Bi_2O_3 , CuO и Pb_2O_4 , Sb_2O_3 и карбонатов $SrCO_3$, $CaCO_3$ (все марки "ОСЧ"). Синтез проводился поэтапно в 7 циклов. Сначала спекали соответствующие оксиды Sr-Ca-Cu-O при 1223 К, затем добавляли Bi_2O_3 , Pb_2O_4 , Sb_2O_3 : тщательно перемешивали порошок и спрессовывали в таблетки диаметром 8-10 мм, толщиной 2-3 мм при давлении от 2 до 4 кбар. Режим термообработки образцов проводился в соответствии с данными таблицы 1.

Таблица 1.
 Режим термообработки керамических образцов системы Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O

№ п/п	Температура T, К	Продолжительность, час	Охлаждение
1	973	10	в печи до комнатной температуры
2	993	10	".
3	1023	20	быстрое охлаждение
4	1053	30	".
5	1073	20	закалка в жидком азоте
6	1093	15	".
7	1113	10	охлаждение со скоростью 5 град/мин. до 773К, после чего образцы вынимали из печи

Для получения доминирующей высокотемпературной сверхпроводящей фазы 2223 нами было синтезировано и исследовано 4 нижеприведенных типа образца А,В,С,Д:

- А - $Bi_{1,85}Pb_{0,15}Sr_{1,9}Ca_{2,1}Cu_{3,1}O_7$;
- В - $Bi_{1,8}Pb_{0,4}Sr_{1,9}Ca_{2,1}Cu_{3,1}O_7$;
- С - $Bi_{1,85}Pb_{0,3}Sb_{0,05}Sr_{1,9}Ca_{2,1}Cu_{3,1}O_7$;
- Д - $Bi_{1,8}Sb_{0,05}Pb_{0,15}Sr_{1,9}Ca_{2,1}Cu_{3,1}O_7$.

После каждого цикла отжига проводились рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы. Состав образовавшихся фаз определяли на дифрактометре ДРОН-7 (CuK_{α} -излучение). Температуру отжига выбирали, исходя из термографических кривых, полученных в режиме охлаждения на деривато

графе при скорости охлаждения 10 град/мин. Оценку относительного содержания фаз проводили путем сопоставления интенсивностей дифракционных максимумов.

Исследование кинетики взаимодействия компонент в системе Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O показали, что образование сверхпроводящих фаз лимитируется двумя стадиями взаимодействия Bi_2O_3 с другими компонентами при фазовом превращении в оксиде Bi при 1003 ± 5 К, а также скоростью разложения карбонатов стронция и кальция. Наиболее интенсивное взаимодействие происходит в узком температурном интервале 1103-1113 К, т.е. при температурах плавления (эндотермический эффект при 1153 К на рис.1 соответствует плавлению сверхпроводящей фазы). Сравнение ДТА и ТС кривых нагрева и охлаждения всех четырех образцов А, В, С и Д показало, что отсутствие в промежуточной области явно выраженных экзотермических эффектов, связанных с протеканием твердофазной химической реакции, позволяет считать, что образование 2223 в составах С и Д не локализовано по температуре, а растянуто по всему диапазону температур от 673 до 1103 К. Заметное увеличение скорости образования 2223 (А) было достигнуто в результате частичного замещения Bi на Pb. Подбором технологических условий (табл.1) мы получили практически однофазную керамику 2223 - состав А.

3) замещение висмута на свинец (5 масс.%) приводит к росту доли сверхпроводящей фазы 2223;

4) замещение висмута и свинца сурьмой (5 масс.%) приводит к образованию низкотемпературной фазы 2212;

5) при 1093 К кристаллизуется фаза 2212;

6) при 1113 К кристаллизуется почти однофазная 2223.

На основании расчета энергии активации термической адсорбции и десорбции кислорода по кривым ДТА, ТГ [8] нами установлена корреляция данных по образованию и сосуществованию низкотемпературной и высокотемпературной фаз во всех четырех образцах А, В, С и Д, полученных как в воздушной, так и в кислородной средах.

В таблицу 2 сведены данные по расчету энергии активации процесса термической десорбции кислорода образцами А, В, С, Д. Из таблицы 2 следует, что изменение количественного содержания свинца (образцы А, В) мало влияет на значения энергии активации процесса термической десорбции кислорода соединения 2223. Замещение свинца и висмута сурьмой приводит к уменьшению значения энергии активации термической десорбции кислорода на 2-5,75 кДж/моль (образцы С, Д) по сравнению с А. Заметное увеличение количества образования фазы 2212 было достигнуто в результате частичного замещения Sb на Pb в количестве 5 масс.%(С).

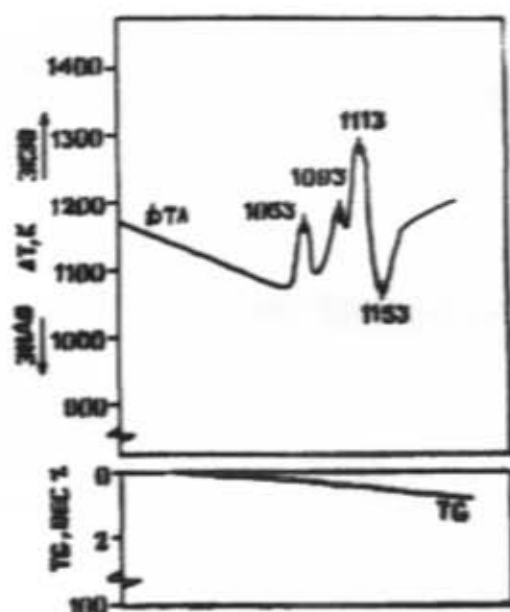


Рис.1. Дериватогрaмма образования сверхпроводящих фаз в системе Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O

Сравнение термических характеристик полученных соединений позволило сделать следующие выводы:

1) потеря кислорода этими образцами незначительна и обратима;

2) кислородная среда способствует стабилизации сверхпроводящей фазы 2223 и повышает температуру incongruentного плавления на 30-45 К в зависимости от замещаемого катиона;

Таблица 2.

Энергия активации процесса термической десорбции кислорода образцами А, В, С, Д.

Состав	Энергия активации, рассчитанная по кривым термического анализа E, кДж/моль			
	ДТА		ТГ	
	воздух	кислород	воздух	кислород
А	24,45	28,3	25,8	28,5
В	20,1	22,14	21,75	23,3
С	22,41	23,75	23,55	25,8
Д	16,7	19,6	20,25	23,5

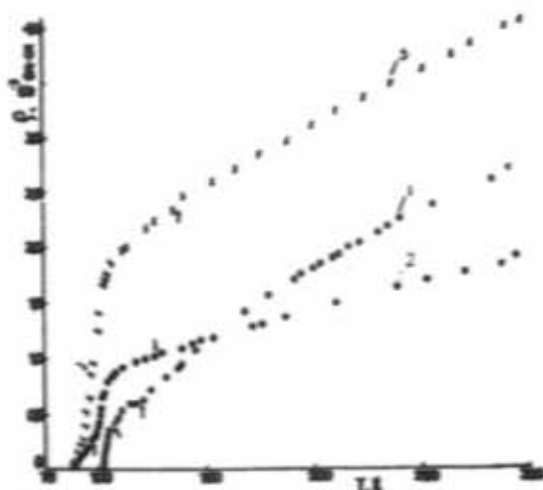


Рис.2. Температурная зависимость удельного электропроводности для составов: 1- А; 2- С; 3- Д

На температурной зависимости $\rho(T)$ (рис.2) во

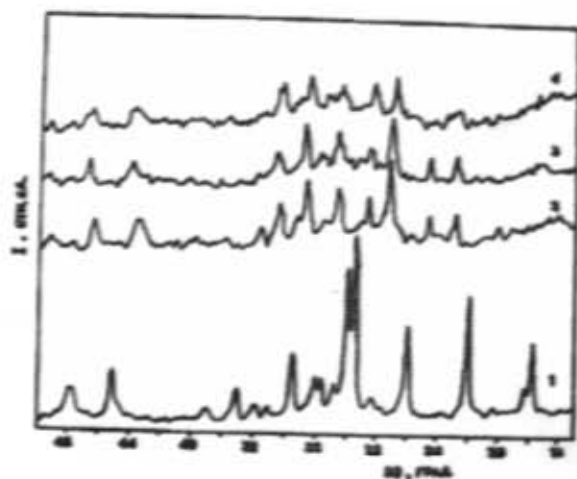


Рис.3. Рентгенограммы образцов А, В, С, Д

всех случаях отчетливо проявляется только один резистивный переход вблизи 107 К; сопротивление обращается в ноль при 103 К, 97 К, 95 К и 91 К для об-

разцов А, В, С и Д, соответственно. Согласно результатам измерений электросопротивления и данным рентгенофазового анализа в синтезированных нами оксидах $\text{Bi(Pb)-Pb(Sb)-Sr-Ca-Cu-O}$ доминирующей является фаза 2223 с $T_c \approx 103$ К. Относительное содержание фаз 2223 и 2212 определялось путем сопоставления интенсивностей близлежащих дифракционных максимумов (рис.3) и наличием второго перегиба на температурной зависимости $\rho(T)$.

Сравнение свойств образцов А, В, С, Д показало, что замещение висмута на Pb и Sb в процессе синтеза керамики Bi-Sr-Ca-Cu-O ускоряет формирование высокотемпературной фазы 2223. Несмотря на то, что замещение висмута Pb и Sb в количестве 5 масс.% хотя и приводит к ускорению формирования высокотемпературной фазы 2223, но в результате синтеза кроме высокотемпературной фазы образуется низкотемпературная фаза 2212 с $T_c \approx 80$ К. Численное значение отношения объемов высокотемпературной и низкотемпературной фаз в синтезированных нами составах, дает основание утверждать, что образец А является гомогенным и почти полностью состоит из фазы 2223.

[1] C. Michel et al. J.Phys.B., 1987, v.68, p.421.
 [2] T.B. Torrance et al. Solid State Commun., 1988, v.66, p.703.
 [3] K. Maeda, V. Tanaka, M. Funutomi, T. Asano. Jap. Appl. Phys., 1988, v.27, p.L209.
 [4] В.Д. Горобченко, А.В. Иродова, М.В. Жарникова, О.А. Лазрова, Г.В. Ласкова, Г.В. Пильчи. Сверхпроводимость: физика, химия, техника, 1989,

т.2, № 7, с.53-58.
 [5] E. Chavira et al. Phys.Rev.B., 1988, v.38, p.9272.
 [6] M. Tanako et al. J.Appl.Phys., 1988, v.27, p.L1041.
 [7] K. Togano et al. Appl.Phys.Lett., 1988, v.53, p.1329.
 [8] В.С. Горюхов, В.В. Тимогенов, В.Г. Савельев. Методы физико-химического анализа вжужущих веществ, Москва, 1981, с.37.

R.M. Sardarlı, N.A. Eyubova, F.Ya. Hımbatov

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$ KERAMİKASININ SİNTEZİ PROSESİNDƏ VİSMUTUN QURĞUSUN VƏ SÜRMO İLƏ ƏVƏZ EDİLMƏSİNİN ONUN KRİTİK PARAMETRLƏRİNƏ TƏSİRİ

Müəyyən edilmişdir ki, Bi-Sr-Ca-Cu-O keramikasında vismutun Pb və Sb-lə əvəz edilməsi, keçid temperaturu $T_c=110\text{K}$ olan $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$ yüksək temperaturlu ifratkeçirici fazanın emələ gəlməsini sürətləndirir, lakin sintez zamanı yüksək temperaturlu ifratkeçirici faza ilə yanaşı keçid temperaturu $T_c=80\text{K}$ olan aşağı temperaturlu $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$ fazası da yaranır. $\text{Bi}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_{1.1}\text{O}_y$ tərkibi yüksək temperaturlu ifratkeçirici 2223 monofazasının alınması üçün optimaldır.

R.M. Sardarlı, N.A. Eyubova, F.Ya. Gumbatov

INFLUENCE OF THE SUBSTITUTIONS BI FOR Pb AND Sb IN SYNTHESIS OF Bi-Sr-Ca-Cu-O SYSTEM ON ITS CRITICAL PARAMETERS

It has been established that the substitution of bismuth on Pb and Sb in the process of the synthesis of ceramics Bi-Sr-Ca-Cu-O accelerates the formation of the structure high-temperature superconducting phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$ with $T_c=110\text{K}$. It has been found that in the result of synthesis the low-temperature phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$ with $T_c=80\text{K}$ was also obtained.

The compound $\text{Bi}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_{1.1}\text{O}_y$ is preferable for the preparation of the high-temperature superconducting single-phase 2223.

Редактор: P.P. Гусейнов