Известия НАН Армении, Физика, т.36, №3, с.148-152 (2001)

УДК 621.382

ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЧНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ КИСЛОРОДА ФТОРОМ НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ВИСМУТОВОЙ КЕРАМИКИ

А.Г. САРКИСЯН, Е.Г. ЗАРГАРЯН, К.Г. БЕГОЯН, Э.Л. ИГНАТЯН, Э.А. ХАЧАТУРЯН

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 8 июня 2000 г.)

Синтезированы сверхпроводящие керамические образцы в системе (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O с различными уровнями замещения кислорода фтором. Исследовано влияние частичного замещения кислорода фтором на фазообразование и свойства сверхпроводящих фаз. Установлено, что малое замещение кислорода фтором слегка повышает (на 2+5К в зависимости от содержания фтора) критическую температуру сверхпроводящего перехода.

Введение

В зависимости от условий приготовления и содержания легирующих добавок в висмутовых сверхпроводящих системах до сих пор были установлены три основные сверхпроводящие фазы. Номинальный состав этих фаз приблизительно можно описать общей формулой Bi2Sr2Can-1CunO2n+4, где п представляет число CuO2-слоев в элементарной ячейке. Эти фазы обычно характеризуются температурой сверхпроводящего перехода (T_c): низкотемпературные фазы 2201 (n=1, T_c~20K), 2212 (n=2, Te~80K) и высокотемпературная фаза 2223 (n=3, Te~110K). Характерная общность этих фаз - это перовскитная кристаллическая структура, которая содержит несколько СиО2-слоев в элементарной ячейке (1,2 и 3. соответственно). Из этих фаз, с точки зрения практического применения, фаза 2223 представляет особый интерес, так как у нее самая высокая Т., К сожалению, синтез фазы 2223 связан с определенными трудностями. Опыт показывает, что эта фаза образуется в узком температурном интервале, несколько ниже температуры плавления [1,2]. Требуется долгое время отжига - 100 часов и более, если применяется метод твердофазного синтеза. Существенным является тщательный контроль над исходным составом и температурой отжига. Если исходный состав соответствует номинальной формуле Bi2Sr2Ca2Cu3Oy, то предварительным продуктом является фаза 2212 [3,4]. В настоящее время легирование свинцом признано самым эффективным методом повышения доли образования фазы 2223. Замещение 10-30% висмута свинцом является оптимальным [5-7]. Хорошо известно, что сверхпроводящие свойства высокотемпературных сверхпроводников – критическая температура перехода (T_c), ширина перехода (ΔT), критическая плотность тока, критическое магнитное поле (H_c) и другие свойства очень чувствительны к концентрации дырок и к содержанию кислорода [8,9].

Много работ посвящено исследованию влияния замещения катионов другими элементами на характер образования фаз и сверхпроводящие свойства висмутовой сверхпроводящей керамики. Недостаточно исследовано влияние замещения кислорода в анионной подрешетке другими элементами на свойства высокотемпературной сверхпроводящей керамики. Работы [10-12] посвящены фторированию высокотемпературной сверхпроводящей керамики, однако их результаты не совсем скоррелированы.

В данной работе исследовано влияние частичного замещения кислорода фтором на характер образования фаз и сверхпроводящие свойства висмутовой керамики. С этой целью были синтезированы сверхпроводящие образцы из системы (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O с различными уровнями замещения кислорода фтором.

Эксперимент

Образцы номинального состава $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_2Cu_3F_yO_x$ (где y = 0,05; 0,1; 0,3; 0,5) были изготовлены методом твердофазного синтеза на воздухе. Как исходные материалы использовались Bi_2O_3 , PbO, SrCO₃, CaCO₃, CuO и BiF₃. Синтез осуществлялся в три этапа. На первом этапе перемешанные и растертые порошки кальцинировались в течение 12 часов при температуре 800°С. Кальцинированные порошки измельчались, и из них прессовались таблетки диаметром 10 мм, которые отжигались сначала 50 часов при температуре 830°С, а затем, после повторного измельчения и прессования, отжигались в течение 160 часов при температуре 845°С. Фазовый состав образцов исследовался на дифрактометре ДРОН-3, используя CuK_a-излучение. Переход образцов из нормального состояния в сверхпроводящее и обратно фиксировался по изменению магнитной восприимчивости индуктивным методом.

Результаты исследования и их обсуждение

Данные ренттенофазового анализа и кривые перехода исследованных образцов показали, что все образцы многофазные. В основном образцы состоят из смеси фаз 2212 и 2223, с преобладающим содержанием фазы 2223 (80%), критические температуры которых в зависимости от номинального состава и режимов термообработки образцов изменяются в пределах 70-85К и 105-110К, соответственно.

Объемная доля фазы 2223 увеличивается с увеличением уровня замещения кислорода фтором и для образцов с номинальным составом Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr₂Ca₂Cu₃F_{0,1}O_x достигает 90%. Дальнейшее увеличение содержания фтора приводит к уменьшению объемной доли фазы 2223 и увеличению объемной доли фазы 2212.

В [11] показано, что одновременные анион-катионные замещения в системе (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O положительно влияют на скорость образования высокотемпературной фазы 2223 и на увеличение ее объемной доли при одновременном частичном замещении кислорода фтором и стронция калием. Авторам этой работы удалось для образцов с номинальным составом Bi_{0,6}Pb_{0,4}Sr_{1,95}K_{0,05}Ca₂Cu₃F_{0,8}O_y увеличить объемное содержание фазы 2223 до 93%.

Параметр решетки *а* укорачивается от значения 5,23 Å до 5,17 Å при замещении кислорода 0,1 ат.% фтором, а по *b* и *с*-осевым направлениям параметры решетки осталются практически без изменения. Следовательно, уменьшается объем элементарной ячейки.

Замещение кислорода фтором способствует уплотнению образцов (фазы 2223), так как ионный радиус фтора F (0,119 нм) меньше ионного радиуса кислорода О²⁻ (0,126 нм). Из этого можно предположить, что один атом кислорода замещается одним атомом фтора.

На рис.1 приведена температурная зависимость магнитной восприимчивости образцов, содержащих 0 – 0,5 ат.% фтора.



Рис.1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости образцов Ві_{1,7}Рb₀₃Sr₂Ca₂Cu₃F_yO_x, где у= 0 (1); 0,05 (2); 0,1 (3); 0,3 (4); 0,5 (5).

Фторирование до 0,1 ат.% приводит к некоторому увеличению критической температуры перехода по сравнению с нефторированными образцами. Дальнейшее увеличение содержания фтора приводит к уменьшению критической температуры перехода. В дальнейшем образцы отжигались на воздухе при температуре 845°С в течение 2ч. и закалялись на воздухе путем быстрого извлечения из печи. Для закаленных фторсодержащих образцов критическая температура сверхпроводящего перехода увеличивается на 4-5K (рис.2).



Рис.2. Кривые перехода закаленных образцов $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_2Cu_3F_yO_x$: 1 – y = 0; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,3; 5 – 0,5.

На температурной зависимости магнитной восприимчивости для исходного нефторированного образца наблюдается типично диамагнитное поведение с резким спадом при 110К. На образцах с содержанием фтора 0,05; 0,1; 0,3; 0,5 ат.% спад наблюдается при 115, 117, 108, 102К. С увеличением содержания фтора ширина перехода ΔT увеличивается и, в зависимости от содержания фтора, изменяется в пределах 2+5К. Для исходного нефторированного образца T_c уменьшается, что может быть связано с потерей кислорода при закалке. Увеличение T_c для закаленных фторсодержащих образцов согласуется с результатом работ [11,12] и может быть связано с существованием оптимальной концентрации носителей для максимальных T_c . В образцах, легированных фтором, для получения максимальных значений T_c концентрация носителей заряда, вероятно, выше оптимальной. Уменьшение содержания кислорода после закалки должно уменьшить концентрацию носителей заряда (приблизительно до оптимального значения) и увеличить T_c .

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что в системе (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O частичное замещение кислорода фтором в образцах номинального состава Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr₂Ca₂Cu₃O_x увеличивает образование сверхпроводящей фазы 2223. Закалка от температуры синтеза для образцов с фтором способствует увеличению критической температуры сверхпроводящего перехода.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. B.Hong and T.O.Mason. J. Am. Ceram. Soc., 74, 1045 (1991).
- 2. U.Endo, S.Koyam and T.Kawai. Japan. J. Appl. Phys., 27, L1476 (1988).
- 3. Y.L.Chen, R. Stevens. J. Am. Ceram. Soc., 75, 1142 (1992).
- W.Wong-Ng, C.K.Chiang, S.W.Freiman, L.P.Cok and M.D.Hill. Am. Ceram. Soc. Bull., 71, 1261 (1992).
- N.Knauf, J.Hamischmacher, R.Muller, R.Borowski, B.Roden and D.Wohlleben. Physica C, 173, 414 (1991).
- 6. K.H.Yon and H.B. Lee. J. Mater. Sci., 26, 5101 (1991).
- 7. D.Gotz, B.Hadam, H.Idink, Th. Hahn, M.Gobbels and E.Wermann. Physica C, 242, 291 (1995).
- 8. Y.Shimakawa, Y.Kubo, T.Manaka and H.Igarashi. Phys. Rev. B, 40, 400 (1989).
- 9. Y.Idemoto and K.Fueki. Physica C, 168, 167 (1990).
- Н.Д.Жигадло, В.В.Петрашко, Ю.А.Семененко, Н.А.Прыткова. Письма в ЖТФ, 23, 30 (1997).
- 11. В.В.Петрашко, Н.Д.Жигадло и др. Письма в ЖТФ, 24, №10, 8 (1998).
- 12. K.Watanabe. Supercond. Sci. Technol., 11, 843 (1998).

ԹԹՎԱԾԻՆԸ ՖՏՈՐՈՎ ՄԱՄՆԱԿԻ ՏԵՂԱԿԱԼՄՄՆ ԱՉԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔԻՄՄԻՏԱՅԻՆ ԿԵՐԱՄԻԿԱՅՈՒՄ ՖԱՉԱՌԱՋԱՑՄՄՆ ԵՎ ԳԵՐՀԱՂՈՐԴԻՉ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ա.Գ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ե.Գ. ՋԱՐԳԱՐՅԱՆ, Կ.Հ. ԲԵԳՈՅԱՆ, Է.Լ. ԻԳՆԱՏՅԱՆ, Է.Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Սինթեզված են ֆտորացման տարբեր աստիճանի գերհաղորդիչ կերամիկական նմւչներ (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O հանակարգում։ Հետազոտված է ֆտորացման ազդեցությունը ֆազերի առաջացման պրոցեսի և գերհաղորդիչ ֆազերի հատկությունների վրա։ Յույց է տրված, որ թթվածնի մասնակի տեղակալումը ֆտորով փոքր կոնցենտրացիաների դեպքում բերում է գերհաղորդիչ անցման կրիտիկական ջերմաստիճանի որոշ բարձրացման։

INFLUENCE OF PARTIAL SUBSTITUTION OF OXIGEN BY FLUORINE ON THE PHASE FORMATION AND SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF BISMUTH BASED CERAMICS

A.G. SARKISYAN, E.G. ZARGARYAN, K.H. BEGOYAN, E.L. IGNATIAN, E.A. KHACHATURYAN

Superconducting ceramic samples of the (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O system with various levels of fluorine substitution for oxygen are synthesized. The effect of partial fluorine substitution for oxygen on the phase formation and properties of superconducting phases is investigated. It is found that at low levels of fluorine substitution for oxygen the critical temperature of superconducting transition rises slightly (2-5 K depending on the content of fluorine).