

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ВТСП МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O и Bi-Pb-Sr-Zn-Cu-O МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФАЗНОГО АНАЛИЗА

**В. М. АЛИЕВ, С.С. РАГИМОВ, М.И. АБДУЛЛАЕВ**

*Институт Физики  
Национальной Академии Наук Азербайджана  
AZ 1143, Баку пр. Г. Джавида, 33*

Методом рентгеновского анализа исследован фазовый состав высокотемпературных материалов на основе  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_x$  и  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Zn}_2\text{Cu}_4\text{O}_x$ . Установлено, что при замене Ca на Zn в этих материалах кристаллическая структура сохраняется и все идентифицированные пики совпадают с незначительными смещениями дифракционных углов.

By the X-ray analysis were investigated the phase coexistence of high  $T_c$  superconducting materials on the  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_x$  and  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Zn}_2\text{Cu}_4\text{O}_x$  basis. It was established that, at the replace Ca by Zn in this materials the crystalline structure is saved, and all identified peaks are saved by insignificant displace of diffraction degrees.

В предыдущей работе [1] было проведено исследование температурных зависимостей удельного сопротивления, термоэдс и теплопроводности сверхпроводящих (СП) образцов на основе висмута ( $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_x$  и  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Zn}_2\text{Cu}_4\text{O}_x$ ) в интервале 65-320К. Установлено, что при полной замене комплекса CaO на ZnO соединения не теряют СП свойств.

Целью настоящей работы является исследование фазового состава этих образцов методом рентгенофазного анализа.

Несмотря на то, что с момента открытия висмутосодержащих высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) материалов прошло более двадцати лет, их синтез представляет собой нерешенную до конца задачу. Основными недостатками традиционных методов получения ВТСП материалов этого гомологического ряда являются низкая скорость, неполное завершение твердофазной реакции, а также сложность направленного формирования реальной структуры конечного материала, определяющей его структурно-чувствительные свойства. К настоящему времени в системе Bi-Sr-Ca-Cu-O обнаружены три сверхпроводящие фазы с общей формулой [2,3]  $\text{Bi}_2(\text{SrCa})_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_x$  ( $n=1,2,3$ ), сокращенно обозначаемые по соотношению компонентов Bi:Sr:Ca:Cu, как 2201, 2212, 2223. В структурном отношении эти фазы образуют гомологический ряд, в котором каждая следующая структура получается из предыдущей добавлением в нее дополнительной пары слоев  $-\text{Ca}-\text{CuO}_2-$ . Критическая температура  $T_c$  растет по мере увеличения содержания Ca и Cu и составляет около 10К, 80К и 110К для фаз 2201, 2212 и 2223 соответственно. Все они имеют тетрагональную структуру с почти одинаковыми значениями параметров решетки a и b и различаются только величиной параметра c.

Отметим работы [4-7], посвященные изучению влияния частичного замещения Ca в составе Bi-Sr-Ca-Cu-O другими металлами на сверхпроводящие свойства полученных соединений. Во всех этих работах показано, что частичная замена Ca в составе Bi-Sr-Ca-Cu-O на Nd, Eu, V, Fe, Yb, Ag, Zr, Hf не приводит к заметному улучшению  $T_c$ . При замене Ca до  $0 \leq x \leq 0,5$   $T_c$  остается практически неизменной, а при повышении степени замещения

( $x \geq 0,5$ ) наблюдается сильная деградация вплоть до полного исчезновения СП в висмутовых системах.

Целью настоящей работы – проведение полного замещения Ca на Zn в Bi – содержащем ВТСП материале и исследование полученных образцов методом рентгеноструктурного фазового анализа.

Рентгеноструктурный фазовый анализ был проведен на дифрактометре ДРОН -3,0 с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения, при  $U=30$  кВ и  $J=20$ мА. Рентгенограммы  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_x$  и  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Zn}_2\text{Cu}_4\text{O}_x$  представлены на рис.1.

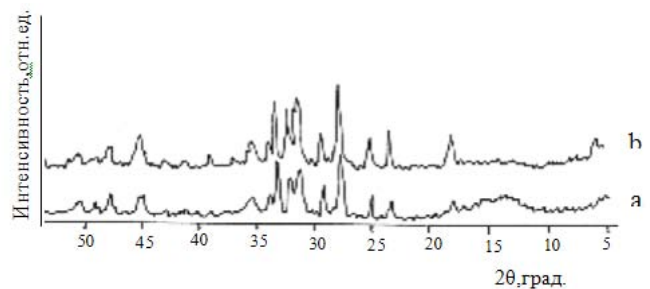


Рис.1 Рентгенограмма:

а)  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2$ , б)  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Zn}_2\text{Cu}_4\text{O}_x$

Экспериментальные и расчетные величины межплоскостных расстояний для  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_x$  и  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Zn}_2\text{Cu}_4\text{O}_x$  приведены в таблицах 1 и 2, как видно хорошо согласуется между собой.

Дифракционные пики на рентгенограмме (рис.1) образцов индицируются в объемноцентрированной тетрагональной (ОЦТ) ячейке с параметрами  $a=b=3,81\text{Å}$  и  $c=30,83\text{Å}$ , что находится в согласии с [2,8,9]. Сверхструктурные отражения, свидетельствующие об увеличении элементарной ячейки в базисной плоскости, не обнаружены. Характерными особенностями рентгенограммы, типичной для Bi-Sr-Ca-Cu-O, являются диффузионных максимум на  $30^\circ$ , а также заметное уширение брегговских дифракционных пиков. Это указывает на заметную неоднородность образцов по составу, причем диффузное расстояние может быть обусловлено как присутствием аморфной фазы, так и наличием ближнего порядка в расположении атомов.

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные межплоскостные расстояния  $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_2Cu_4O_x$

I, интенсивность, %	$2\theta$	$d_{\text{экспер.}} \text{ \AA}^0$	$D_{\text{расчет.}} \text{ \AA}^0$	h	k	l
44,55	23,1	3,81	3,86	0	0	8
49,5	24,8	3,57	3,57	0	1	3
100	27,5	3,24	3,24	0	1	5
57,75	29,1	3,06	3,08	0	0	0
33	30,5	2,92	2,88	0	1	7
79,2	31,0	2,86	2,88	0	1	7
69,3	32,1	2,78	2,71	0	1	8
89,1	33,25	2,68	2,56	0	0	2
33,0	34,35	2,65	2,56	0	0	2
33,0	36,85	2,43	2,54	0	1	9
29,7	38,75	2,25	2,20	0	0	4
33,0	41,25	2,18	2,20	0	0	4
49,5	44,65	2,02	2,04	1	1	0
49,5	47,60	1,90	1,91	0	1	9
39,6	49,10	1,85	1,81	1	5	5

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные межплоскостные расстояния  $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_4Zn_2Cu_4O_x$

I, интенсивность, %	$2\theta$	$d_{\text{экспер.}} \text{ \AA}^0$	$D_{\text{расчет.}} \text{ \AA}^0$	h	K	l
59,4	23,25	3,84	3,86	0	0	8
51,3	25,0	3,58	3,57	0	1	3
100	27,5	3,25	3,24	0	1	5
43,2	28,0	3,20	3,24	0	1	5
64,8	29,0	3,08	3,08	0	0	10
87,75	31,25	2,86	2,88	0	1	7
78,3	32,1	2,79	2,71	0	1	8
82,35	33,18	2,70	2,71	0	1	8
45,9	33,75	2,66	2,56	0	0	12
32,4	36,85	2,44	2,54	0	1	9
29,7	40,85	2,21	2,20	0	0	14
29,7	42,62	2,12	2,11	1	1	9
41,85	44,75	2,03	2,04	1	1	10
40,5	47,62	1,91	1,91	0	1	9
35,1	50,35	1,81	1,81	1	5	5

Для оценки содержания фаз( $\alpha$ ) в образцах использован метод, описанный в [10]:

$$\alpha_{2212(2223)} = I_{2212(2223)} / (I_{2212(2223)} + I_{2201(2212)} + I_{\text{аморф}})$$

где  $\alpha_{2212(2223)}$  - содержание фазы 2212 или 2223;  $I_{2212(2223)}$  - интенсивность пика, соответствующего фазе 2212 или 2223;  $I_{2201(2212)}$  - интенсивность пика, соответствующего примесной фазе 2201 или 2212

$I_{\text{аморф}}$  - интенсивность аморфного гало в рентгенограмме

Для оценки содержания фаз были использованы следующие дифракционные максимумы:

-для фазы состава  $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2CaCu_2O_x$   $d=2,86 \text{ \AA}^0$  ( $2\theta=31^\circ$ ),  $I=79,2\%$

-для фазы состава  $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$   $d=2,78 \text{ \AA}^0$  ( $2\theta=32,1^\circ$ ),  $I=69,3\%$

-для примесной фазы  $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2CaCu_2O_x$   $d=2,98 \text{ \AA}^0$  ( $2\theta=29,9^\circ$ ),  $I=29,7\%$

-интенсивность аморфного гало 50%

На основе расчетов  $\alpha_{2212}$  и  $\alpha_{2223}$  составляет соответственно 0,66 и 0,33.

На основе исследования фазового состава Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O и Bi-Pb-Sr-Zn-Cu-O методом рентгенофазового анализа установлено, что при замене Ca на Zn в Bi-содержащих ВТСП материалах тетрагональная кристаллическая структура сохраняется. Все идентифицированные пики совпадают с незначительными смещениями дифракционных углов.

- [1]. С. С. Рагимов, В. М. Алиев «Влияние замещений цинка на сверхпроводящие свойства висмутовых ВТСП» Международная конференция «Fizika-2005», 7-9 июнь, 2005, №62, с.232-234.
- [2]. В. Д. Гороченко, А. В. Иродова, М. В. Жарников, О. А. Лаверова, Г. В. Ласкова, Г. В. Пилягин «Сверхпроводимость и фазовый состав оксидов Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O с высоким содержанием Ca и Cu» СФХТ, 1989, т.2, №7, с. 55-60.
- [3]. И. Ф. Кононюк, В. В. Ващук, Л. В. Махнач, Ю. Г. Зоннов «Влияние условий термообработки на свойства 105К-сверхпроводника  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  СФХТ, 1989, т. 2, №7, с.77-81.
- [4]. A.Manthiram, I.B.Goodenough «Dependence of  $T_c$  on holl concentration in the superconductors  $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Cu}_4\text{O}_{16+\delta}$ », Appl. Phys. Lett., 1988, 53, №5, с. 420-422.
- [5]. Y. Ando, K.Fukuda, S.Kondoh, M.Sera, M.Onoda, M.Sato «Study on normal and superconducting properties of  $\text{Bi}_4\text{Sr}_3(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ », Solid State Commun, 1988, 67, N8, с.815-819.
- [6]. M.N.Khan, M. Khizar «Effect of rare-earth (Eu, Yb and Ag ) substitutions on superconducting properties of the  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{R}_x(\text{R}=\text{Eu}, \text{Yb and Ag})\text{Cu}_3\text{O}_y$  System» J. Mater. Sci., 1999, 34, №23, с. 5833-5838.
- [7]. С. А. Недилько, И. В. Голубева, Е. Г. Зенькович, А. Л. Мороз, Л. Ф. Недилько «Влияние замещения в ВТСП фазах  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ », Укр. хим. Ж. 2002, 68, №7-8, с. 82-85.
- [8]. H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi « A new high- $T_c$  oxide superconductor without a rare earth element» Jap. J.Appl. Phys. 1988, Pt2, 27, N2, L209-210.
- [9]. А. С. Ванецев, Н. Н. Олейников, Е. А. Гудилин, А. В. Кнотько, А. Н. Баранов, Ю. Д. Третьяков «Синтез гомологов висмутосодержащих ВТСП из рентгеноаморфного состояния с использованием кристаллических затравок», ж. Неорг. хим., 2000, т. 45, №7, с. 1100-1109.

Received: 10.02.2007