

УДК 548.4

## СТРУКТУРНАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ НЕЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ $Bi_{2223}$ , ПОЛУЧЕННЫХ СВОБОДНЫМ РОСТОМ В КАВЕРНАХ ВНУТРИ РАСТВОРА-РАСПЛАВА $KCl$

В. П. Мартовицкий, В. В. Родин

*Рентгенодифракционным методом изучена структурная неоднородность кристаллов  $Bi_{2223}$ , полученных свободным ростом в кавернах. Показано, что слоистая неоднородность пластинчатых кристаллов в виде прослоек других фаз различной толщины и концентрации гораздо более выражена, чем блочная неоднородность в аб-плоскости. Структурное совершенство кристаллов, не зависящее от количества и типа прослоек других фаз, а также тенденция к залеганию фазы  $Bi_{2223}$  во внутренних областях кристаллов, позволяют предположить возможность быстрого роста из расплава тонкой пластины  $Bi_{2223}$ , служащей подложкой для дальнейшего формирования слоистой структуры кристалла.*

В работе [1] были описаны метод выращивания, структурные и физические свойства нелегированных кристаллов  $Bi_{2223}$  с размерами до  $1 \times 1 \times 0.003 \text{ мм}^3$ , полученных свободным ростом в кавернах, сформированных в растворе-расплаве  $KCl$ . В зависимости от числа и толщины прослоек других фаз эти кристаллы были разделены на три типа: тип I – почти чистые кристаллы  $Bi_{2223}$ , количество прослоек в которых не превышает нескольких процентов; тип II – кристаллы с 20-30% по объему прослоек со структурой  $Bi_{2212}$ , но с толщиной каждой отдельной прослойки, недостаточной для формирования дифракционных пиков, и тип III – кристаллы с 20-40% по объему прослоек со структурой  $Bi_{2212}$  или  $Bi_{4435}$  (одна половина элементарной ячейки этой фазы имеет структурный мотив как у  $Bi_{2223}$ , а вторая половина – как у  $Bi_{2212}$  [2]),

толщина которых достаточна для появления на дифрактограммах дополнительных пиков от прослоек этих фаз. При этом кристаллы первого типа составляют всего 10 – 12% от общего числа исследованных кристаллов с доминирующей фазой  $Bi_{2223}$ . Очевидно, что изучение закономерностей распределения прослоек в матрице основной фазы позволит лучше понять особенности формирования кристаллов при свободном росте для увеличения процента выхода кристаллов типа I. В настоящей работе предпринята попытка такого анализа путем исследования структурной неоднородности кристаллов  $Bi_{2223}$  типов II и III.

Отобранные кристаллы исследовались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 на медном излучении с графитовым монохроматором в режимах  $\Theta$ - и  $2\Theta$ -сканирований. Наличие тонких прослоек со структурой  $Bi_{2212}$  внутри матрицы  $Bi_{2223}$  приводит к закономерным сдвигам отдельных рефлексов фазы  $Bi_{2223}$  в сторону близко расположенных рефлексов  $Bi_{2212}$  и к одновременному уширению этих рефлексов [3]. В области углов  $2\Theta = 20 - 35^\circ$  максимум отражения  $(0010) Bi_{2223}$  сдвигается в сторону малых углов к близко расположенному рефлексу  $(008) Bi_{2212}$ , тогда как максимум отражения  $(0014) Bi_{2223}$  – в сторону больших углов по направлению к рефлексу  $(0012) Bi_{2212}$ . Как величины сдвигов, так и степень уширения рефлексов пропорциональны количеству прослоек со структурой  $Bi_{2212}$  [3], что позволяет оценивать их содержание. При этом рефлекс на угле  $2\Theta \approx 29^\circ$ , на котором межплоскостные расстояния для любых фаз в системе  $Bi$ -ВТСП совпадают, остается узким и положение его максимума соответствует расчетному значению.

Для увеличения чувствительности к небольшим изменениям в концентрации прослоек в различных блоках, составляющих кристалл, нами были записаны кривые качания с узкой щелью счетчика, установленного в положения 50% интенсивности дифракционного максимума по обе стороны от него. Из-за смещений рефлексов максимум отражения блока с большим содержанием прослоек  $Bi_{2212}$  для рефлекса  $(0010) Bi_{2223}$  должен наблюдаться при значениях, меньших среднего, а для рефлекса  $(0014) Bi_{2223}$  – больших среднего значения.

При записи дифрактограмм на отражение нами учитывалась глубина проникновения рентгеновских лучей, которая для фазы  $Bi_{2223}$  на рефлексе  $(002)$  составляет всего 0.5 мкм, тогда как на рефлексе  $(0014)$  она равна 3.7 мкм [4]. Поскольку типичная толщина кристаллов составляет несколько микрон, то сопоставление профилей этих двух рефлексов позволяет оценить распределение слоев различных фаз по глубине пластинчатого кристалла.

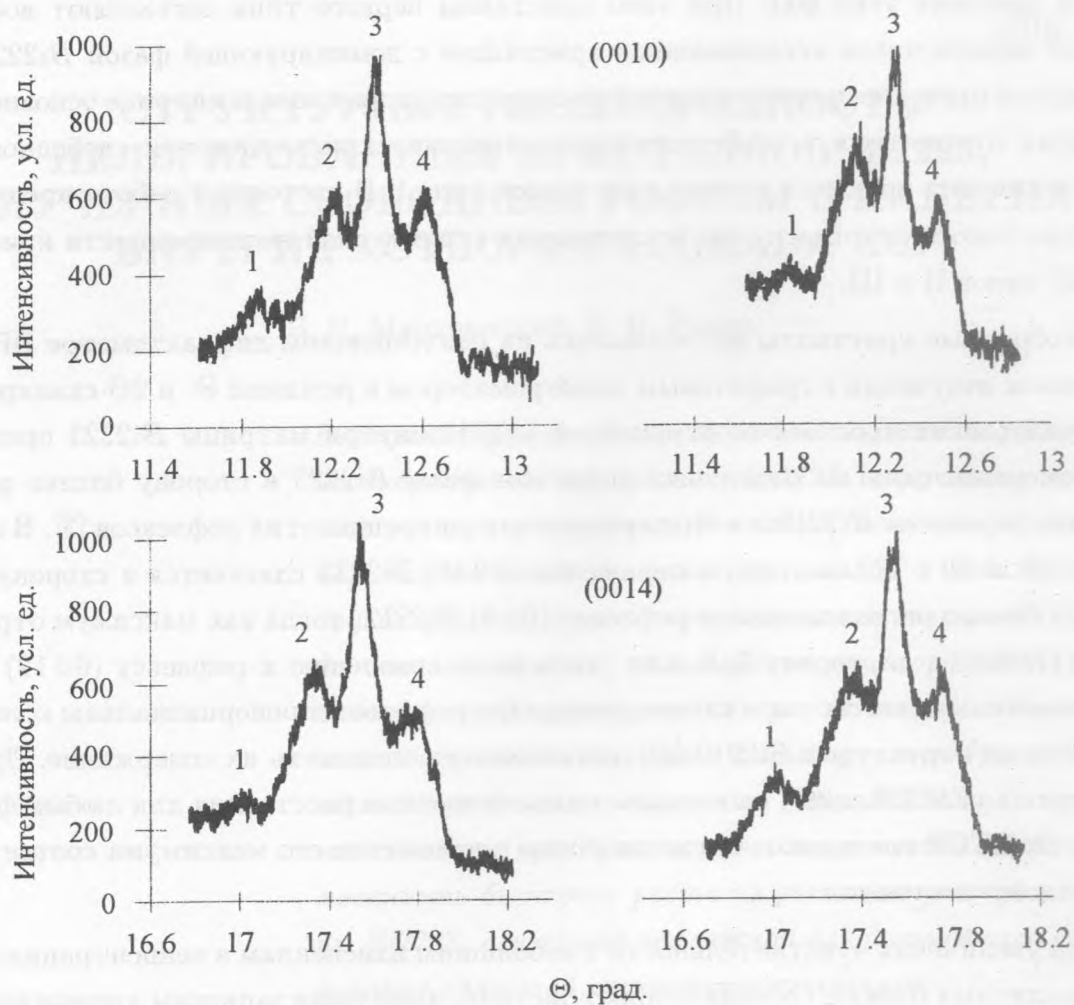


Рис. 1. Кривые качания рефлексов (0010) и (0014) кристалла типа II, записанные с узкой щелью на счетчике в положениях 50% интенсивности дифракционного максимума со стороны малых углов (левые кривые) и со стороны больших углов (правые кривые). Цифрами помечены пики от блоков, слагающих кристалл.

На рис. 1 приведены кривые качания рефлексов (0010) и (0014) фазы  $Bi_{2223}$  с узкой щелью на счетчике, полученные в положениях 50% интенсивности дифракционного максимума по обе стороны от него. Кривые записаны для кристалла типа II со средним содержанием прослоек  $Bi_{2212}$  25%. Видно, что интенсивности отдельных блоков закономерно изменяются. Например, блок 2 имеет повышенную интенсивность в положении счетчика со стороны больших углов на рефлексе (0010) и со стороны малых

углов на рефлексе (0014), тогда как для блоков 1 и 4 наблюдается прямо противоположное поведение. Величина сдвига максимума пика для блока 2 позволяет оценить в нем концентрацию прослоек  $Bi_{2212}$  на несколько процентов меньше, чем в блоках 1 и 4. Подобная картина наблюдалась и в других кристаллах. Таким образом, пространственная неоднородность в  $ab$ -плоскости для кристаллов  $Bi_{2223}$ , полученных свободным ростом, составляет несколько процентов.

На рис. 2 приведены профили рефлекса (0014), записанные с противоположных сторон пластинчатого кристалла типа II. Относительно узкий рефлекс, записанный с одной стороны кристалла, расщепляется на два рефлекса с противоположной стороны. Дополнительный рефлекс указан на рис. 2 пунктирной линией и соответствует положению максимума рефлекса (0014) фазы  $Bi_{2223}$  с незначительным числом прослоек  $Bi_{2212}$  [1], тогда как положение пика на угле  $2\Theta \approx 34.15^\circ$  соответствует фазе  $Bi_{2223}$  с примерно 20% содержанием по объему прослоек  $Bi_{2212}$ . Подобные различия в профилях одного и того же рефлекса, записанного с противоположных сторон кристалла, наблюдались в большинстве изученных образцов.

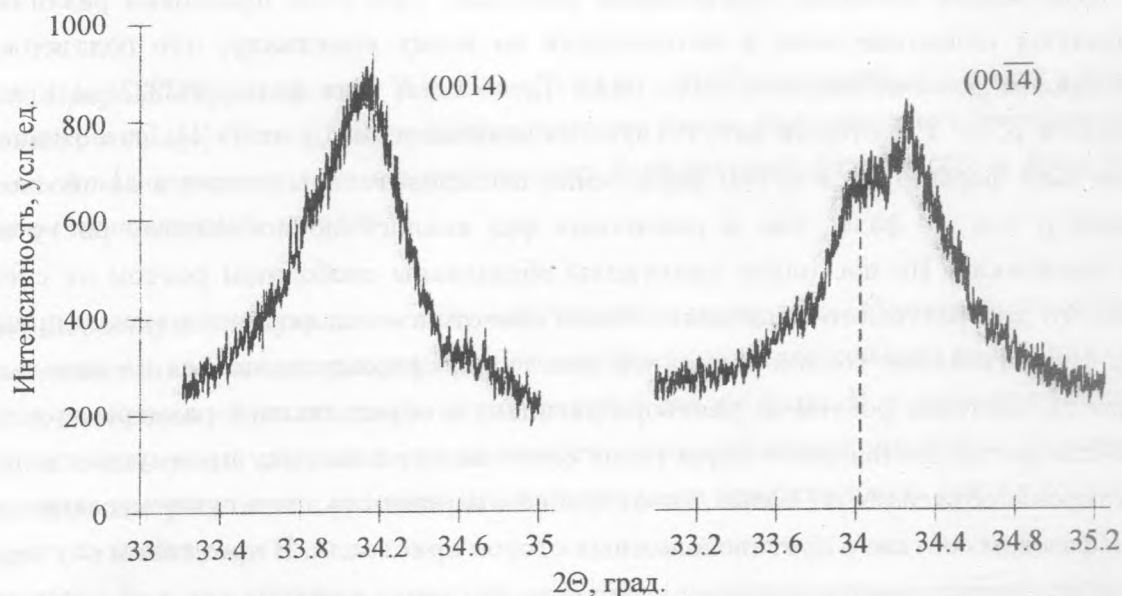


Рис. 2. Профили дифракционного пика (0014), полученные с противоположных сторон пластинчатого кристалла типа III для одного и того же блока. Дополнительный пик от практически бездефектной фазы  $Bi_{2223}$  помечен пунктирной линией.



В кристаллах типа III, в которых наблюдаются дополнительные пики либо от фазы  $Bi2212$ , либо от  $Bi4435$ , проявлялись различия в интенсивностях этих дополнительных рефлексов при сравнении дифрактограмм с противоположных сторон кристаллов.

На рис. 3 приведены профили рефлексов  $(0014)$  и  $(002)$ , записанные с одной стороны пластинчатого кристалла типа III. Поскольку толщина кристалла приблизительно равна глубине проникновения рентгеновских лучей на рефлексе  $(0014)$  ( $\approx 3$  мкм), то по наличию двух пиков, отвечающим отражениям от дефектной фазы  $Bi2223$  и  $Bi4435$ , можно сделать вывод, что основной объем кристалла состоит из прослоек этих фаз. Однако в приповерхностном слое кристалла ( $\approx 0.5$  мкм) на рефлексе  $(002)$  наблюдается четыре пика. Два дополнительных пика, помеченных пунктирными линиями, соответствуют рефлексам от практически бездефектной фазы  $Bi2223$  и от фазы  $Bi2212$ . И в других кристаллах в приповерхностных слоях также наблюдалось большее число фаз, чем во внутренних областях, для которых характерно повышенное содержание фазы  $Bi2223$ .

По результатам настоящей работы можно сделать следующие выводы. Во-первых, слоистая неоднородность кристаллов намного более выражена, чем неоднородность между отдельными блоками, слагающими кристалл. При этом прослойки различных фаз образуют сплошные слои в  $ab$ -плоскости по всему кристаллу, что подтверждается наличием дополнительного пика ниже  $T_0 \approx 105$  K для фазы  $Bi2223$  на кривой зависимости  $\rho_c$  от  $T$ , который отсутствует на зависимости  $\rho_{ab}$  от  $T$  [1]. Это означает, что кристалл формируется путем нарастания последовательных слоев в  $ab$ -плоскости как одной и той же фазы, так и различных фаз аналогично послойному росту пленок на подложках. Но поскольку кристаллы образованы свободным ростом от стенок каверны, то для разумного объяснения такой слоистой неоднородности можно предположить существование тонкой первичной пластины, сформировавшейся на начальном этапе роста быстрым ростом из раствора-расплава и определяющей размеры кристалла в  $ab$ -плоскости. Дальнейшее нарастание слоев на эту пластину преимущественно с одной стороны объясняет не только слоистую неоднородность, но и существование различий в фазовом составе с противоположных сторон кристалла. В противном случае, то есть при одновременном разрастании кристалла от стенки каверны как в  $ab$ -плоскости, так и вдоль оси  $c$ , из-за неизбежных колебаний ростовых условий наблюдалась бы, в основном, блочная неоднородность.

Очевидно, что не только  $Bi2223$ , но и кристаллы  $Bi2201$  и  $Bi2212$ , полученные свободным ростом в кавернах [5], образованы послойным нарастанием слоев на предвари-

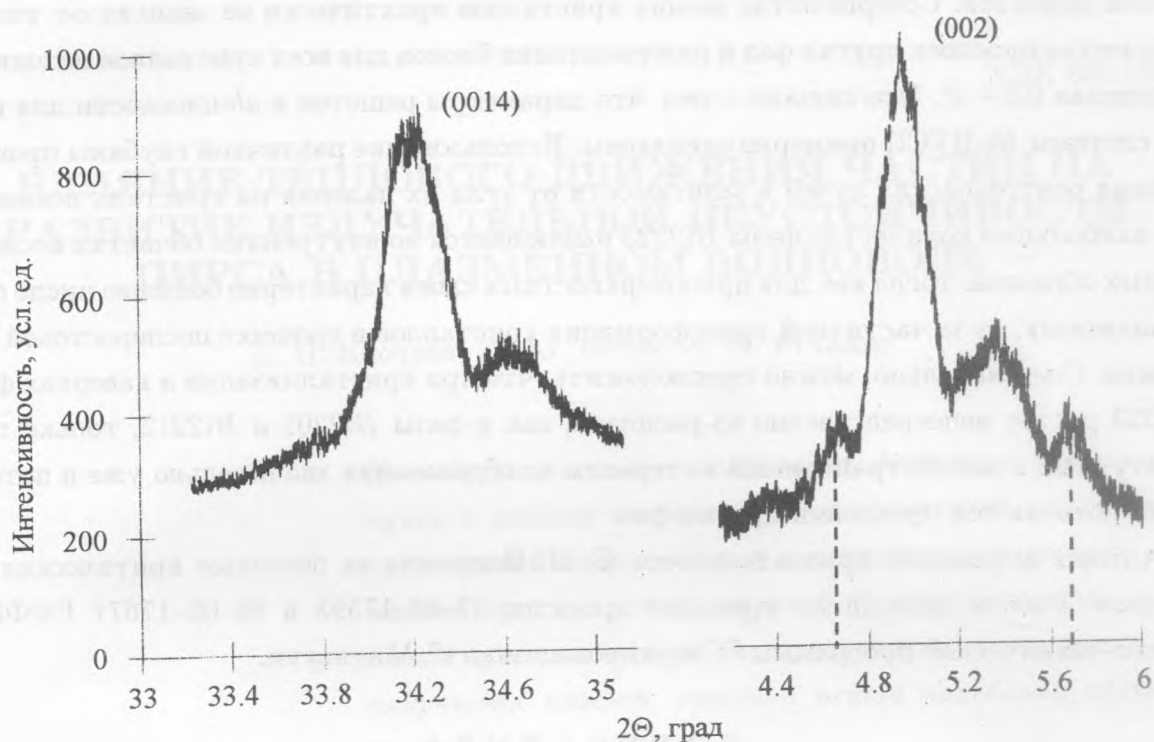


Рис. 3. Профили дифракционных рефлексов (0014) и (002), записанные с одной и той же стороны кристалла типа III для одного и того же блока. Наблюдаемые в приповерхностном слое дополнительные пики от практически бездефектной фазы  $Bi_{2223}$  и фазы  $Bi_{2212}$  помечены пунктирными линиями.

тельно выросшую тонкую пластинку собственного материала. Однако более широкие области гомогенности этих фаз позволяют компенсировать небольшие колебания состава растущих слоев в пределах структуры одной и той же фазы. И только на кристаллах  $Bi_{2223}$  с очень узкой областью гомогенности эти колебания приводят к выраженной слоистой неоднородности с различными параметрами решетки вдоль оси  $c$  у отдельных слоев.

Другой вывод касается времени образования прослоек высокотемпературной фазы  $Bi_{2223}$ . Ранее считалось [3, 4 - 6], что это фаза образуется лишь при вторичном процессе трансформации предварительно выросшей фазы  $Bi_{2212}$ . Отметим, что для такой трансформации необходимо дополнительное количество кальция и меди, поэтому получаемая таким путем фаза  $Bi_{2223}$  имеет криптористаллическое строение с большим

числом дефектов. Совершенство наших кристаллов практически не зависит от типа и количества прослоек других фаз и разориентация блоков для всех кристаллов находится в пределах  $0.5 - 1^\circ$ . Это связано с тем, что параметры решеток в  $ab$ -плоскости для всех фаз системы  $Bi$ -ВТСП примерно одинаковы. Использование различной глубины проникновения рентгеновских лучей в зависимости от угла их падения на кристалл показало, что наибольшее количество фазы  $Bi2223$  наблюдается во внутренних областях исследованных образцов, тогда как для приповерхностных слоев характерно большее число фаз, по-видимому, из-за частичной трансформации кристаллов в процессе послеростовой выдержки. Следовательно, можно предположить, что при кристаллизации в кавернах фаза  $Bi2223$  растет непосредственно из расплава, как и фазы  $Bi2201$  и  $Bi2212$ , только температурный и концентрационный интервалы ее образования значительно уже и потому часто появляются прослойки других фаз.

Авторы выражают признательность С. И. Веденееву за полезные критические замечания. Работа выполнена в рамках проектов 97-02-17593 и 99-02-17677 РФФИ и научно-технической программы "Сверхпроводимость" Миннауки.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Gorina Y. I., Kaljuzhnaia G. A., Martovitsky V. P., et al. *Solid State Commun.*, 1999, в печати.
- [2] Bian W., Zhu Y., Wang Y. L., and Suenaga M. *Physica*, **C248**, 119 (1995).
- [3] Tarascon J. M., McKinnon W. R., LePage Y., et al. *Phys. Rev.*, **B38**, 8885 (1988).
- [4] Blanton T. N., Barnes C. L., and Lelental M. *Physica*, **C173**, 152 (1991).
- [5] Martovitsky V. P., Gorina J. I., and Kaljuzhnaia G. A. *Solid State Commun.*, **96**, 893 (1995).
- [6] Xu Z., Han P. D., Chang L., et al. *J. Mater. Res.*, **5**, 39 (1990).
- [7] Morgan P. E. D., Housley R. M., Porter J. R., and Ratto J. J. *Physica*, **C176**, 279 (1991).
- [8] Осипов В. Н., Носов Ю. Г., Гурин В. Н. и др. *ФТТ*, **36**, 2451 (1994).

Поступила в редакцию 19 апреля 1999 г.