

ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ФАЗ В СИСТЕМЕ $Bi-Sr-Ca-Cu-O$

Т. М. ПАРОНЯН

Институт физических исследований НАН Армении

(Поступила в редакцию 15 ноября 1993 г.)

Исследовано влияние примеси гафния на кинетику образования фаз в системе $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ при твердофазном синтезе. Установлено, что фаза $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ (2223) в образцах, содержащих Hf , образуется уже при 30-часовом отжиге. Определены концентрации примеси Hf , стимулирующие образование 2223 и фазы $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_3O_y$ (2212). Кроме изменения кинетики фазообразования, примесь Hf приводит также к сдвигу начала сверхпроводящего перехода в область более высоких температур— T_{CH} (2212) = 93К, T_{CH} (2223) = 127К.

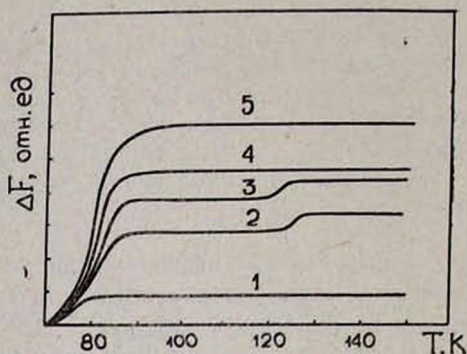
Исследования закономерностей фазообразования в оксидных многокомпонентных системах приобрели особый интерес в связи с открытием высокотемпературной сверхпроводимости. Одним из основных методов получения ВТСП—материалов является метод твердофазного синтеза, который широко используется и при синтезе сверхпроводящих соединений в системе $Bi-Sr-Ca-Cu-O$. Установлено, что в данной системе образование сверхпроводящих фаз протекает постадийно через двойные и тройные соединения и сопровождается конкурирующими процессами [1, 2]. В связи с этим относительно сложной является задача получения однофазных образцов, для решения которой необходимы продолжительные термообработки в достаточно узких областях температуры [3, 4]. Установлено также, что примесь Pb стабилизирует высокотемпературную фазу 2223 [5]. Интересные результаты получены и с рядом других примесей [6—8]. Поэтому, наряду с поиском альтернативных методов синтеза, актуальными являются исследования особенностей фазообразования в системе $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ при введении различных примесей.

Настоящее сообщение посвящено подробному исследованию влияния примеси Hf на кинетику образования фаз в системе $Bi-Sr-Ca-Cu-O$. Выбор Hf основывался на том, что, как ранее нами было установлено [9], данная примесь до значительных концентраций не ухудшает сверхпроводящие свойства Bi -содержащей керамики и даже повышает температуру начала сверхпроводящего перехода фазы 2223. Исследования проводились на образцах, содержащих, наряду с основными элементами, или только Hf или Hf и Pb одновременно. Образцы синтезировались с использованием оксидов и карбонатов чистотой не хуже ЧДА на воздухе при различных температурно-временных условиях. Фазовый состав образцов определялся по данным рент-

геновского анализа и методом выталкивания радиочастотного поля из объема сверхпроводника с регистрацией сдвига частоты генератора ΔF , работающего на частоте $F=1,5$ МГц при азотной температуре со стабильностью не хуже $\pm 0,2$ Гц [10].

Установлено, что фаза 2223 в образцах, содержащих только *Hf*, образуется уже при 30-часовом отжиге. Причем, с повышением концентрации *Hf* увеличивается содержание фазы 2212 в образцах. Начало сверхпроводящего перехода у фаз 2212 и 2223 сдвигается в область более высоких температур, достигая соответственно 93 К и 127 К.

Определены концентрации примеси *Hf*, стимулирующие образование фазы 2223. Так, на рисунке приводится температурная зависи-



Зависимость $\Delta F(T)$ образцов $Bi_{2-x}Hf_xSr_2Ca_2Cu_2O_y$
 1— $x=0$; 2— $x=0,01$; 3— $x=0,05$; 4— $x=0,1$; 5— $x=0,3$.

мость измерения сдвига частоты генератора $\Delta F(T)$ образцов номинального состава $Bi_{2-x}Hf_xSr_2Ca_2Cu_2O_y$, синтезированных при 850°C в течение 70 часов. Следует отметить, что, как и в *Pb*-содержащих образцах, увеличение продолжительности синтеза приводит к возрастанию содержания фазы 2223.

При совместном введении примесей *Hf* и *Pb* наблюдаются идентичные закономерности влияния *Hf* на фазообразование и сверхпроводящие свойства образцов. Можно утверждать, что в данном случае происходит суммирование стимулирующего действия примесей гафния и свинца на образование сверхпроводящих фаз.

Из приведенных данных можно сделать вывод, что примесь *Hf*, изменяя кинетику фазообразования в системе *Bi—Sr—Ca—Cu—O*, способствует увеличению содержания сверхпроводящих фаз в образцах по сравнению с номинально чистыми образцами. Причинами такого действия примеси гафния, по аналогии с действием примеси свинца [11], может являться то, что введение *Hf* облегчает образование и рост зародышей фазы 2212 и, вследствие этого, фазы 2223, а также увеличение коэффициента диффузии ионов *Ca* и *Cu*, встраивание дополнительных слоев которых в кристаллическую решетку и приводит к образованию высокотемпературных сверхпроводящих фаз в системе

Bi—Sr—Ca—Cu—O. Отметим также, что учет обнаруженных закономерностей может быть полезен при синтезе монокристаллов *Bi*-содержащих сверхпроводников.

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Sun, J. Jiang, F. Zeng et al. Phys. Stat. Sol. (a), 119, 555 (1990).
2. K. Fukushima. Jap. J. Appl. Phys., 29, N12, L2195 (1990).
3. G. Jakob, M. Huth, T. Becherer et al. Physica B. 165—166, N2, 1677 (1990).
4. K. Yamagushi, H. Susami, K. Ishizaka et al. J. Jap. Soc. Powder and Powder Met., 37, 820 (1990).
5. M. Takano, J. Takada, K. Oda, et al. Jap. J. Appl. Phys., 27, L1041 (1988).
6. F. H. Chen, H. S. Koo, T. Y. Tseng. Appl. Phys. Lett., 58, N6, 637 (1991).
7. X. Cao, X. Wu, H. Yan et al. Chin. J. Low Temp. Phys., 12, №3, 213 (1990).
8. Mao Zhiqiang, Wang Haiqian, Dong Yi et al. Physica C., 170, N1/2, 35 (1990).
9. П. Б. Абрамян, А. А. Авагян, С. Г. Геворгян и др. СФХТ, 3, №4, 698(1990).
10. С. Г. Геворгян. В кн. Материалы I Всесоюзного совещания по диагностике ВТСП материалов, Черногоровка, 1989, с. 131.
11. Shi Donglu, S. Mark Boley, J. G. Chen et al. Appl. Phys. Lett., 55, №7, 699 (1989).

Bi—Sr—Ca—Cu—O ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ԳԵՐՀԱՂՈՐԴԻՉ ՖԱԶԵՐԻ ԿԱԶՄԱՎՈՐՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԸ

Բ. Մ. ՊԱՐՈՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է *Bi—Sr—Ca—Cu—O* համակարգում *Hf*-ի խառնուրդի ազդեցությունը ֆազառաջացման կինետիկայի վրա: Հաստատվել է, որ *Hf* պարունակող նմուշներում $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ ֆազը կազմավորվում է արդեն 30-ժամյա թրծաթողման զեպրում: *Hf*-ի քանակության մեծացումը բերում է $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_y$ ֆազի ավելացմանը: Գերհաղորդիչ անցման սկիզբը աչգ երկու ֆազերի համար տեղաշարժվում է ավելի բարձր ջերմաստիճանների տիրույթը և հասնում է համապատասխանաբար 127K և 93K:

PROCESSES OF SUPERCONDUCTING PHASE FORMATION IN THE *Bi—Sr—Ca—Cu—O* SYSTEM

T. M. PARONYAN

The influence of substitution of *Hf* impurity on the kinetic of phaseformation in *Bi—Sr—Ca—Cu—O* system in solid state synthesis is investigated. It was established that $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ (2223) phase in samples containing *Hf* is formed in 30 hours annealing. The *Hf* impurity concentration, stimulated the formation of 2223 and $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_y$ (2212) phases, is determined. Except of the changing of phase formation kinetic, the *Hf* impurity brings to the shift of the beginning of the superconducting transition in a region of the higher temperature: $T_{CH}(2212)=93K$, $T_{CH}(2223)=127K$.