

СВЕРХПРОВОДЯЩАЯ КЕРАМИКА СИСТЕМЫ Bi-Sr-Ca-Cu

Ю.А.ВИДАДИ, Ф.А.АЛИЕВА, М.А.НИЗАМЕТДИНОВА

Инженерно-Строительный Университет,
Баку, ул.А.Сулгановой 5.

Порошки Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaO и CuO , растворялись в жидком нитрате аммония, в результате чего была получена химически однородная смесь. Полученный порошок прессовался в пиллоли под давлением 300 Мпа и отжигался в течение 25-125 часов при температуре 845°C . Для сравнения были получены образцы с такой же стехиометрией, но при помощи механического смешивания порошков. Электрические и магнитные свойства исследовались в трех областях: область сверхпроводимости ($T < T_c$), области $T_c < T < T_c + \Delta T_F$, где наблюдается эффект Фликера ($\Delta T_F = 20\text{ K}$), области нормальной проводимости $T > T_c + \Delta T_F$. Из измерений зависимости $\rho(T)$ найдено, что в температурном интервале $110 < T < 130$ высота энергетического барьера, разделяющего метастабильную локальную сверхпроводящую фазу и нормальную металлическую фазу, равна 0,34 эВ.

Введение

Сверхпроводящие полупроводники на основе $\text{Bi}(\text{Bi}_2\text{Sr}_7\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4})$ исследовались многими авторами [1-10]. Рассмотрены, в основном, три сверхпроводящие фазы ($n=1,2,3$). Широко обсуждена фаза $T_c=110\text{ K}$ (4,5). Для повышения количества фазы в образцах $\text{Bi}_2\text{Sr}_7\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ некоторая часть висмута заменена свинцом [6,7]. Этот рост наблюдался в образцах, полученных сухой керамической технологией, а также в образцах, при получении которых наблюдали стадию плавления [4,8,9].

Однако нами не обнаружены работы, в которых сверхпроводники с высокими T_c обладали бы низкой контролируемой плотностью критического тока, что необходимо в некоторых областях электроники.

Нами получены два типа сверхпроводящих керамик $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_7\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_7\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_7$ и исследованы их структуры, отношения фаз, коэффициент термического расширения, критическая плотность тока, изменение сопротивления и индуктивности. Обсуждается также влияние Pb, Ca и Cu на вышеуказанные свойства.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Порошки Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaO и CuO были взвешены в пропорциях, соответствующих номинальному составу $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_7\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_7\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_7$. Эти составные части растворялись в жидком нитрате аммония при температуре 180°C до получения однородной смеси. Нитрат аммония удалялся из смеси медленным увеличением температуры до 750°C в виде H_2O и N_2O . Эта смесь выдерживалась при 750°C в течение 4 часов. Полученный порошок, содержащий двойные и тройные металлические оксиды, прессовался в пиллоли диаметром в 13 мм под давлением 300 Мпа, которые затем подвергались отжигу на воздухе при температуре 845°C в течение от 25 до 125 часов.

Структура пиллол исследовалась рентгеновским дифракционным анализом и оптическим микроскопом. Определение имеющихся фаз было выполнено на дифрактометре (использовалось α -излучение Cu и K). Объемная плотность была измерена гидростатическим методом с жидким диглифталатом (15°C , $1,118\text{ г/см}^3$).

Электрическое сопротивление измерялось стандартным четырехзондовым методом. В качестве контакта использовался индий. Магнитные свойства измерялись генератором, работающим на частоте 1 кГц. Критическая плотность тока измерялась при напряжении в 5 $\mu\text{В}$. Расстояние между электродами установлено приблизительно в 3 мм.

Во время первого цикла отжига наблюдалось аномальное изменение в области 600-800 К (кривые 1 и 3) на рис.1, которое в последующих циклах исчезло. При высоких температурах $\Delta L/L(300\text{K})$ изменялось почти линейно во всех циклах. На рис 3 можно увидеть влияние состава образца на коэффициент расширения, соответствующий нижней (равен $6.6 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) и верхней ($8.7 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) области.

На рис. 2 приведены кривые (1,2) сопротивления $\rho(T)$ и кривые (3,4) изменения индуктивности $\Delta L/L(300\text{K})$ для керамических образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_7\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_7\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_7$, подвергнутых отжигу при 845°C в течение 100 часов. В кривой $\rho(T)$ для точки, в которой $d\rho/dT$ максимально, мы можем сделать вывод, что сверхпроводящая фаза в обеих образцах сформировалась при $T_c=110\text{ K}$. Существование сопротивления в области $T < 110\text{ K}$ указывает на присутствие в образцах различного количества других фаз. Это можно видеть более ясно на кривой изменения индуктивности. Форма ступени на кривой 4 показывает, что образец состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_7\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_7$ находится большей частью в фазе (2223).

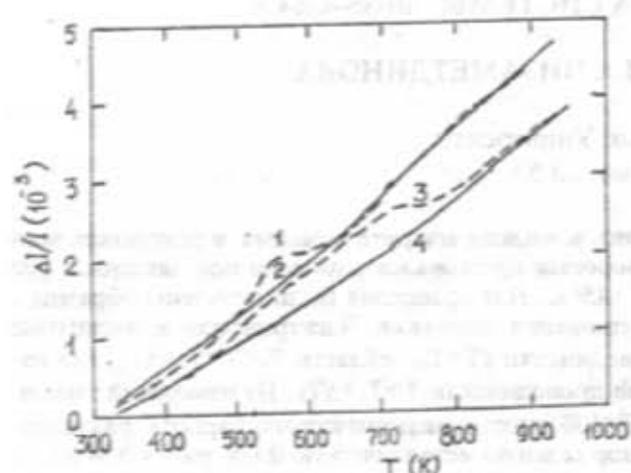


Рис.1. Зависимость расширения образцов $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_7$ /1,2/ и $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ /3,4/ от температуры во время первичного /1,3/ и вторичного /2,4/ нагревания.

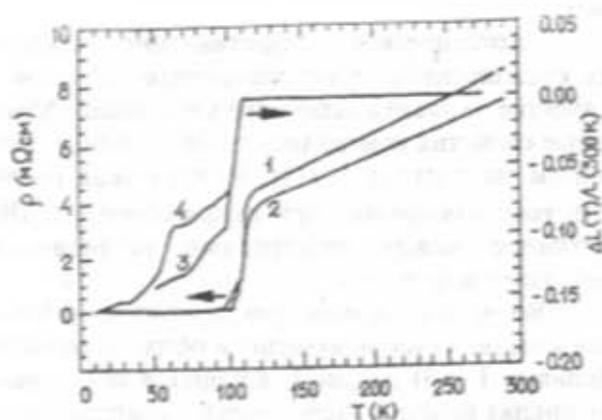


Рис.2. Температурная зависимость сопротивления /1,2/ и индуктивности /3,4/ образцов состава $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_7$ /1,3/ и $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ /2,4/ подвергнутых отжигу при температуре 845°C в течении 100 часов.

На рис. 3 показана рентгеновская дифракционная картина для сверхпроводника $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_7$. Некоторые слабые пики, наблюдаемые на этом спектре, мы считаем принадлежащими сверхпроводящей фазе в Ca_2CuO_2 и Ca_2PbO_4 . Интенсивность пика (0010), принадлежащего фазе Н, сравнима с интенсивностью пика (0012), который принадлежит как Н, так и L. Почти такой же результат был получен для образцов $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_7$ при сравнении высоты ступеней на кривых индуктивности (11).

Из рис. 2 видно, что температурный интервал 10-300 К можно разделить на три: сверхпроводящая область $T < T_c$, переходная область $T_c < T < T_c + \Delta T_F$ и область $T > T_c + \Delta T_F$, где имеет

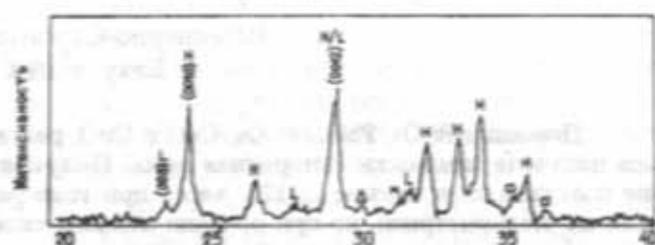


Рис.3. Рентгеновская дифрактограмма образцов состава $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_7$ подвергнутого отжигу при температуре 845°C в течении 100 часов.

Δ - 2201 x - Ca_2PbO_4 □ - Ca_2CuO_2

место металлическая проводимость. Во второй области можно заметить влияние фликкер-шума размерного параметра сверхпроводимости на сопротивление. По этой причине сопротивление отклоняется от линейного поведения, и образуется "хвост". Мы можем предположить, что энергетический барьер ΔE отделяет локальный метастабильный сверхпроводящий кластер от нормального состояния системы. Вероятность существования локального кластера возрастает с уменьшением температуры как $\exp(\Delta E/kT)$. Это оказывает воздействие на значение сопротивления. Значение ΔE, вычисленное для образцов состава $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_7$ и $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, отожженных при одинаковых условиях, даны в табл. 1. Найденные значения ΔE отличаются почти на 100 % для этих составов.

Таблица 1

Характеристики сверхпроводников с составом $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_7$ (1) и $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (2), отожженных при 845°C в течение 100 часов

Образец	$\Delta V/V$ %	β (10^{-4} K^{-1})	T_c (K)	ρ_0 (mOhm/cm)	α ($10^{-2} \text{ mOhm/cm/K}$)	ΔE (eV)	I_c (A/cm)
1	28	6.6; 8	110	1.8	2.3	0.34	25
2	36	5.2; 7	110	1.6	2.0	0.16	6.1

В последней области $T > 130 \text{ K}$ наблюдается нормальное поведение $\rho(T)$. Эта область характеризуется уравнением $\rho(T) = \rho_0 + \alpha T$, где ρ_0 - экстраполированное значение сопротивления при абсолютном нуле и α - наклон прямолинейной части кривой сопротивления. Таблица 2 показывает, как параметры, а именно, ρ_0 , α и, в особенности, I_c , изменяются с составом. Можно

videt, что критическая плотность тока, измеренная при 77К, возрастает от 6.1 до 25 А/см². Можно утверждать, что это является результатом разного отношения сверхпроводящих фаз II и I.

Присутствие свинца в образце увеличивает сверхпроводящую фазу и ее устойчивость [7,13]. Одним из объяснений может служить то, что Pb заставляет некоторые области в образце плавиться при более низких температурах, и, тем самым образцы становятся однородными во время процесса изготовления. Другим объяснением может быть то, что благодаря присутствию ионов свинца, низкотемпературная фаза теряет свою стабильность при 850°С и трансформируется в высокотемпературную фазу [14]. Еще одно предположение - это то, что замещение свинцом висмута вызывает истощение избыточного кислорода, улучшая тем самым металлический слой Bi-O [7]. В нашем случае влияние свинца мало, так как образцы были синтезированы из высокоомогенизированной

смеси в жидком нитрате аммония. Добавление свинца изменяет, в основном, диффузионную подвижность ионов Bi³⁺ в керамике.

В табл. 2 приводится влияние времени отжига на все свойства сверхпроводников состава Bi_{1.8}Pb_{0.2}Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀.

Таблица 2
Влияние времени отжига на свойства сверхпроводника состава Bi_{1.8}Pb_{0.2}Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀
(V₀ - объем образца до отжига)

Параметры	Время отжига			
	25	75	100	125
$\Delta V/V_0$ (%)	28	30	36	38
$\Delta d/d_1$ (%)	58	54	59	59
T _c (K)	110	110	110	110
J _c (A/cm ²)	0.5	3.6	6.1	5.1
α (mOhm cm/K)	2.6	2.5	2.0	2.4
ρ (mOhm cm)	1.75	1.73	1.62	1.63
ΔE (eV)	0.3	0.23	0.16	0.19

1. K.Tachikawa, T.Juone, K.Lama and Y.Hikihi, Supercond. Sci. Technol. 5 (1992) 386.
2. A.K.Bandyopadhyay, E.Gmelin, B.V.Kumaraswamy, V.P.S. Awana, D.Varaudani, N.Scen and A.V.Narlikar, Phys. Rev. B 48 (1993) 6470.
3. Y.B.Huang, G.F. de la Fuente, M.T.Ruiz, F.Larrea, A.Badia, F.Lera, C.Rillo and R.Navarro, Cryogenics, 33 (1993) 117.
4. D.Shi, M.Tang, K.Vandervoort and H.Claus, Phys. Rev B 39 (1989) 90041/
5. D.-H. Chen, C.-Y.Shei, S.-R. Sheen and C.-T. Chang, Jpn. J. Appl. Phys., 30 (1991) 1198.
6. M.Takano, J.Takado, K.Oda, H.Kitaguchi, Y.Miura, Y.Ikeda, Y.Tomii and Mazaki, J.Appl.Phys. 27 (1988) L 1041.
7. S.B.Samanta, P.K.Dutta, V.P.S. Awana, E.Gmelin and A.V.Narlikar, Physica C, 178 (1991) 171.
8. P.Kottman, H.Jonos, A.J.Frost and C.R.M. Grovner, Supercond. Sci. Technol. 5 (1992) 381.
9. C.H.Hwang and G.Kim, Supercond. Sci. Technol. 5 (1992) 586.
10. E.Yanmaz, I.R.Harris and J.S.Abell, J.Alloys Comp. 185 (1992) 415.
11. T.Kanai, T.Kamo and S.P.Matsuda, Jpn. J.Appl. Phys., 28 (1989) L 2188.
12. M.Altunbas, E.Yanmaz, S.Nezir, H.Karal and Yu. A.Vidadi, J. of Alloys Compounds, 215 (1994) 263-266.
13. A.A.Bush, B.N.Romanov, I.V.Isakov, Y.A.Sarin, C.A.Ivanov and V.V.Yurov. Supercond. Phys. Chem. Technol., 5 (1992) 364.
14. Kijima, H.Endo, I.Tsuchiya, A.Sumiyama and Y.Oguri, Jpn.J.Appl. Phys., 27 (1988) L 1852.

YU.A.VİDADİ, F.A.ƏLİYEV, F.K.ƏLİYEV, M.A.NİZAMƏDDİNOVA

İFRATKEÇİRİCİ KERAMİKA SİSTEMİ Bi-Sr-Ca-Cu

Maye ammonium nitratda Bi₂O₃, PbO, SrCO₃, CaO və CuO tozlarının həlli nəticəsində kimyəvi homogen qarışıq alınmışdır. Əldə edilmiş tozdan 300 MPa təzyiç altında həb formalı nümunələr hazırlayıb 25-125 saat ərzində 845° temperaturda bişirilmişdir. Müqayisə üçün bu cür stexiometriasi olan nümunələr tozların mexaniki qarışdırılması ilə də alınmışdır. Nümunələrin elektrik və maqnit xassələri üç oblastda tədqiq edilmişdir: ifrat keçiricilik (T<T_c), Fliker effekti müşahidə olunan (T_c<T<T_c+ΔT_F, T_F=20 K) və normal keçiricilik (T>T_c+ΔT_F) oblastlarında. Alınmış ρ(T) asılılığından müəyyən edilmişdir ki, metastabil lokal ifratkeçirici fazanı normal metal fazadan ayıran enerji çöhrinin hündürlüyü 0.34 eV-dur.

YU.A.VIDADI, F.A.ALIYEVA, F.K.ALIYEV, M.A.NIZAMETDINOVA

SUPERCONDUCTING CERAMICS OF THE SYSTEM Bi-Sr-Ca-Cu

The powders of Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaO and CuO powders were dissolved in liquid ammonium nitrate to produce chemically homogenous mixture. The powder obtained was pressed in pills under the pressure of 300 Mpa and annealed during 25-125 hours under the temperature of 845°C. For the comparison samples with the same stoichiometry were obtained by mechanical mixing of the powders. Electric and magnetic properties were investigated in three ranges: the range of superconductivity ($T < T_c$), the range $T_c < T < T_c + \Delta T_F$ in which Flicker effect was observed ($\Delta T_F = 20$ K) and the range of normal conductivity $T > T_c + \Delta T_F$. From the measurements of the $\rho(T)$ dependence it has been found that in $110 < T < 130$ temperature range the height of the energy barrier separating metastable local superconducting phase and normal metal phase is equal to 0.34 eV.

Дата поступления: 02.04.97

Редактор: С.А.Алиев.