

Влияние добавки оксида бора на сверхпроводящие свойства висмутсодержащей 2212 фазы

В.В. Жгамадзе, Н.Г. Маргиани, И.А. Мжаванадзе, Н.Г. Сабашвили,
Г.А. Цинцадзе, Г.А. Шургая

Институт кибернетики АН Грузии, ул. С. Эули, 5, г. Тбилиси, 380086, Грузия
E-mail: vakhtang7@rambler.ru

Статья поступила в редакцию 29 марта 2004 г., после переработки 22 апреля 2004 г.

Исследовано влияние добавки оксида бора B_2O_3 на сверхпроводящие свойства висмутсодержащей 2212 фазы. Обнаружено улучшение характеристик сверхпроводящего перехода допированных бором медленно охлажденных в печи образцов $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_y$ и $Bi_{1,8}Pb_{0,2}Sr_2Ca_1Cu_2O_y$. С увеличением содержания бора в закаленных образцах 2212 фазы наблюдается монотонное уменьшение T_c и объемной доли сверхпроводящей фракции. Допирование бором 2212 фазы приводит к уменьшению параметра решетки c .

Досліджено вплив додатків оксиду бору B_2O_3 на надпровідні властивості вісмутвмісної 2212 фази. Виявлено поліпшення характеристик надпровідного переходу допованих бором повільно охолоджених у печі зразків $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_y$ та $Bi_{1,8}Pb_{0,2}Sr_2Ca_1Cu_2O_y$. Зі збільшенням вмісту бору в загартованих зразках 2212 фази спостерігається монотонне зменшення T_c та об'ємної частки надпровідної фракції. Доповання бором 2212 фази призводить до зменшення параметра ґратки c .

PACS: 74.72.Hs

Введение

Номинально чистая и допированная разными элементами висмутсодержащая сверхпроводящая система $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ может рассматриваться как модельная при исследовании механизмов возникновения сверхпроводящего состояния в металлооксидных высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП). В этой системе обнаружены и структурно идентифицированы три ВТСП фазы с обобщенной формулой $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$, $n = 1, 2, 3$ [1–4]. Особое внимание исследователей привлекают низкотемпературная ($T_c \approx 80$ К) 2212 и обладающая наиболее высокой температурой сверхпроводящего (СП) перехода ($T_c \approx 110$ К) 2223 фазы с $n = 2$ и 3 соответственно. Процессы образования и СП свойства 2223 и 2212 фаз очень чувствительны к вариациям многочисленных условий их синтеза и состава исходной смеси, а также к введению в систему различных добавок. Это, в частности, обусловлено сложностью висмутовой системы, в которой в довольно узком температурном интервале наблюдаются взаимные превращения СП фаз [5–7].

Исследованию влияния различных примесных элементов на свойства висмутсодержащей керамики посвящено огромное количество работ. Значительным физико-технологическим результатом является стимулирование процесса образования и увеличение объемной доли высокотемпературной 2223 фазы посредством частичного замещения висмута на свинец в широком интервале номинальных составов образцов [8], хотя полностью избавиться от присутствия фазы 2212 в синтезированном материале не удается. В работе [9] сообщается о повышении критической температуры и увеличении объемной доли СП фракции в допированных фторидом лития образцах 2212 фазы при частичном замещении меди и кислорода соответственно литием и фтором.

Исследование влияния бора на процессы фазообразования и СП свойства висмутсодержащей керамики до сих пор не проведено. Поскольку бор имеет малый ионный радиус, его можно вводить в висмуттовую систему в виде добавки, а не как элемент, замещающий составляющие структуры образцов 2223 и 2212 фаз. В отличие от различных вариантов изоморфных замещений в этих фазах, например каль-

ция на иттрий или другие редкоземельные элементы, приводящих к подавлению сверхпроводимости [10–12], не исключено встраивание некоторого количества ионов бора в междоузлиях слоистых структур висмутсодержащих СП фаз.

Представленные нами в работе [13] предварительные данные свидетельствуют о немонотонной зависимости температуры нулевого электросопротивления и магнитной восприимчивости от содержания бора в образцах высокотемпературной фазы 2223 исходного состава $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{B}_x\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 1$). Неменьший интерес представляет изучение СП свойств допированных бором образцов низкотемпературной 2212 фазы.

В настоящей работе исследовано влияние добавки оксида бора на СП свойства 2212 фазы, включая образцы, в которых часть висмута (10 ат.%) замещена свинцом.

Образцы и методика эксперимента

Керамические образцы номинального состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{B}_x\text{O}_y$ и $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{B}_x\text{O}_y$, $x = 0; 0,25; 0,5$ и $0,75$, синтезировали в воздушной среде по стандартной твердофазной технологии из оксидов и карбонатов соответствующих элементов: Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO и B_2O_3 . Предварительный отжиг порошка проводили в течение 17 ч при 810°C . Таблетированные образцы подвергали термообработке в течение 15 ч при $855\text{--}860^\circ\text{C}$. После завершающего отжига синтезированные составы охлаждали от температуры синтеза двумя способами: 1) медленным охлаждением в воздушной среде в режиме выключенной электропечи и 2) быстрым охлаждением — закалкой в жидкий азот. Для измерения удельного сопротивления ρ из таблеток вырезали бруски размерами $\sim 0,5 \times 3 \times 9$ мм. Электрические контакты изготавливали вжиганием серебряной пасты. Температурная зависимость $\rho(T)$ измерена стандартным четырехконтактным методом. Минимальная температура резистивных измерений в режиме откачки паров азота составляла около 70 K . Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ закаленных образцов определена индуктивным методом, и по магнитным измерениям установлены температура СП перехода и изменение содержания СП фракции в образцах. Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен на дифрактометре ДРОН-1,5 (CuK_α -излучение) и определены параметры элементарной ячейки номинально чистых и допированных бором образцов 2212 фазы.

Результаты и обсуждение

По данным РФА, большинство пиков на рентгенограммах относится к фазе 2212, которая является доминирующей для измеренных составов. Помимо основной 2212 фазы, в образцах $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{B}_x\text{O}_y$ и $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{B}_x\text{O}_y$ при $x > 0,25$ присутствует примесная фаза 2201 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$) с $T_c \approx 10\text{ K}$.

На рис. 1,а представлены температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ медленно охлажденных образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{B}_x\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,75$).

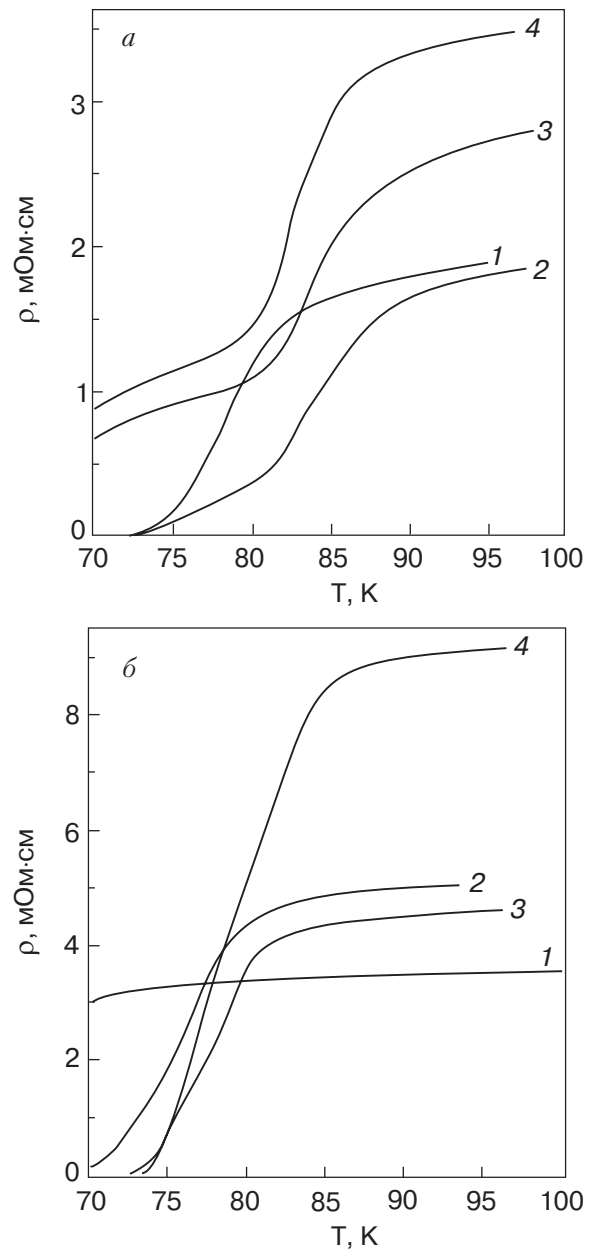


Рис. 1. Зависимости $\rho(T)$ медленно охлажденных образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{B}_x\text{O}_y$ (а) и $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{B}_x\text{O}_y$ (б) при $x = 0$ (1); $0,25$ (2); $0,5$ (3); $0,75$ (4).

Видно, что добавка B_2O_3 в систему приводит к существенному повышению температуры начала СП перехода T_c^{on} , определяемого точкой отклонения зависимости $\rho(T)$ от линейности. Значения температуры конца СП перехода T_c^{off} номинально чистого и допированного ($x = 0,25$) образцов составляют 72 К. В то же время при $x > 0,25$ на кривых $\rho(T)$ наблюдается длинный хвост ниже 75 К, обусловленный наличием примесной фазы 2201. На рис. 1,б приведены кривые $\rho(T)$ медленно охлажденных образцов $Bi_{1,8}Pb_{0,2}Sr_2Ca_1Cu_2B_xO_y$ ($0 \leq x \leq 0,75$), в которых часть висмута замещена свинцом. Отклонение от линейной зависимости $\rho(T)$ недопированного бором образца начинается лишь при ~ 75 К. Как показано в [14], образец 2212 с добавкой Pb характеризуется температурой нулевого сопротивления $T_c^{off} \simeq 60$ К. Согласно данным [6,15,16], висмутсодержащая 2212 фаза, синтезированная и медленно охлажденная в воздушной или кислородной среде, обладает сверхстехиометрическим кислородом, т.е. избытком дырок. Естественно предположить, что частичное гетеровалентное замещение трехвалентного Bi^{3+} в слоях Bi-O двухвалентным Pb^{2+} приводит к дальнейшему росту числа избыточных носителей заряда и ухудшению СП свойств Pb-содержащей 2212 фазы. На рис. 1,б видно, что добавка B_2O_3 резко улучшает характеристики СП перехода медленно охлажденных образцов 2212, содержащих свинец. Так, $T_c^{off} = 73$ К при $x = 0,25$, хотя по мере дальнейшего увеличения концентрации бора появляется остаточное сопротивление при 70 К, обусловленное наличием примесной фазы 2201 в образце с $x = 0,75$. Наблюдаемое улучшение СП характеристик допированных бором медленно охлажденных образцов обеих концентрационных серий, возможно, кроме других факторов, связано с заполнением части избыточных дырок дополнительными электронами трехвалентного бора.

На рис. 2,а представлены кривые $\rho(T)$ закаленных образцов $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2B_xO_y$. Значение T_c^{off} номинально чистого образца повышается до 83 К, а T_c^{on} — до 100 К. Закалка в жидкий азот практически не влияет на СП переход образца с $x = 0,25$, в то время как при увеличении содержания бора до $x = 0,75$ наблюдается полупроводниковый ход $\rho(T)$ со значительным остаточным удельным сопротивлением при 70 К. Как отмечено в [17], свойства фазы 2201 более чувствительны к кислородному содержанию по сравнению с фазой 2212 и наблюдается полупроводниковый характер проводимости после закалки. С учетом этих данных полупроводниковый ход и большое значение удельного сопротивления объясняются наличием примесной фазы 2201 в образце 2212 при содержании бора $x = 0,75$. Зависимости $\rho(T)$ закаленных

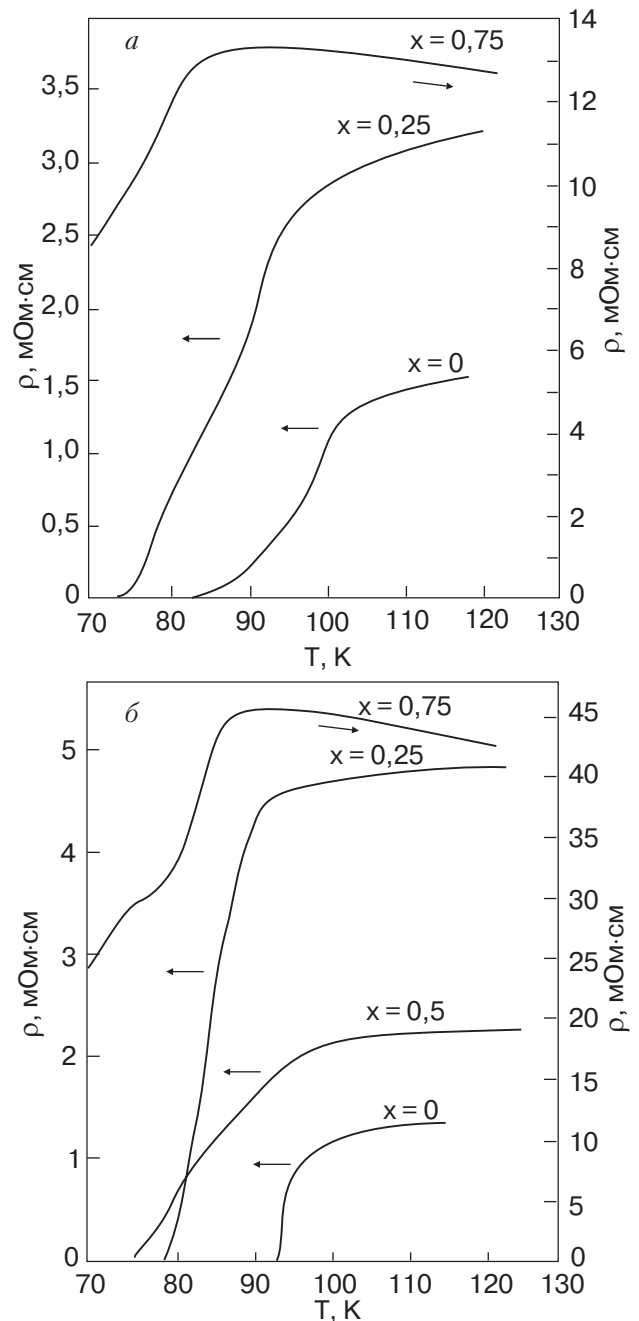


Рис. 2. Зависимости $\rho(T)$ закаленных образцов $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2B_xO_y$ (а) и $Bi_{1,8}Pb_{0,2}Sr_2Ca_1Cu_2B_xO_y$ (б).

образцов $Bi_{1,8}Pb_{0,2}Sr_2Ca_1Cu_2B_xO_y$ ($0 \leq x \leq 0,75$) показаны на рис. 2,б. Видно, что в результате закалки образца с $x = 0$ значение T_c^{off} резко повышается до 90 К, а ширина резистивного перехода заметно сужается. Характеристики СП перехода при $x = 0,25$ и 0,5 менее чувствительны к режиму охлаждения: температура нулевого сопротивления этих образцов повышается до 78 и 74 К соответственно. Дальнейшее увеличение содержания бора до $x = 0,75$ приводит к полупроводниковому характеру зависимости $\rho(T)$, наблюдаемой при той же концентрации примеси в об-

разце без свинца. Очевидно, закалка в жидкий азот обеспечивает приближение к оптимальной для механизма сверхпроводимости концентрации дырок путем уменьшения содержания кислорода в образцах обеих серий (со свинцом и без) с $x < 0,75$. Сравнение кривых $\rho(T)$ дает основание для вывода о том, что наилучшими характеристиками СП перехода обладают закаленные образцы $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{B}_x\text{O}_y$ в интервале концентраций бора от $x = 0$ до $0,25$. Повышение T_c^{off} и уменьшение ширины СП перехода закаленных образцов $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{B}_x\text{O}_y$ ($x = 0$ и $0,25$) по сравнению с теми же параметрами образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{B}_x\text{O}_y$ ($x = 0$ и $0,25$) может быть вызвано разными причинами. Как отмечалось в [18], фаза 2212, не содержащая свинец, имеет значительно большее количество дефектов упаковки (проростков фазы 2201, не обнаруживаемых обычным фазовым анализом), чем в случае, когда часть висмута замещена свинцом. Не исключено и улучшение межзеренных связей вследствие введения свинца в фазу 2212, что предполагалось в [19] для фазы 2223.

С данными резистивных измерений согласуются приведенные на рис. 3 зависимости $\chi(T)$ закаленных образцов 2212 фазы. Видно, что доля СП фракции максимальна в $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ и резко уменьшается в обеих сериях в результате введения V_2O_3 в СП систему. Параметры элементарной ячейки 2212 фазы даны в таблице. Уменьшение параметра c допированных оксидом бора образцов предположительно можно связать с входением ионов

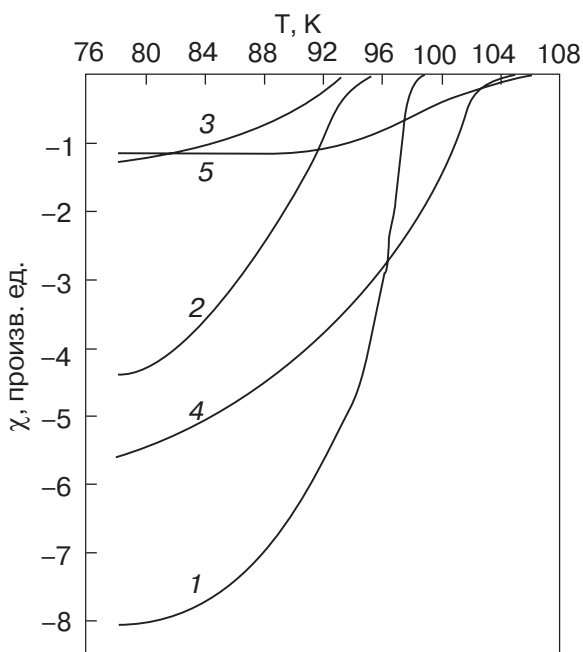


Рис. 3. Зависимости $\rho(T)$ закаленных образцов $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{B}_x\text{O}_y$ при $x = 0$ (1); $0,25$ (2); $0,5$ (3) и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{B}_x\text{O}_y$ при $x = 0$ (4); $0,25$ (5).

бора в междуузлия решетки вследствие их малого ионного радиуса, хотя вопрос о структурной роли бора требует дальнейшего исследования. Межузельные катионы являются донорной примесью, уменьшающей концентрацию носителей заряда — дырок [20], что при избыточном содержании дырок способствует улучшению СП свойств.

Таблица

Параметры решетки a и c образцов 2212 фазы

Номинальный состав образца	x	a , Å	c , Å
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ (м)	0	5,40	30,83
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{B}_x\text{O}_y$ (м)	0,25	5,39	30,73
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{B}_x\text{O}_y$ (м)	0,75	5,40	30,69
$\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ (м)	0	5,39	30,82
$\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{B}_x\text{O}_y$ (м)	0,5	5,40	30,75
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ (з)	0	5,41	30,89
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{B}_x\text{O}_y$ (з)	0,25	5,41	30,85
$\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ (з)	0	5,40	30,87
$\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{B}_x\text{O}_y$ (з)	0,5	5,40	30,77

Примечание: (м) — медленно охлажденные образцы, (з) — закаленные.

Таким образом, анализируя кривые $\rho(T)$ исследуемых образцов, можно сделать вывод, что добавка V_2O_3 в 2212 фазу повышает температуру начала СП перехода медленно охлажденного образца без свинца и приводит к возникновению СП перехода с $T_c^{\text{off}} = 73$ К в $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{B}_x\text{O}_y$ ($x = 0,25$). Закалка в жидкий азот резко улучшает СП характеристики недопированных бором образцов. В то же время в допированных бором образцах с $x < 0,75$ наблюдается менее значительное повышение T_c^{off} . Сопоставляя зависимости $\rho(T)$, а также принимая во внимание уменьшение параметра решетки c при увеличении содержания бора в образцах, можно высказать предположение о входении ионов бора в междуузлия решетки в качестве донорной примеси. Дегградация СП свойств и высокий уровень электросопротивления в нормальном состоянии допированных бором образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{B}_x\text{O}_y$ и $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{B}_x\text{O}_y$ при $x > 0,25$ объясняется появлением примесной фазы 2201, которая обуславливает полупроводниковый ход $\rho(T)$ в закаленных образцах при $x = 0,75$.

1. C. Michel, M. Hervieu, M.M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, and B. Raveau, *Z. Phys.* **B68**, 421 (1987).

2. H. Meada, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L209 (1988).
3. M.A. Subramanian, C.C. Torardi, J.C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K.J. Morrissey, T.R. Askew, R.B. Flippen, U. Chowdhry, and A.W. Sleight, *Science* **239**, 1015 (1988).
4. J.L. Tallon, R.G. Buckley, P.W. Gilberd, M.R. Presland, L.W.M. Brown, M.E. Bowden, L.A. Christian, and R. Goquel, *Nature* **333**, 153 (1988).
5. N. Kijima, H. Endo, J. Tsuchiya, A. Sumiyama, H. Mizuno, and Y. Oguri, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1852 (1988).
6. J.L. Tallon, R.G. Buckley, P.W. Gilberd, and M.R. Presland, *Physica* **C158**, 247 (1989).
7. Г.Х. Розенберг, Л.А. Квичко, Р.Ю. Ицкович, П.В. Матейченко, Р.Ф. Римакаева, Т.С. Теплицкая, Г.Н. Белоусов, *СФХТ* **6**, 635 (1993).
8. M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii, and H. Mazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1041 (1988).
9. И.В. Ольховик, Е.Д. Политов, С.Г. Прутченко, Ю.В. Юрченко, *СФХТ* **6**, 627 (1993).
10. N. Fukushima, H. Niu, and K. Ando, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1432 (1988).
11. H. Furukawa, H. Enomoto, T. Kishimoto, J. Shin, Y. Takano, N. Mori, and H. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L346 (1991).
12. А.И. Егоров, Г.И. Каражанова, Ю.П. Смирнов, А.Е. Совестнов, А.В. Тюнис, В.А. Шабуров, *СФХТ* **6**, 327 (1993).
13. В.В. Жгамадзе, Р.Г. Кохреидзе, Н.Г. Маргиани, А.Н. Мествиришвили, С.В. Оденев, Н.А. Папунашвили, Г.А. Цинцадзе, Г.А. Шургая, *ФНТ* **29**, 1363 (2003).
14. В.Э. Гасумянц, С.А. Казьмин, В.И. Кайданов, С.А. Лыков, В.А. Поляков, С.Э. Хабаров, *СФХТ* **4**, 586 (1991).
15. Т.Е. Оськина, Ю.Д. Третьяков, Ю.В. Бадун, *СФХТ* **3**, 2249 (1991).
16. J.B. Schlenoff, W.J. Rink, and L. Seger, *Physica* **C180**, 387 (1991).
17. П.Г. Василев, М. Михов, Д. Ковачева, К. Петров, *СФХТ* **3**, 1075 (1990).
18. М.Г. Землянов, А.В. Иродова, И.В. Крылов, П.П. Паршин, Н.С. Толмачева, Л.Д. Шустов, П.И. Солдатов, С.Х. Сулейманов, *СФХТ* **6**, 556 (1993).
19. А.А. Жуков, В.В. Мошталков, *СФХТ* **4**, 850 (1991).
20. В.Н. Конев, Т.Б. Попова, Н.Б. Петруховская, *СФХТ* **6**, 412 (1993).

Influence of boron oxide addition on the
superconducting properties of bismuth-based
2212 phase

V.V. Jgamadze, N.G. Margiani, I.A. Mzhavanadze,
N.G. Sabashvili, G.A. Tsintsadze, and
G.A. Shurgaia

The influence of the boron oxide B_2O_3 addition on the superconducting properties of bismuth-based 2212 phase has been investigated. It is found that boron-doping improves the characteristics of the superconducting transition in furnace-cooled $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_y$ and $Bi_{1.8}Pb_{0.2}Sr_2Ca_1Cu_2O_y$ samples. The T_c and superconducting volume fraction decrease monotonically with increasing boron content in the quenched samples of 2212 phase. The boron-doping of 2212 phase leads to a decrease of the lattice parameter c .