

ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ Ủ MẪU LÊN ĐẶC TÍNH SIÊU DẪN TRONG CÁC HỢP CHẤT $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ VÀ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

Nguyễn Huy Sinh, Hoàng Ngọc Thành, Thân Đức Hiền

Khoa vật lý - ĐH khoa học tự nhiên, ĐHQGHN

MỞ ĐẦU

Tính chất của hợp chất siêu dẫn nhiệt độ cao (SDNDC) chứa Bi chịu ảnh hưởng rất mạnh của các điều kiện công nghệ. Nhiều công trình đã nghiên cứu vấn đề này [1, 2]. Tuy nhiên các kết quả công bố còn chưa nhất quán. Công trình trước đây của chúng tôi [3] bước đầu đề cập đến vấn đề nhiệt độ tạo pha siêu dẫn (SD) trong các hợp chất chứa Bi - (1112) và (2212). Bài báo này trình bày các nghiên cứu tiếp theo về ảnh hưởng của nhiệt độ ủ mẫu lên đặc trưng chuyển pha của các hợp chất SDNDC (2212) và (2223) trong vùng nhiệt độ 320^oC - 620^oC (ủ). Trên cơ sở này có thể xác định được vùng nhiệt độ ủ mẫu tối ưu để Tc đạt giá trị cực đại.

THỰC NGHIỆM

Các mẫu SDNDC có thành phần danh định (2212) và (2223) được chế tạo bằng phương pháp gôm từ các bột ôxyt Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 và CuO có độ sạch 2N - 3N. Sau khi cân, các bột ôxyt được nghiền trộn cơ 40 - 60 phút và ép thành viên. Các viên mẫu được sấy khô và cho vào lò xử lý nhiệt để tạo thành pha siêu dẫn. Các hệ mẫu được nung thiêu kết ở nhiệt độ từ 840 - 860^oC trong 24 giờ, ủ ở những nhiệt độ khác nhau : 620^oC, 520^oC, 420^oC, 320^oC trong 24 giờ và được để nguội theo lò trong không khí. Các phép đo đặc trưng chuyển pha SD trong các mẫu này là đo điện trở, đo hệ số từ hóa, nhiễu xạ Ronghen (XDP) và DTA.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Bảng 1 là kết quả đo điện trở của các mẫu SD $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ và $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. T_{c1} là nhiệt độ chuyển pha SD thấp (85K) và T_{c2} là nhiệt độ chuyển pha SD cao (110 - 110K). T_0 là nhiệt độ tại điểm mà mẫu có điện trở hoàn toàn bằng không. ΔT là độ rộng chuyển pha SD và $R(300K)/R(90K)$ là tỷ số điện trở ở nhiệt độ phòng và điện trở của mẫu trước khi có chuyển pha SD. Nhận thấy : Trên đường cong điện trở của các mẫu 2212 ủ ở nhiệt độ 620^oC, 520^oC, 420^oC và 320^oC chỉ phát hiện thấy một chuyển pha SD T_{c1} (80 - 85K). Riêng đường các điện trở của mẫu ủ ở 320^oC có thể chia thành 3 phần : Phần từ 250 - 300K điện trở mang tính kim loại. Từ 90 - 250K điện trở gần giống các chất bán dẫn và $T < 90K$ điện trở thể hiện tính SD. Tuy nhiên khi hạ nhiệt độ xuống dưới 60K mẫu vẫn chưa hoàn toàn trở thành SD.

Hình 1a và 1b biểu diễn đường cong điện trở phụ thuộc nhiệt độ của hệ mẫu (2212) và (2223). Nhận thấy, mẫu được ủ ở 620^oC có chuyển pha tương đối sắc nét ở 83K đối với

(2212) và ở 80.5K đối với mẫu (2223) và có dấu hiệu cho thấy sẽ có chuyển pha tiếp theo ở những nhiệt độ $T < 60K$. Ở vùng $T > 83K$ mẫu thể hiện tính kim loại mặc dù độ dốc này là nhỏ.

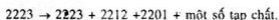
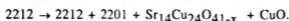
Bảng 1. Kết quả đo điện trở các mẫu SD $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ và $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$.

Mẫu	Chế độ xử lý nhiệt				Nhiệt độ chuyển pha				R(300K) /R(90K)
	Nung (°C)	T.gian (giờ)	Ủ (°C)	T.gian (giờ)	Tc1	Tc2	To	ΔT	
2212	840	24	620	24	83		< 60	-	1.34
	840	24	520	24	86		80	6	2.57
	840	24	420	24	84.5		71.5	13	2.31
	840	24	320	24	81.5		< 60	-	1.07
2223	840	24	620	24	80	113	< 60	-	1.12
	840	24	520	24	81.5		74	7.5	2.43
	840	24	420	24	79.5		73.5	6	2.9
	840	24	320	24	78	115	< 60	-	2.13

Các mẫu ủ ở nhiệt độ 520°C và 420°C chỉ có một chuyển pha sắc nét. Nhiệt độ chuyển pha của SD (2212) (84 - 86K) lớn hơn chút ít so với nhiệt độ chuyển pha SD (2223) (79 - 82K). Điều này có thể cho biết rằng pha SD thấp (T_{c1}) ở trong hệ (2212) ổn định hơn xung quanh (85K) so với hệ (2223). Để giải thích các kết quả này, cần biết rằng hợp chất SD có công thức lý tưởng 2212 là trung tâm của hệ $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_z$ ($n = 1, 2, 3$) có chứa các pha SD (2201) (2212), (2223), nhiệt độ chuyển pha tương ứng là 10K, 85K, 110K [4]. Trên thực tế pha SI (2212) khá ổn định. Mặt khác, trong hệ hợp chất này các pha SD (2212) và (2223) có thể chuyển đổi tỷ phần cho nhau và tách thành pha phụ hoặc defect tinh thể [5]. Giả định rằng: tỷ số $(Bi + Sr + Ca) : Cu = 5 : 2$ và sự phát triển trung gian (intergrowth) giữa các pha (2201) và (2212) là điều quan trọng để xem xét các kết quả nghiên cứu.

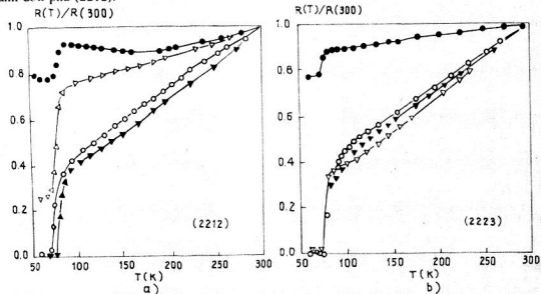
Các tác giả [1] đã xác lập được giản đồ pha và chỉ ra vùng dễ tạo thành đơn pha đối với hệ (2212), nhưng cũng cần lưu ý rằng một thay đổi nhỏ về hợp thức ban đầu cũng đủ để phát sinh pha phụ. Thay đổi chế độ xử lý nhiệt đã kéo theo các phản ứng phân rã trong các hợp chất. Khả năng phân rã thường xảy ra với các thành phần hợp chất SD (2212) và (2223) được trình bày trong tài liệu [5]. Theo tài liệu này các pha phụ luôn tồn tại trong các hợp chất SD (2212). Vấn đề là tỷ lệ các pha phụ lớn hay nhỏ so với pha chính. Trên cơ sở này có thể giải thích những biểu hiện khác nhau trong kết quả thu được ở hình 1a và 1b.

Đối với các mẫu ủ ở nhiệt độ 620°C và 320°C, các pha SD có nhiều khả năng được hình thành theo các phản ứng:



Chúng tôi cho rằng ở cả hai mẫu tỷ phần của pha (2201) lớn hơn hoặc tương đương so với pha (2212) và (2223). Mặt khác, sự phát triển trung gian các hạt (2201) và (2212) vào các hạt cũng làm cho tỷ phần của pha (2201) trở thành lớn hơn. Thêm vào đó, các tạp chất khác có thể

gây ảnh hưởng đáng kể trong trạng thái SD. Có thể cho rằng mẫu ủ ở 520°C và 420°C tuân theo các phản ứng tương tự và ở các nhiệt độ này các pha phụ và pha (2223) hình thành với tỷ lệ nhỏ so với pha chính (2212). Điều này có thể lý giải vì sao các mẫu ủ ở 620°C và 320°C chưa hoàn toàn SD khi làm lạnh đến 60K còn các mẫu ủ ở 520°C và 420°C dường như trở thành đơn pha (2212).



Hình 1. Đường cong điện trở phụ thuộc nhiệt độ của các hệ mẫu

a. $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$

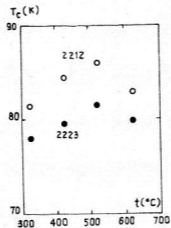
b. $Bi_2Sr_2CaCu_3O_y$

● Mẫu nung ở 840°C/24 giờ và 620°C/24 giờ

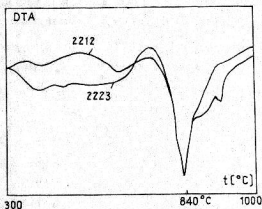
○ Mẫu nung ở 840°C/24 giờ và 520°C/24 giờ

▼ Mẫu nung ở 840°C/24 giờ và 420°C/24 giờ

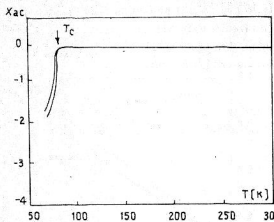
▽ Mẫu nung ở 840°C/24 giờ và 320°C/24 giờ



Hình 2. Đường cong T_c phụ thuộc nhiệt độ ủ mẫu



Hình 3. Đường cong DTA của mẫu SD (2212) và (2223)



Hình 4. Đường cong Xac của mẫu SD (2212) và (2223) ủ ở 520°C

Hình 2 là đường cong T_0 phụ thuộc nhiệt độ ủ mẫu. Đường cong này có đặc trưng cực đại.

Có thể thấy rằng nhiệt độ T_0 cao nhất đạt được khi ủ mẫu ở vùng 450°C - 600°C đối với các hệ mẫu này. Hình 3 là đường cong DTA của mẫu SD (2212) và (2223). Nhận thấy rằng hiệu ứng tỏa nhiệt sinh ra trong vùng nhiệt độ từ 830°C - 870°C. Theo tài liệu [8] đây là sự bắt đầu phân rã pha (2212) để tạo thành các pha khác. Bằng chứng này khẳng định nhiệt độ tạo pha SD chính nằm trong vùng nhiệt độ 830°C - 870°C.

Nhiệt độ điện trở không (T_0) của mẫu SD (2212) cũng quan sát thấy có cực đại ở các mẫu được ủ nằm trong khoảng nhiệt độ từ 450°C - 550°C. Có thể cho rằng nguyên nhân sâu xa gây nên đặc trưng này là sự thay đổi hàm lượng oxy theo nhiệt độ ủ mẫu của các hợp chất SD. Hàm lượng oxy này qui định hóa trị tối ưu của Cu trong các mặt CuO_2 và ứng với hóa trị tối ưu này T_0 có giá trị cực đại.

Các phép đo X_{ac} cho mẫu (2212) và (2223) ủ ở 520°C /24 giờ được minh họa trong hình 4. Đồ thị cho thấy, chuyển pha quanh vùng 85K - 90K, ứng với chuyển pha SD (2212). Theo kết quả này nhiệt độ ủ mẫu ở 520°C /24 giờ, cho tỷ phần pha SD (2212) ở cả trong hai hợp chất danh định (2212) và (2223) đều là lớn nhất.

Bảng 2. Hằng số mạng của các mẫu SD $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ và $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_y$.

Mẫu	Chế độ xử lý nhiệt		Hằng số mạng	
			a,b (Å)	c (Å)
2212	Nung 840°C/24giờ	Ủ 620°C/24giờ	5.42 ± 0.02	30.67 ± 0.02
	Nung 840°C/24giờ	Ủ 520°C/24giờ	5.42 ± 0.02	30.57 ± 0.31
	Nung 840°C/24giờ	Ủ 320°C/24giờ	5.43 ± 0.01	30.48 ± 0.01
2223	Nung 840°C/24giờ	Ủ 620°C/24giờ	5.38 ± 0.02	30.78 ± 0.05
	Nung 840°C/24giờ	Ủ 520°C/24giờ	5.40 ± 0.04	30.68 ± 0.07
	Nung 840°C/24giờ	Ủ 320°C/24giờ	5.42 ± 0.01	30.67 ± 0.01

Bảng 2 là giá trị hằng số mạng của các mẫu SD (2212) và (2223) ở những nhiệt độ ủ khác nhau. Từ giản đồ Rơngghen đã xác định được pha SD chính trong các mẫu bằng cách đồng nhất hóa với bảng chuẩn pha SD (2212). Giá trị các hằng số mạng thống kê trong bảng 2 phù hợp với các tài liệu đã được công bố [6,7,8]. Ngoài các đỉnh chính của pha SD (2212), còn một vài đỉnh phụ có cường độ yếu. Các đỉnh phụ này có thể đồng nhất hóa với các pha tạp chất như Ca_2CuO_4 , CuO và CaO . Một vài đỉnh nhỏ có thể xem là dấu hiệu của pha 2201 mọc xen giữa các pha khác.

Tóm lại, có khả năng tạo được SD đơn pha (2212) từ các hợp thức ban đầu (2212) và (2223) trong vùng nhiệt độ $840^\circ\text{C} - 850^\circ\text{C}$. Trong các hệ mẫu nghiên cứu của chúng tôi, nhiệt độ ủ để tạo sự đồng nhất cao trong các pha SD cỡ $450^\circ\text{C} - 550^\circ\text{C}$ và T_c đạt giá trị cực đại khi ủ mẫu ở xung quanh 520°C . Sự thay đổi T_c theo nhiệt độ ủ mẫu có dạng cực đại. Hiện tượng này có thể liên quan đến sự thay đổi hàm lượng oxy trong quá trình ủ mẫu.

Các hằng số mạng thay đổi nhỏ theo chế độ xử lý nhiệt. Tuy nhiên cấu trúc pha SD tetragonal vẫn bền vững trong vùng nhiệt độ khảo sát.

Có thể nâng tỷ phần SD trong các mẫu bằng cách làm tăng mật độ các mẫu SD.

Công trình này được hoàn thành dưới sự bảo trợ của đề tài cấp nhà nước KC - 05 - 01 thuộc chương trình vật liệu mới KC - 05.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Yuichi Motoi, Yoshitaka Ikeda, Hiromoto Uwe and Tunetaro Sakudo.
Enhancement of T_c by annealing under reducing conditions on $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$. Physica C 162 - 164 (1989) 929. North - Holland.
2. H. C. Lin, M. N. Li, J. J. Li, F. I. Jang, C. M. Fu, J. Y. Juang, T. M. Uen and Y. S. Gou.
Effect of annealing conditions on the phase stability and Superconducting properties of DC sputtering TlBaCaCuO thin films. Chinese Journal of Physics Vol 31, No 6 (1993).
Published by the Physical Society of the Republic of China, Taipei, Taiwan, R. O. C.
3. N. H. Sinh, T. Đ. Hiền, H. V. Khánh.
Vài nét về công nghệ chế tạo siêu dẫn nhiệt độ cao. Proceeding of the Second National Symposium on Rare - Earth Materials and Applications. Hà nội (1992), 313. Viện Khoa học Việt Nam xuất bản.
4. K. Knizek, E. Pollert, Đ. Sedmidubsky, J. Hejtmanek and J. Prachrova. Single - phase region of 2212 - Bi - Sr - Ca - Cu - O Superconductor. Physica C 216 (1993) 211. North - Holland .
5. T. G. Holesinger, D. J. Miller and L.S. Chumbley.
Solid solution region of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_y$ Superconductor. Physica C 217 (1993) 85, North - Holland.
6. Peter Majewski, Bernhard Hettich and Klaus Schulze.
The phase equilibria of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{CaO} - \text{CuO}$. Physica C 182 - 189 (1991) 469. North - Holland.
7. B. L. M. Rubin, T. P. Orlando and J. B. Vander Sande, G. Gorman, R.Savoy, Swope and R.Beyers.
Phase stability limits and solid - state decomposition of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_{8+\delta}$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_{10+\delta}$ in reduced oxygen pressure. Physica C 217 (1993) 227, North - Holland.

8. R. Horyn, A. Sikora.

On thermal stability and mechanism of formation of the 2223 structure phase in the Bi- Sr - Ca - Cu - O system. *Physica C* 185 - 189 (1993) 475, North - Holland.

VNU. Journal of science. Nat. sci. t.XI, n^o2 - 1995

INFLUENCE OF ANNEALING TEMPERATURE ON THE SUPERCONDUCTING PROPERTIES IN THE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ AND $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ COMPOUNDS.

Nguyen Huy Sinh, Hoang Ngoc Thanh, Than Duc Hien

Department of Physics. College of Natural Sciences VNU

After the discovery of high - Temperature Superconductors by Bednørz and Muller, there has been a rapid development in this filed. Many attemps were made to obtain better and better Superconductors system and to understand possible sources of their Superconductivity. Besides very high transition temperature, the Bi- Sr - Ca - Cu - O family of the high - T_c compounds shows high electronic anisotopy, strong sensitivity to preparation conditions, oxygen deficiency, external pressure and heat tréatments as unusual behaviour after some substitutions.

Our present work studies effects of preparation conditions of high T_c Superconducting (2212), (2223) compounds. These samples were prepared by solid state reaction method and have been investigated by unchanged sintering temperatures and the sintering time, but with the varied annealing temperature. The samples have been examined by X- ray diffraction, ac- susceptibility, electrical restivity and DTA measurements. The obtained results showed that the maximum dependence of transition temperature (T_c) on the annealing temperature has parabolic-like behaviour. The optimum annealing temperature range for these system has been determined. Itis also found that the lattice parameters have been slightly chaged by heat treatments, however, the tetragonal structure of Superconducting phase has not modified changed.