

ВЛИЯНИЕ ИТТРИЯ НА ПОВЫШЕНИЕ T_c КРИСТАЛЛА $\text{Bi}(2212)$

Н.В.Заварицкий, В.Н.Заварицкий, А.П.Макензи*, Ю.Ф.Орехов

Институт физических проблем им. Капицы
117334 Москва, Россия* *Interdisciplinary Research Centre in Superconductivity,*
Cambridge CB3 0HE, UK

Поступила в редакцию 2 июня 1994 г.

После переработки 28 июня 1994 г.

Показано, что внедрение примеси иттрия в монокристаллы $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ приводит к повышению T_c от 86 К вплоть до 95 К при $x \approx 0,1 - 0,15$. Элементным анализом установлено, что иттрий замещает атомы Са в решетке. Повышение T_c объясняется связыванием иттрием избыточных дырок в плоскостях CuO_2 , приводящем к оптимизации концентрации носителей.

Интерес к задаче замещения элементов в решетке ВТСП купратов мотивирован потенциальной возможностью влиять на плотность носителей в системе и механизмы переноса в нормальном и сверхпроводящем состояниях. В отличие от традиционного подхода к проблеме, мы, вырастив (Bi-Sr-Ca-Cu) кристаллы номинального состава 2-2-1-2, попытались выяснить причину, по которой эти образцы характеризовались завышенными (вплоть до 95 К) температурами перехода в сверхпроводящее состояние (по сравнению с общепринятым значением ≈ 86 К). В предлагаемой работе предпринята попытка синтеза результатов исследования характеристик монокристаллов как микроскопическими, так и макроскопическими методами. Установлено, что в процессе твердофазного синтеза происходит частичное растворение тигля, материал которого изменяет элементный состав руды и может быть источником неконтролируемого легирования кристалла. Полученные результаты свидетельствуют, что легирование BSCCO-кристалла иттрием приводит к росту $T_c \geq 92$ К при $x \approx 0,1 - 0,15$.

Монокристаллы выращивались в ходе двуступенчатого процесса твердофазного роста [1]. $\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ синтезировался на первом этапе из соответствующих количеств химически чистых порошков SrCO_3 , CuO и CaO , предварительно обезвоженных прокаливанием при $\sim 400^\circ\text{C}$ в течение 4–24 ч. Отвешенные в стехиометрических пропорциях порошки тщательно перемешивались в шаровой мельнице, прессовались в таблетки и отжигались в атмосфере кислорода при температуре $T \approx 1020^\circ\text{C}$ в течение $\sim 10 - 12$ ч. Полученный таким образом $\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ размалывался и перемешивался в шаровой мельнице со стехиометрическим количеством сухого Bi_2O_3 . Полученный порошок плотно набивался в цилиндрический тигель из окиси циркония, стабилизированной иттрием, и помещался в вертикальную печь с градиентом $\approx 3 - 7^\circ\text{C}/\text{см}$. В процессе синтеза температура печи поддерживалась при $\sim 970 - 1010^\circ\text{C}$ в течении 2–3 ч для полного расплавления шихты, а затем быстро, со скоростью $\sim 30 - 50$ К/час, охлаждалась до $\sim 890^\circ\text{C}$. Рост кристаллов происходил в процессе дальнейшего медленного охлаждения со скоростью $0,5 - 10^\circ\text{C}/\text{час}$ до $\sim 770^\circ\text{C}$. Описанный процесс происходил в воздухе; типичное количество исходного материала составляло около 200 г.

Нами предпринимались попытки качественного определения влияния материала тигля и состава исходных компонентов. Ни в одной из плавок,

осуществленных в корундовых тиглях, нам не удалось обнаружить кристаллов с $T_c > 86$ К; у всех образцов наблюдался широкий переход в сверхпроводящее состояние с $\Delta T_c \sim 2 - 5$ К. Вне зависимости от материала тигля влияние изменения количества Bi в исходной смеси от 2,0 до 2,2 на характеристики кристаллов было несущественным.

Образцы для настоящего исследования готовились расщеплением кристаллов по плоскости спайности (0,0,1); они обладали блестящими поверхностями и имели характерный размер в плоскости $\sim 5 \times 3$ мм при толщине $\sim 5 - 20$ мкм, которая определялась с помощью оптического микроскопа. Кристаллографическая структура образцов контролировалась по рентгену с использованием $\text{Cu K}\alpha$ излучения; параметр c определялся из положения (0,0,30)-рефлексов.

Первичная паспортизация сверхпроводящих свойств кристаллов осуществлялась безконтактным способом, индуктивными измерениями на частоте ~ 30 МГц; при этом T_c определялась линейной экстраполяцией кривой сверхпроводящего перехода к $R = 0$. Определенная таким образом, температура перехода для большинства кристаллов, не подвергавшихся дополнительному отжигу (as-grown), лежала в диапазоне $\approx 75 - 93$ К. Отдельные образцы имели существенно более низкую $T_c \geq 15$ К, однако даже кратковременный $\sim 5 - 7$ мин отжиг в кислороде при $\sim 500^\circ\text{C}$, в большинстве случаев приводил к резкому ее возрастанию до упомянутых пределов¹⁾. Наблюдаемый широкий диапазон T_c указывает на ненасыщенность кислородом части кристаллов, а также может быть связан с неоднородностью распределения элементов по тиглю.

Известно [2], что свойства кристаллов Bi-2212 зависят от степени нестехиометричности концентрации кислорода δ . Для уменьшения влияния этого фактора исследованные образцы подвергались "оптимизирующему" отжигу, параметры которого определялись отдельно для каждой плавки. В ходе этих опытов кристаллы помещались в Pt-тигель и отжигались в потоке кислорода при $T_{\text{ann}} \approx (450 - 750)^\circ\text{C}$ с последующей закалкой; расстояние между последовательными точками по T_{ann} составляло $20 - 50^\circ\text{C}$, типичная длительность термообработки ≈ 15 мин (в контрольных опытах - до 20 ч.). В промежутках между отжигами, для каждого кристалла определялись параметр решетки и T_c . На рис.1 представлены экспериментальные зависимости $T_c(T_{\text{ann}})$ для ряда плавков. Отжиг в потоке O_2 приводит главным образом к обратимому сдвигу сверхпроводящего перехода в пределах $\sim 5 - 7$ К, для ряда образцов это сопровождалось некоторым изменением ширины перехода. Лишь небольшая часть кристаллов (пунктир на рис.1) нуждалась в отжиге при $T_{\text{ann}} > 750^\circ\text{C}$, которая указывалась в работе [2] как оптимальная температура отжига кристаллов Bi(2212). Для большинства исследованных кристаллов максимум T_c достигался в результате отжига при существенно меньшей $T_{\text{ann}} \approx 500 - 550^\circ\text{C}$. Отметим, что в ходе описанных термообработок параметр решетки оставался неизменным с относительной точностью 10^{-4} .

Элементный состав кристаллов BSCCO (как и прочих купратов) может отличаться от состава шихты, поскольку все эти соединения неэвтектические. Более того, возможны неоднородности состава по тиглю и даже по отдельному кристаллу, не говоря уже о более тонких эффектах замещения составляющих элементов в решетке (например, $\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Sr}$ [3]). Широкий диапазон T_c у кристаллов, извлеченных из разных мест тигля, подтверждает это предположе-

¹⁾ В отличие от описанной ниже процедуры 'оптимизирующего' отжига в O_2 при этом наблюдалось существенное уменьшение параметра c решетки.

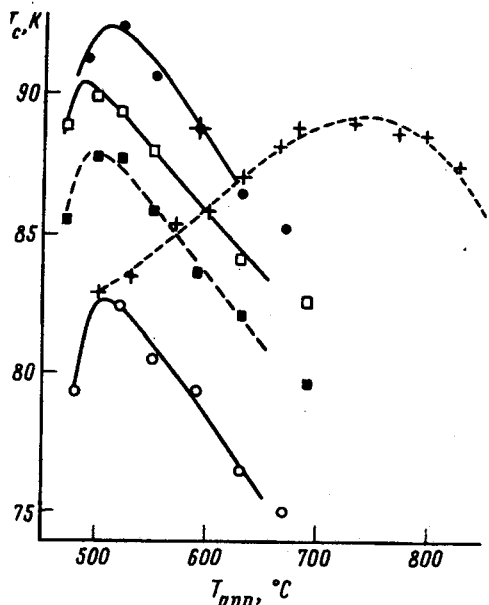


Рис.1

Рис.1. Экспериментальные зависимости $T_c(T_{\text{анн}})$ для ряда кристаллов Bi(2212)

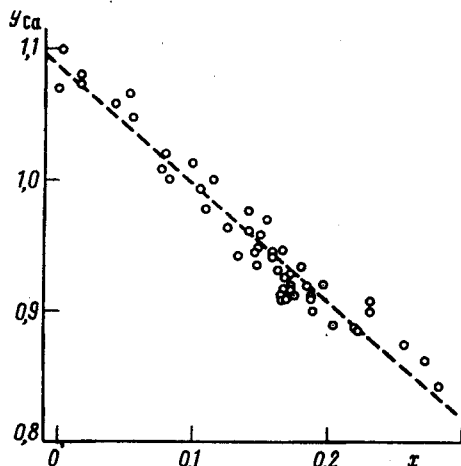


Рис.2

Рис.2. Зависимость атомного состава кальция y , от содержания примеси иттрия x , рассчитанные по результатам микроанализа элементного состава 57 кристаллов номинального состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$

ние. По этой причине представлялось необходимым определение элементного состава для каждого исследуемого кристалла. В настоящей работе использован микроанализ, основанный на сравнительном измерении энергии γ -квантов, испускаемых электронами внутренних оболочек при релаксации в основное состояние. Исследования проводились на установке Cameca SX-50, детально описанной в [3]. Поскольку анализируются γ -кванты, испущенные из области объемом несколько $\mu\text{м}^3$, то анализ можно считать точечным. На первом этапе элементный состав определялся в двух удаленных точках на поверхности каждого из кристаллов. Сравнение этих данных позволяло в нулевом приближении судить о гомогенности образцов. Было обнаружено, что большинство образцов содержат примесь иттрия, а их состав (за исключением одного с 2201) незначительно отличается от 2212. На рис.2 представлены результаты определения локального атомного содержания кальция в зависимости от содержания примеси иттрия, рассчитанные из измеренных весовых концентраций, полагая сумму катионов равной 15. Из наклона линейной аппроксимации следует, что примесь иттрия x главным образом замещает кальций в решетке. В то же время было замечено более слабое, но систематическое изменение Bi с x , не показанное на рисунке. Содержание остальных элементов оставалось неизменным. Сравнительный анализ показал, что наибольшие различия в составе демонстрируют образцы, имеющие значительное количество иттрия.

Транспортные характеристики кристаллов определялись в ходе резистивных измерений в нулевом поле. Контакты, по 2-токовым с размерами $\sim 0,3 \times 0,1 \text{ мм}$

и по 4-8 потенциальных ($\sim 0,03 \times 0,05$ мм) наносились на каждую из свещесколотых (0,0,1)-поверхностей образца; особое внимание уделялось симметричности расположения контактов, характерное геометрическое несовпадение которых (на противоположных сторонах) не превышало $\sim 0,01$ мм. Вжигание проводящего композита при $500-520^\circ\text{C}$ обеспечивало сопротивление контактов $0,5-5$ Ом. Золотая проволока диаметром 5-10 мкм использовалась для подводящих проводов. В ряде опытов применялась дополнительная механическая фиксация образца к кварцевой подложке с помощью клея; наилучшие результаты получены при использовании клея БФ-2. Многоконтактная геометрия, использованная в работе, позволяла селектировать образцы по степени макроскопической однородности (методом сравнения кривых перехода, полученных на разных парах контактов). T_c определялась линейной экстраполяцией кривой сверхпроводящего перехода с уровня $\approx 10^{-2}R_n$ к $R=0$; здесь R_n - сопротивление непосредственно перед началом перехода. Для дальнейшего исследования были отобраны кристаллы, для которых разброс критических температур на любой паре контактов не превышал ширины перехода в нулевом поле.

Анализ элементного состава был проведен для четырнадцати из отобранных кристаллов с шириной перехода $\Delta T_c < 1,5$ К. Для определения характера распределения элементов анализировались различные точки (до десяти) на поверхности кристалла. Лишь шесть из кристаллов демонстрировали однородное распределения иттрия (с точностью 0,01). Остальные характеризовались кластерным распределением иттрия, возможно, вследствие сегрегации элементов. Основные выводы настоящей работы базируются на результатах, полученных на однородных образцах. Используя эти результаты как основу, мы также привлекали данные для "кластерных образцов" в тех случаях, когда наблюдалась корреляция между особенностями на кривых перехода и макроскопическим распределением иттрия.

Отметим, что элементный анализ определяет состав на глубине ~ 2 мкм, так что, даже в случае кажущегося однородным образца, нельзя a priori исключить возможной его неоднородности по глубине. Для прояснения этого вопроса, два образца, однородный (с концентрацией иттрия 0,1) и кластерный (0,05 и 0,2), - были дополнительно расщеплены вдоль (0,0,1) на три части и для каждого куса были измерены карты элементного состава. Опираясь на полученное количественное совпадение (с точностью 0,01 по Y), мы предприняли попытку сопоставления величин T_c с концентрацией примеси иттрия в кристалле (Рис.3а). Данные, относящиеся к 'однородным' образцам, отмечены зачерненными символами.

Зависимость $T_c(x)$ имеет колоколообразный вид с максимумом при $x \approx 0,1 - 0,15$. Ранее подобная колоколообразная зависимость $T_c(x)$ наблюдалась в работе Н. Srikanth et al. [4], однако с меньшим значением T_c^{max} и смещением в область $x \approx 0,25 - 0,35$ максимумом. Мы полагаем, что использование в работе [4] корундовых тиглей могло привести к существенному загрязнению кристаллов примесью Al, уменьшающей положительное воздействие Y на T_c , и тем самым может быть причиной наблюдаемого количественного расхождения. Данные [5], как и результаты наших опытов с Al_2O_3 -тиглями подтверждают этого предположение.

Результаты рентгенографических измерений²⁾ зависимости $c(x)$ представлены на рисунке 3б. Полученные результаты хорошо согласуются с данными

²⁾ Анализ рентгенограмм не подтвердил высказанное ранее [1] предположение о связи возрастания T_c с изменением группы симметрии решетки, проявляющемся в проявлении (0,0,2n+1)-пиков.

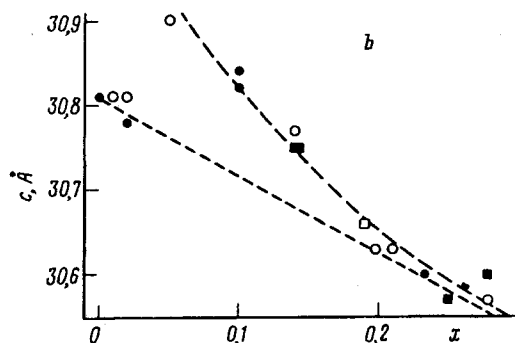
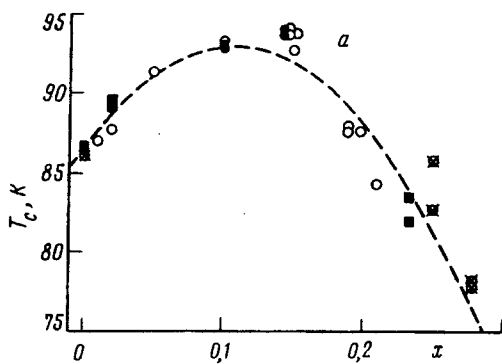


Рис. 3. Характер изменения T_c (а) и постоянной решетки вдоль оси c (б) от концентрации примеси иттрия в кристалле x .

[3] при $x > 0,03$. Отчетливые расхождения с линейной аппроксимацией зависимости $c(x)$, согласно данным аналогичного исследования [5] (показанным на рис.3б мелким пунктиром), вероятно, связана с вышеупомянутым загрязнением кристаллов примесью Al. Обращает внимание немонотонный характер зависимости $c(x)$ при $x \approx 0,05$. Возможно, это связано с формированием второй орторомбической фазы (так называемой D -фазы), отличающейся группой симметрии [3]. Невозможность в наших опытах определить параметры a - и b -параметры кристалла не позволило нам убедительно подтвердить это предположение.

Возрастание T_c кристалла Bi(2212) при легировании иттрием можно качественно интерпретировать, исходя из предположения, что as-grown кристаллы перенасыщены кислородом. В этом случае, замещение $Y^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$ компенсирует избыточные дырки в плоскостях CuO_2 , приводя концентрацию носителей к оптимальной при $x \approx 0,1-0,15$. Существенное понижение температуры оптимизирующего отжига (рис.1) по сравнению с чистым Bi(2212) свидетельствует в пользу этого толкования.

Авторы благодарны V.Hnatowicz (Прага, Чехия) за анализ одного из кристаллов методом обратного рассеяния Рэзерфорда и И. Кошелевой (Kamerling-Onnes Laboratory, Leiden) за исследование пары других кристаллов методом ЭСХА-спектроскопии; Американскому физическому обществу и Совету по сверхпроводимости за частичную финансовую поддержку. Один из нас (В.Н.З) искренне признателен Британскому Королевскому Обществу за стипендию им. П.Л.Капицы и коллективу IRC in Superconductivity, Cambridge за гостеприимство и существенную помощь.

1. N.V.Zavaritsky, A.V.Samoilov, and A.A.Yurgens, *Physica C*, **189**, 174 (1990); & *ibid* **189**, 417 (1991).
2. M.R.Presland, J.L.Tallon, R.G.Buckley et al., *Physica C* **176**, 95 (1991).
3. X.F.Zhang, G.Van Tendeloo, S.L.Ge et al., *Physica C* **215**, 39 (1993).
4. A.P.Mackenzie, *Physica C* **178**, 365 (1991).
5. H.Srikanth, A.K.Raychaudhuri, C.P.Venkateswara Rao et al, *Physica C* **200**, 372 (1992).
6. C.Kenziora, L.Forro, D.Madrus et. al, *Phys. Rev. B* **45**, 13025 (1992).