

УДК 546.56

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ РАСПАД В СИСТЕМЕ $\text{Bi-2212}$

А.Г. Вересов, С.В. Соколов\*, В.И. Путляев, А.В. Кнотько, В.В. Ленников

*(кафедра неорганической химии)*

**В ходе данной работы изучали твердофазные процессы распада, протекающие в системе  $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{3-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_2\text{O}_8$  при температурах ниже  $600^\circ$ . Продукты распада и изменения параметров кристаллической решетки не удалось обнаружить методом рентгенофазового анализа даже при временах отжига порядка 200 ч, что, по всей видимости, связано с малыми размерами и небольшим количеством образовавшихся частиц. На микрофотографиях, полученных методом растровой электронной микроскопии для образцов, подвергнутых длительному отжигу, можно наблюдать образование выделений по границам зерен. Кроме того, обнаружено увеличение ширины дифракционных линий для этих образцов. Предложены возможные причины наблюдаемых изменений.**

Для практического применения висмутовых сверхпроводящих материалов  $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{3-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_2\text{O}_8$  необходимо улучшение их электрофизических характеристик и, в первую очередь, значений плотности критического тока. Путь к решению этой проблемы лежит через усиление пиннинга магнитного потока.

В настоящее время исследуется несколько методов решения данной проблемы [1]. Все эти методы в основе своей делятся на две группы. К первой из них можно отнести создание материалов в контролируемых условиях с целью получения для них следующих индивидуальных характеристик: состав, микроструктура, макроструктура и т.д. Вторая группа включает в себя те методы, в которых улучшение свойств материала достигается благодаря механическим, термическим и иным воздействиям. Упомянутые выше методы в основе своей направлены на создание в сверхпроводящей матрице дефектов структуры с размерами, соизмеримыми с длиной когерентности для данного сверхпроводника.

Одним из путей создания дефектов может служить введение в матрицу мелкодисперсных частиц вторых фаз. Основываясь на фазовых диаграммах системы  $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ , можно обсудить следующие возможности:

а) использование температурной зависимости предельной растворимости SrO в  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (2212) [2]

с целью смещения в область неоднородности (рис. 1);

б) проведение эвтектоидного распада 2212 при температуре ниже  $650^\circ$  на фазы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  (2201),  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  и  $\text{CuO}$  (рис. 2) [2]. Экспериментальное осуществление такого процесса сопряжено с известными трудностями: скорость твердофазных превращений при таких температурах низка, поэтому продукты разложения фиксируются только после длительного отжига [3].

В ходе данной работы была сделана попытка реализовать оба варианта создания включений вторых фаз в матрице  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ .

### Экспериментальная часть

Исходные материалы состава  $\text{Bi}_{2.18}\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$  ( $x=0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ ) были получены отжигом смеси, состоящей из порошков  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{SrCO}_3$  при  $T = 850^\circ$  на воздухе (четыре стадии отжига с промежуточными стадиями помола и прессования с общим временем отжига 105 ч).

Дальнейшая термообработка образцов заключалась в отжиге образцов в токе воздуха, очищенного от паров воды и  $\text{CO}_2$  (при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, при температуре  $550^\circ$  в течение 60, 240 и 1000 ч).

Для проведения рентгенофазового анализа была применена съемка в  $\text{Cu-K}_\alpha$ -излучении на дифрактомет-

\*Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова.

ре «Дрон-3М» с последующим анализом полученных результатов по данным ASTM и литературным данным. Проводили также анализ интегральной ширины дифракционных линий (0010) и (110). Инструментальное уширение дифракционных линий аппроксимировалось шириной (1102) линии монокристалла корунда в  $\text{Cu-K}_\beta$  излучении и составила  $0.05^\circ$ . Рассчитанная по этим данным ширина дублета  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ - $\text{Cu-K}_{\alpha 2}$  при угле  $2\theta=30^\circ$  составила  $0.07^\circ$ . Погрешность определения данной величины была оценена по измерениям трех проб образца  $x=0.9$  и составила  $0.006^\circ$ . Вычитания инструментального уширения из экспериментального не производили, поскольку значения ширины дифракционных линий использовали только для качественного сравнения образцов.

Магнитные характеристики образцов изучали на магнитометре оригинальной конструкции при напряженности магнитного поля 1 и 100 Э. Расчет внутризеренных критических токов ( $j_c$ ) проводили исходя из модели Бина [4].

Микроструктуру образцов изучали методом растровой электронной микроскопии с помощью микроскопа «JEM-2000 FX II» (Jeol, Япония).

**Основные результаты**

Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал, что состав образцов с  $x=0.9$  и  $0.8$  отвечает фазе 2212, а образцов с  $x=0.7$  и  $0.6$  – фазам 2212, 2201 и  $\text{SrCuO}_2$ .

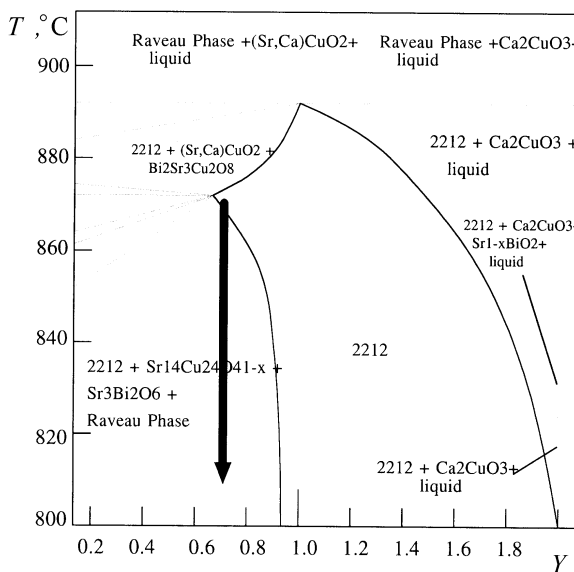


Рис. 1. Схематичная диаграмма T-x в  $\text{Bi}_{2.18}\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$

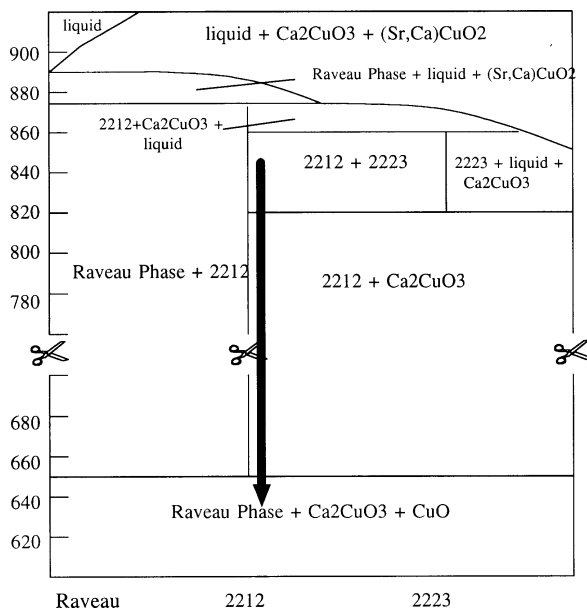


Рис. 2. Схематичная диаграмма T-состава в  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_{(2n+4)}$

Отжиг образцов при температуре  $800^\circ$  проводили с целью перехода в многофазную область за счет уменьшения растворимости  $\text{SrO}$  в фазе 2212 при понижении температуры. Было установлено, что после 2 ч отжига образцов состава  $\text{Bi}_{2.18}\text{Sr}_{(3-x)}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$  ( $x=0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ ) температура сверхпроводящего перехода ( $T_c$ ) несколько увеличилась (рис. 3). Вместе с тем по данным рентгенофазового анализа не удалось обнаружить появления примесных фаз в образцах с  $x=0.8, 0.9$  и изменения количества примесей в образцах с  $x=0.6, 0.7$ . Для оценки содержания Ca были рассчитаны параметры кристаллической решетки фазы 2212 для всех образцов. Изменений параметров, превышающих погрешность расчета, обнаружено не было, а значения параметров для тетрагональной объемноцентрированной ячейки для всех образцов составили:  $c=30.87(0.03) \text{ \AA}$ ,  $a=3.827(0.003) \text{ \AA}$ . При этом во всех случаях наблюдалось уменьшение ширины линии (0010) (таблица). Основываясь на полученных результатах, можно сделать предположение, что в данном случае имело место не выделение новых фаз, а уменьшение исходной неоднородности химического состава образцов, характерной для фаз  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_{(2n+4)}$  ( $n=1, 2, 3$ ) вследствие когерентного срастания фаз и образования дефектов упаковки. Поскольку изменение как  $T_c$ , так и ширины линии было наименьшим в случае образца  $x=0.9$ , был сделан вывод, что соединение данного состава ближе остальных находится к границе гомогенности фазы 2212. Именно этот образец и был выбран для дальнейшего исследования.

Выбранный образец был отожжен при 550°C (время отжига варьировали, максимальная продолжительность отжига составила 1000 ч) с целью получения мелкодисперсных выделений при эвтектоидном распаде фазы 2212.

На кривых магнитной восприимчивости образцов до и после отжига наблюдались изменения (рис. 4, 5), которым не удалось найти удовлетворительного объяснения. Можно наблюдать слабое улучшение  $j_c$  в области, близкой к сверхпроводящему переходу, но эти изменения не столь значительны, чтобы их можно было приписать проявлению эффекта пиннинга. Исследование образцов методом растровой электронной микроскопии показало наличие небольших выделений размерами около 0.02–0.1 мкм на поверхности зерен после отжига в течение 240 ч (рис. 6, 7), что согласуется с данными [3, 5]. Вместе с тем, на дифрактограммах образцов после отжига не удалось обнаружить дополнительных линий, параметры кристаллической решетки 2212-фазы не изменялись с точностью до погрешности определения, а ширина линии (0010) этой фазы несколько увеличилась (от 0.25° до 0.27°) при отсутствии изменения ширины линии (110), составившей 0.23°. Отсутствие на дифрактограммах линий примеси является, по-видимому, следствием малых размеров и малого количества выделений. Можно предложить несколько процессов, приводящих к наблюдаемым изменениям в данных образцах:

1) образование карбоната стронция по границам зерен вследствие поглощения углекислого газа в ходе длительного отжига;

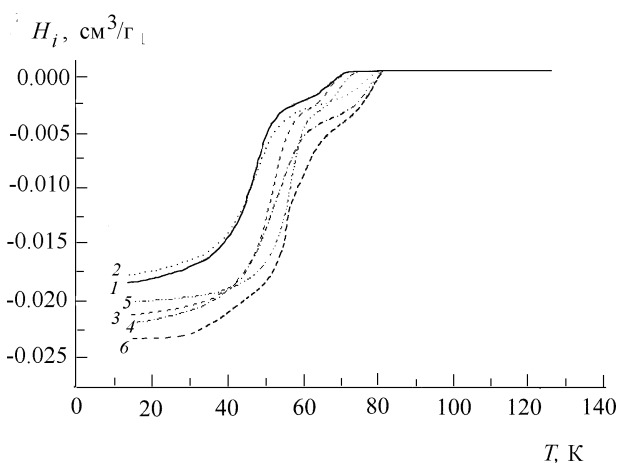


Рис. 3. Кривые магнитной восприимчивости для образцов с  $x=0.6, 0.7, 0.9$

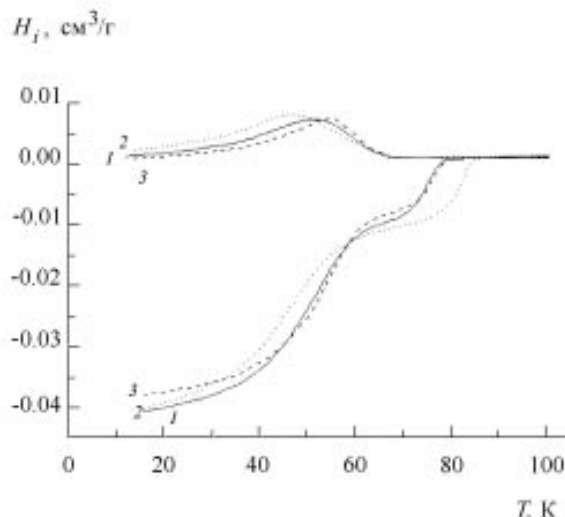


Рис. 4. Кривые магнитной восприимчивости для образца с  $x=0.9$  до и после распада при 550°C в течение 64 и 240 ч (поле 1 Э)

2) испарение части  $Bi_2O_3$  с выделением купратов Sr и Ca (что и было предложено в [3]);

3) протекание эвтектоидного распада согласно фазовой диаграмме на рис. 2;

4) переход в многофазную область вследствие уменьшения растворимости SrO в 2212 при понижении температуры (рис. 1);

5) расслоение твердого раствора SrO в фазе 2212 по механизму восходящей диффузии (что объясняет увеличение ширины дифракционной линии (0010)) при одновременном протекании на поверхности зерен процессов 1 или 2.

**Значения ширины дифракционной линии (0010) фазы 2212 для образцов до и после двухчасового отжига при 800°**

$x^*$	Ширина дифракционной линии (градус)	
	исходный образец	после отжига в течение 2 ч при 800°
0.9	0.27	0.25
0.8	0.26	0.24
0.7	0.29	0.27
0.6	0.28	0.24

\*Значения  $x$  в образце  $Bi_{2.18}Sr_{3-x}Ca_xCu_2O_8$

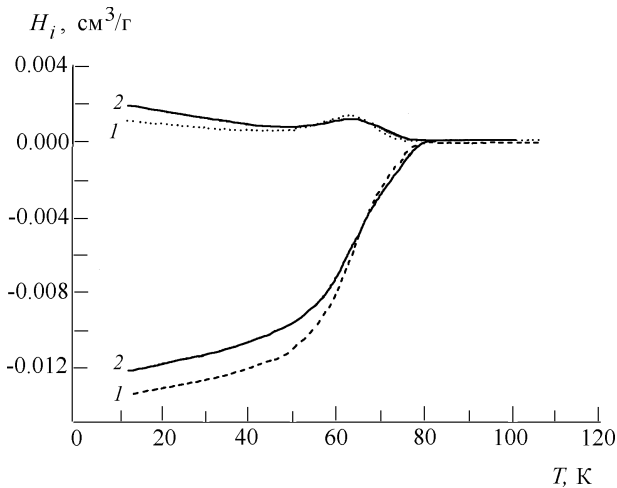


Рис. 5. Кривые магнитной восприимчивости для образца  $x=0.9$  до и после распада при  $550^\circ\text{C}$  в течение 64 и 240 ч (поле 100 Э)

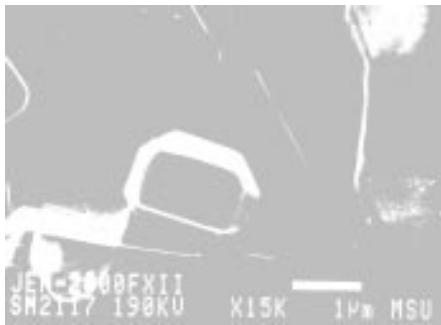


Рис. 6. Электронная микрофотография исходного образца

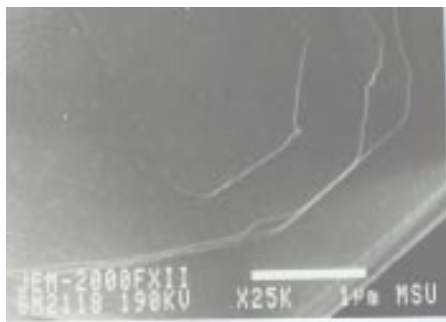


Рис. 7. Электронная микрофотография образца после отжига при температуре  $550^\circ\text{C}$

Полученные экспериментальные данные пока не позволяют однозначно определить, какой или какие процессы протекают в данных условиях, тем не менее можно сказать, что протекание первого процесса представляется маловероятным, поскольку проводилась очистка воздуха от  $\text{CO}_2$  и паров воды.

Возможность протекания процесса 5 представляет значительный интерес, поскольку в этом случае последующий распад по схеме 4 может происходить по спиновальному механизму [6], что создает оптимальные для пиннинга магнитного потока включения в матрице 2212. Однако доказательство протекания процесса 5 связано со значительными трудностями и требует тщательного исследования полученных образцов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, проведения магнитных измерений в сильных ( $10^4$  Э и более) магнитных полях и создания методами статистической физики реалистичной модели, позволяющей определить положение химической спинодали в данной системе.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что твердофазный распад является одним из возможных методов создания центров пиннинга магнитного потока в висмутовых сверхпроводящих материалах.

Данную работу выполняли при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 96-03-33097а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Murakami M. // Progress in Mat. Sci. 1994. **38**. P. 311.
2. Majewski P. // Adv. Mater. 1994. **6**. P. 460.
3. Wu W., Wang L., Li X.-G., Zhou G. // J. Appl. Phys. 1993. **74**. P. 7388.
4. Bean C.P. // Phys. Rev. Lett. 1962. **8**. P. 250.
5. Wu W., Li F., Li X.-G., Shi L., Zhou G. // J. Appl. Phys. 1993. **74**. P. 4262.
6. Cahn J.W. // Acta Met. 1959. **7**. P. 18.

Поступила в редакцию 18.02.97