

**Синтез и окисление твердых растворов
 $Pb_xBi_{2.1-x}Sr_2Ca_{1-z}Y_zCu_2O_y$**

Пулькин М.Н. (1), Вересов А.Г.(1), Винокуров А.Л.(1), Кнотько А.В.(2),
Путляев В.И.(1,2), Третьяков Ю.Д. (1,2)

(1) Факультет наук о материалах, Московский государственный университет им.
М.В.Ломоносова

(2) Химический факультет, Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Ключевые слова: фундаментальное материаловедение, сверхпроводимость, твердые растворы, окисление, степень пересыщения, эволюция твердофазной системы

Распад пересыщенного твердого раствора в процессе окисления – перспективный прием для создания центров пиннинга в оксидных сверхпроводниках. Исследованы области гомогенности по свинцу и кинетика окисления твердых растворов $Pb_xBi_{2.1-x}Sr_2Ca_{1-z}Y_zCu_2O_y$ ($z=0.2, 0.4$). Особенности окисления и распада твердых растворов обсуждаются в соотношении с данными по кислородной нестехиометрии. Экспериментальные данные трактуются с точки зрения нелинейной динамики твердофазных систем.

Введение

Практическое применение сверхпроводников типа $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ (Bi-2212) предполагает достижение в образцах плотности критического тока порядка 10^4 - 10^5 А/см² при температуре 4.2 К. Существует несколько методов решения данной задачи, в основе которых лежит создание в сверхпроводящей матрице микроструктурных дефектов (центров пиннинга), соизмеримых с длиной когерентности сверхпроводника (30-50 Å для Bi-2212) [1].

Эффективными центрами пиннинга могут служить мелкодисперсные выделения примесных фаз, образующихся при распаде пересыщенного твердого раствора на основе Bi-2212 [2]. Размеры частиц определяются условиями протекания распада твердого раствора, главным образом – степенью пересыщения и длительностью. Было показано [3], что реальные перспективы практического использования могут иметь свинецзамещенные растворы $Pb_xBi_{2.1-x}Sr_2Ca_1Cu_2O_y$, распад которых рассматривают как окисление Pb^{+2} (зарядовое состояние свинца в твердом растворе) до Pb^{+4} (состояние свинца в продуктах окисления), сопровождающееся фазовым распадом. Невысокий предел замещения Pb, равный $x=0.3$ (при $pO_2=0.21$ атм) и $x=0.6$ (при $pO_2 \approx 10^{-3}$ атм) [4], определяет термодинамические и кинетические особенности распада указанных растворов. Можно полагать, что прием двойного гетеровалентного замещения, расширяющий область гомогенности твердого раствора [5], окажет существенное влияние на характеристики распада и, как следствие, на величину критического тока конечного материала.

В настоящей работе были изучены твердые растворы $Pb_xBi_{2.1-x}Sr_2Ca_{1-z}Y_zCu_2O_y$, кинетика окисления и кислородная нестехиометрия которых была сопоставлена с таковыми для недопированных иттрием составов.

Экспериментальная часть

Образцы твердых растворов $Pb_xBi_{2.1-x}Sr_2Ca_{1-z}Y_zCu_2O_y$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$; $z = 0.2, 0.4$) были синтезированы из нитратно-оксинитратных смесей, полученных растворением стехиометрических количеств Bi_2O_3 , $SrCO_3$, CuO , Y_2O_3 - ЧДА $CaCO_3$, $Pb(NO_3)_2$ ОСЧ в 30% азотной кислоте, с последующим упариванием полученного раствора. Отжижки проводились как на воздухе ($p_{O_2} = 0.21$ атм) при 850 °С в случае $x = 0.2, 0.4$, так и при пониженном парциальном давлении кислорода $p_{O_2} = 8.6 \cdot 10^{-4}$ атм (азот) при 780 °С в случае $x = 0.6, 0.8$. Окисление образцов с целью их распада осуществляли при температурах $650 - 750$ °С на воздухе. Особое внимание было уделено достижению *высокогомогенному исходному состоянию* прекурсора (однофазные керамические образцы с минимальной дисперсией распределения свинца по объему материала) и *воспроизводимости* этого состояния. *Степень неравновесности* процессов перехода от исходного гомогенного состояния к твердому раствору с включениями, являющаяся, по существу, степенью пересыщения, задавалась экспериментально (переохлаждение $\Delta t = 100 - 250$ °С, пересыщение по кислороду Δp_{O_2} приблизительно 2 порядка).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре ДРОН-3М ($Cu K_{\alpha}$ ср. - излучение, в качестве внутреннего стандарта был использован Si).

Кинетика окисления твердых растворов изучалась методом термогравиметрического анализа (ТГ) при 650 и 700 °С на дериватографе Q-1500D.

Содержание избыточного окислителя в образцах определялось методом иодометрического титрования.

Результаты и их обсуждение.

По данным рентгенофазового анализа образцов $Pb_xBi_{2.1-x}Sr_2Ca_{1-z}Y_zCu_2O_y$, в случае $z = 0.2$ область гомогенности твердых растворов $x \leq 0.4$ (синтез при $p_{O_2} = 0.21$ атм) и $x \leq 0.8$ (синтез при $p_{O_2} = 8.6 \cdot 10^{-4}$ атм), а в случае образцов с $z = 0.4$ область гомогенности твердых растворов $x \leq 0.6$ (синтез при $p_{O_2} = 0.21$ атм) и $x \leq 0.8$ (синтез при $p_{O_2} = 8.6 \cdot 10^{-4}$ атм). Проводимые ранее исследования [4,6] показали, что для недопированных иттрием составов область гомогенности ограничена $x \leq 0.3$ ($p_{O_2} = 0.21$ атм) и при $x \leq 0.6$ ($p_{O_2} =$

$8.6 \cdot 10^{-4}$ атм). Подобную зависимость предела растворимости свинца объясняют его присутствием в твердом растворе в степени окисления +2, которая устойчива при низких парциальных давлениях кислорода.

Параметры элементарной ячейки твердых растворов приведены на рис.1, для сравнения здесь же представлены недопированные иттрием составы. Наблюдается увеличение орторомбического искажения псевдотетрагональной кристаллической решетки (условно называемое тетра - орто переходом), связанное с изменением характера несоизмерной модуляции и, как следствие, с искажением ячейки в базовой плоскости, проявляющееся на дифрактограммах исходных образцов в расщеплении пика (200) на (200) и (020). Y^{3+} как катион с большим зарядом, чем замещаемый им Ca^{2+} , вызывает изменение содержания кислорода в направлении, противоположном вызванному замещением Bi^{3+} на Pb^{2+} , что вызывает смещение перехода в сторону большего содержания свинца в $Pb_xBi_{2.1-x}Sr_2Ca_{1-z}Y_zCu_2O_y$ (при $z=0.0$ $x>0.2$, при $z=0.2$ $x>0.4$, при $z=0.4$ $x>0.6$).

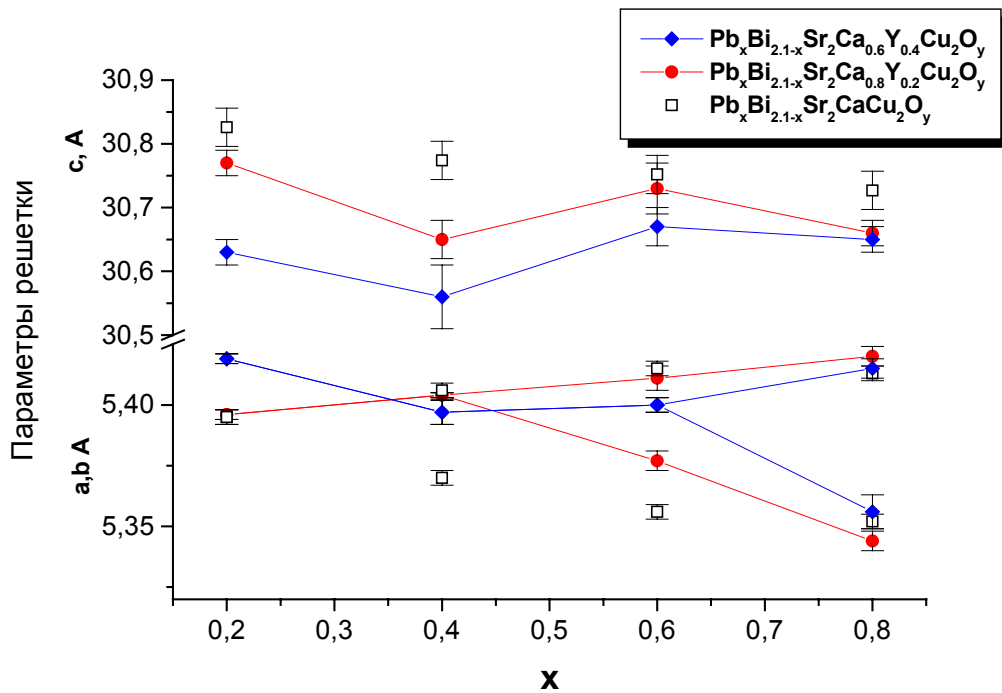


Рис.1 Зависимость параметров элементарной ячейки твердых растворов $Pb_xBi_{2.1-x}Sr_2Ca_{1-z}Y_zCu_2O_y$ от состава

Утверждение о том, что степень окисления свинца в твердом растворе составляет +2, находится в кажущемся противоречии с характером зависимости параметров ячейки от состава (рис.1). Действительно, исходя из значений ионных радиусов висмута Bi^{3+}

($r=1.17\text{\AA}$) и свинца Pb^{2+} ($r=1.33\text{\AA}$) следовало бы ожидать увеличения параметров элементарной ячейки при увеличении степени замещения висмута x в $\text{Pb}_x\text{Bi}_{2.1-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-z}\text{Y}_z\text{Cu}_2\text{O}_y$, однако их наблюдаемые изменения могут указывать на то, что параметры элементарной ячейки определяются, главным образом, средним зарядовым состоянием меди, что хорошо согласуется с данными по замещению ШЗЭ на РЗЭ в не содержащих свинец твердых растворах [7]. Для образцов, синтезированных в атмосфере с пониженным содержанием кислорода, наблюдалось уменьшение параметра c с ростом x , что может быть связано, в первую очередь, с уменьшением доли ян-теллеровских ионов Cu^{2+} . Другое возможное объяснение – зарядовое состояние свинца отлично от +2. Предложенные объяснения не противоречат результатам исследования кислородной нестехиометрии указанных твердых растворов. Несмотря на уменьшение общего содержания кислорода с ростом содержания свинца (рис.2), определяемого гетеровалентностью замещения, содержание избыточного по отношению к состояниям Cu^{+2} и Pb^{+2} окислителя при этом растет (рис.3). Формально это выглядит как локализация дырок на катионах с последующим переходом $\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^{+3}$ или $\text{Pb}^{+2} \rightarrow \text{Pb}^{+4}$ (менее вероятным представляется $\text{Bi}^{+3} \rightarrow \text{Bi}^{+5}$).

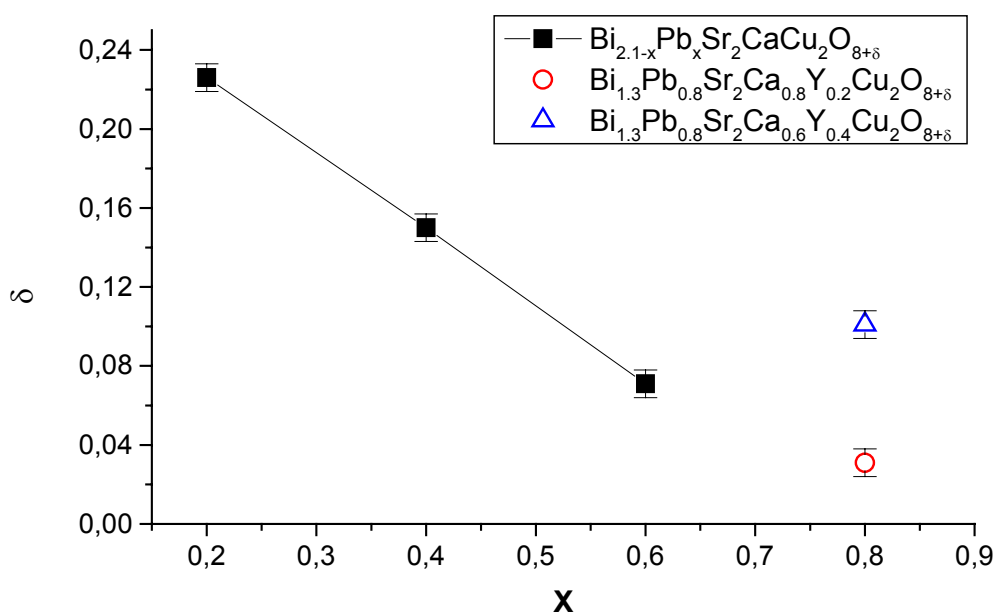


Рис.2 Зависимость индекса δ кислородной нестехиометрии твердых растворов $\text{Pb}_x\text{Bi}_{2.1-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-z}\text{Y}_z\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ от содержания Pb

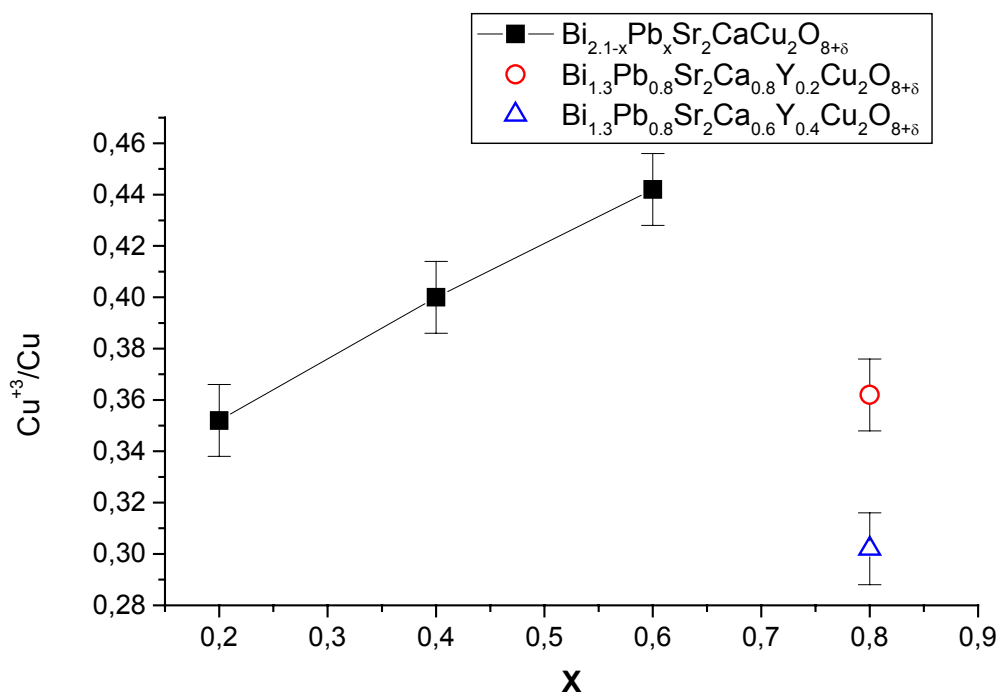


Рис. 3. Зависимость содержания избыточного по отношению к Cu^{2+} и Pb^{2+} окислителя от содержания Pb

Соотношение зарядов Y^{3+} и Ca^{2+} должно приводить к систематическому уменьшению параметра c с повышением степени замещения кальция (Y^{3+} "поджимает" медь-кислородные слои), что согласуется с полученными результатами. Следует отметить, что введение иттрия ожидаемо уменьшает заряд катионов, способных к изменению степени окисления, уменьшая тем самым и концентрацию дырок, находящихся в зоне проводимости (рис.3).

Исследование методами РФА образцов $\text{Pb}_x\text{Bi}_{2.1-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_y$, отожженных на воздухе в интервале температур 650 - 750°C с целью изучения процессов разложения твердого раствора, показало, что в случае составов со степенью замещения висмута $x > 0.4$ (рис. 4) происходит распад исходного твердого раствора с выделением фазы $(\text{Bi,Pb})_2(\text{Sr,Ca,Y})_2\text{CuO}_z$ ("2201") и богатой свинцом $(\text{Bi,Pb})_3(\text{Sr,Ca,Y})_5\text{CuO}_d$ ("351") со степенью окисления свинца (+4). Это является следствием того, что при понижении температуры свинец (+4) более устойчив, чем свинец в степени окисления +2. При распаде концентрация Pb^{2+} , вызывающего искажение кристаллической решетки в базовой плоскости, в фазе "2212" уменьшается и наблюдается уменьшение орторомбического искажения элементарной ячейки.

Отжиг твердых растворов со степенью замещения висмута $x \leq 0.4$ к распаду не приводит. (рис. 5), однако изменение интенсивности фонового рассеяния в интервале

углов 2θ 12 - 27° позволяет предположить протекание предраспадных процессов, что требует дальнейшего исследования (в первую очередь электронномикроскопического).

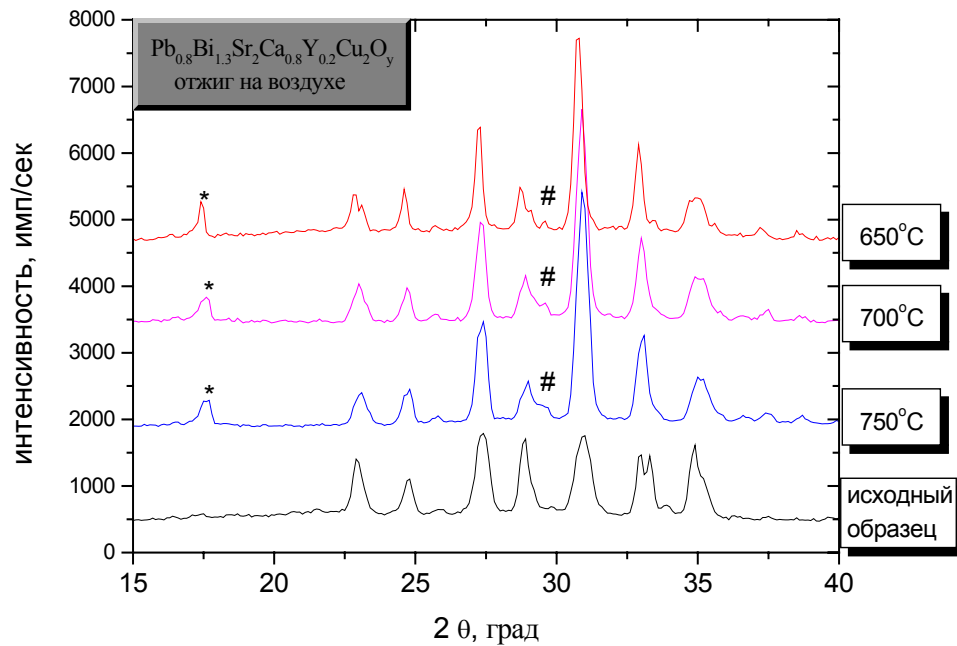


Рис. 4. Рентгенограммы образцов состава $Pb_{0.8}Bi_{1.3}Sr_2Ca_{0.8}Y_{0.2}Cu_2O_y$ после отжигов на воздухе .
* - пики, относящиеся к фазе 351, # - пики, относящиеся к фазе 2201

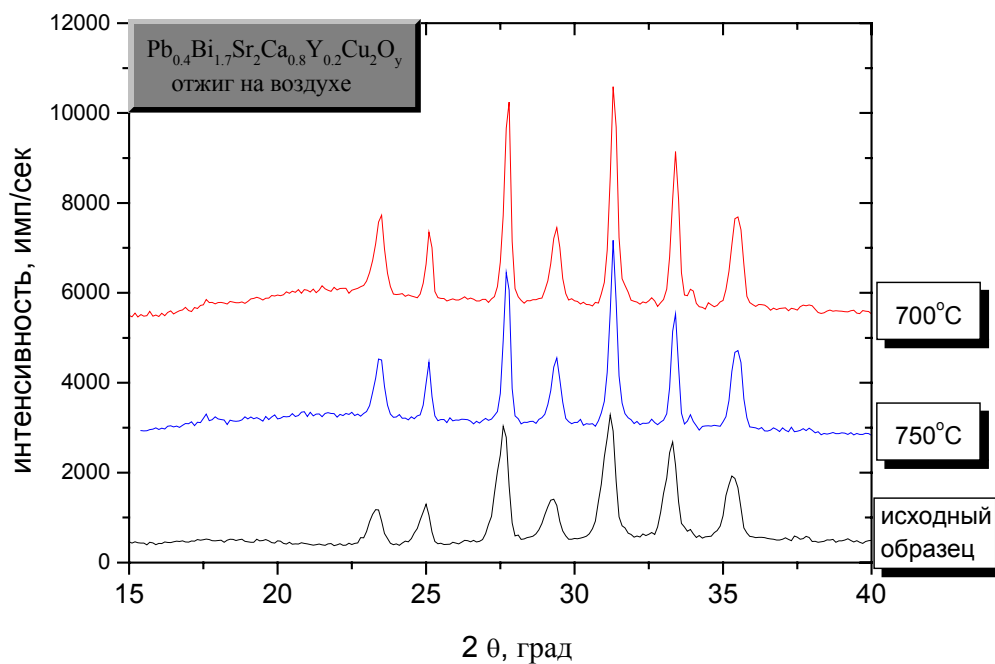
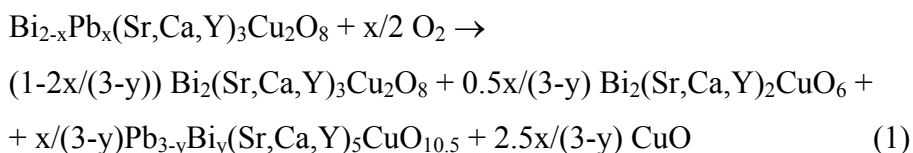


Рис. 5. Рентгенограммы образцов состава $Pb_{0.4}Bi_{1.7}Sr_2Ca_{0.8}Y_{0.2}Cu_2O_y$ после отжигов на воздухе

Процесс распада может быть представлен как окисление фазы $Pb_xBi_{2.1-x}Sr_2Ca_{0.8}Y_{0.2}Cu_2O_y$ с переходом $Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+}$ по следующей схеме процесса, не противоречащей наблюдаемой картине химических превращений:



Исследование кинетики окисления твердого раствора состава $Pb_{0.8}Bi_{1.3}Sr_2Ca_{0.8}Y_{0.2}Cu_2O_y$ методом термогравиметрии (ТГ) показало кажущуюся одностадийность процесса. Это отличается от полученных ранее результатов исследования кинетики окисления не содержащей Y (Bi,Pb)-2212 фазы [6], в которой при температуре 650 °С было четко выявлено две стадии процесса: быстрая с началом еще на стадии нагрева при 480°С (с выходом на плато на кинетических кривых) и медленная (рис. 6, кривая 4). Вероятно, на первой стадии доминирует насыщение фазы кислородом, а процесс, связанный с катионным перераспределением и выделением фазы 351 (содержащей Pb^{4+}), проявляется на второй стадии [6]. В случае Y - содержащих образцов при почти неизменной скорости второй стадии наблюдается значительное замедление первой (рис.6, кривые 2, 3), что может быть связано с затрудненным окислением $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{3+}$ из-за присутствия иттрия. Это затруднение может вызываться, в свою очередь, электростатическим отталкиванием Y^{3+} и Cu^{3+} в соседних слоях структуры Bi-2212. С другой стороны, различие в начальных скоростях окисления может быть связано с разным уровнем проводимости (которая зависит от концентрации носителей) исследуемых растворов. Так, из рис.3 следует, что концентрация дырок в допированных иттрием составах меньше, чем в безиттриевых твердых растворах с предельным ($x=0.6$) содержанием свинца.

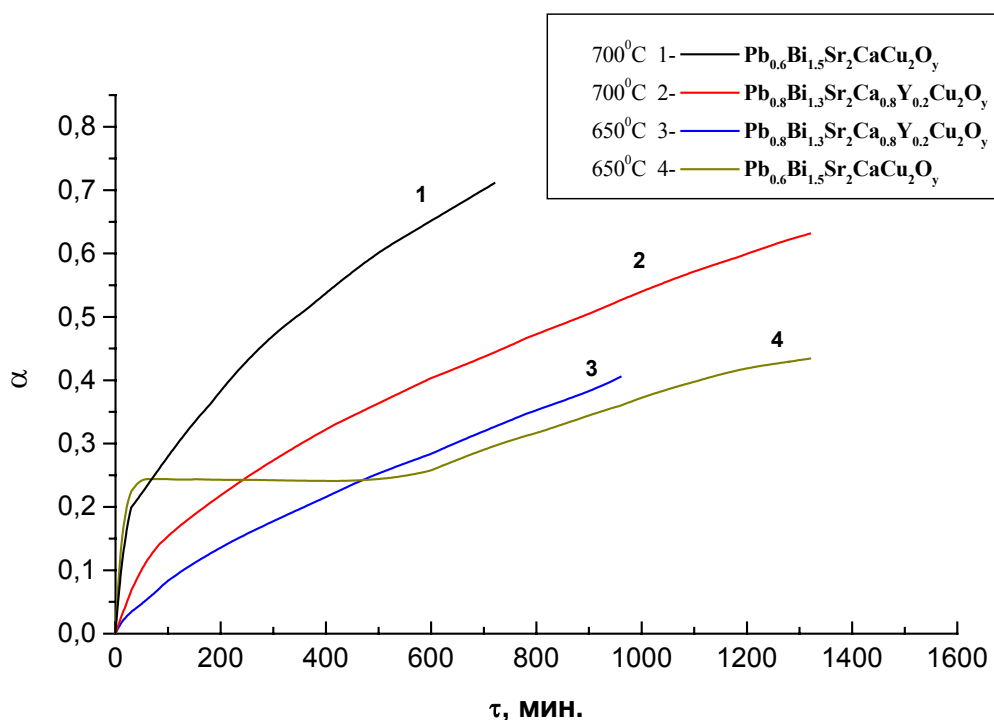


Рис. 6. Кинетические кривые окисления (в координатах степень превращения относительно полного окисления свинца до Pb^{4+} от времени) твердых растворов $Pb_xBi_{2-1-x}Sr_2Ca_{1-z}Y_zCu_2O_y$ при различных температурах

Таким образом, двойное гетеровалентное замещение в Bi–2212 позволяет помимо термодинамического контроля (степень пересыщения и переохлаждения), осуществлять и кинетический контроль процесса твердофазного распада. Появляется возможность, оперируя температурным, концентрационным и временным факторами, получать центры пиннинга определенного размера. С точки зрения нелинейно-динамического описания системы, можно утверждать, что *увеличение* времени эволюционирования системы обуславливает ее *менее детерминированное* поведение, что приводит к *плохой воспроизводимости* микроструктур распада твердого раствора. Механизм этого эффекта в данном случае вызван тем, что процесс распада (расслаивания) твердого раствора в области границ и протяженных дефектов происходит быстрее, чем в остальном объеме кристаллов, и это приводит к нерегулярному расположению концентрационных неоднородностей в образцах. В этой связи скорость окисления (определяемая в том числе и составом твердого раствора) имеет оптимум: при высоких скоростях процесс трудно контролировать, слишком низкие скорости "уводят" систему в *бифуркационную область*, в которой параметры микроструктуры распадающегося твердого раствора трудно детерминировать.

Данная работа поддержана Государственной программой "Приоритетные направления в физике конденсированных сред" (подпрограмма "Сверхпроводимость", #96079), Государственной программой поддержки ведущих научных школ (#00-15-97435), РФФИ (#99-03-32627а).

Выводы

Легирование иттрием свинецсодержащей фазы Bi-2212 расширяет область гомогенности по свинцу. При $z=0.2-0.4$ в $Pb_xBi_{2.1-x}Sr_2Ca_{1-z}Y_zCu_2O_y$ предел растворимости свинца составляет $x=0.8$. Введение иттрия замедляет начальную скорость окисления таких твердых растворов, что позволяет в контролируемых условиях получить материал с выделениями примесных фаз желаемой дисперсности.

Литература

- [1]. А.П. Малоземофф, У.Дж. Галлахер, Р.Е. Шволл. Применение высокотемпературной сверхпроводимости. В сборнике "Высокотемпературные сверхпроводники" (под ред. Д. Нелсона, М. Уиттингема, Т. Джорджа), М, "Мир", 1988, стр. 364.
- [2]. M. Murakami, H. Fujimoto, et al. Flux pinning sites in melt-processed YBaCuO superconductors// Phase transition, 1993, Vol. 41, pp.69-78.
- [3]. Z. Hiroi, I. Chong, M. Takano. Two-phase microstructures generating efficient pinning centers in heavily Pb-substituted $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+y}$ single crystals// J.Solid State Chem.,1998, Vol.138, pp.98-110.
- [4]. Y. Iwai, Y. Hosh, et al. Influence of the oxygen partial pressure on the solubility of PbO in $(Bi,Pb)_2Sr_2CaCu_2O_{8+y}$ superconducting oxides// Physica C, 1990, Vol.170, pp. 319-324.
- [5]. N. Fukushima, H. Niu et al. Structural modulation and superconducting properties in $Bi_{2-x}Pb_xSr_2CaCu_2O_{8+d}$ and $Bi_{2-y}Pb_ySr_2YCu_2O_{8+y}$ // Physica C, 1989, Vol.159, pp.777-783.
- [6]. A. Veresov, A. Knotko, M. Bashkurov, M. Pulkin, V. Putlayev, E.K.H. Salje. $Bi_{2-x}Pb_xSr_2CaCu_2O_y$ solid solutions: phase transformations and pinning in materials based on Bi-2212 phase // Abstracts of conference "Solid State Chemistry 2000", Prague, 3-8.09.2000, p. 61.
- [7]. Кнотько А.В., Гаршев А.В., Вересов А.Г., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. Применение твердофазного распада для модификации электрофизических свойств РЗЭ - замещенного $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ // Материаловедение, 2000, N 1, стр 42 - 48.