

## Особенности метода выращивания из газовых камерн монокристаллов Bi-ВТСП 2201, 2212 и 2223 фаз

Ю.И. Горина, Г.А. Калюжная, Н.Н. Сентюрин.  
Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

**Методом роста в газовых камерах получены монокристаллы трёх сверхпроводящих фаз висмутового семейства –  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-n}\text{Cu}_n\text{O}_x$  ( $n = 1, 2, 3$ ). Особенности метода выращивания заключаются в формировании замкнутой газовой камерны внутри расплава в хлористом калии предварительно синтезированной шихты заданного состава и свободном росте кристаллов внутри этой камерны.**

Разработан метод получения легированных и нелегированных монокристаллов трёх сверхпроводящих фаз висмутового семейства с общей формулой  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-n}\text{Cu}_n\text{O}_x$  ( $n=1,2,3$ ), особенности которого заключаются в формировании замкнутой газовой камерны внутри расплава в хлористом калии предварительно синтезированной шихты заданного состава и свободном росте кристаллов внутри этой камерны [1,2,3,4,5].

В таблице приведены сравнительные параметры типичных процессов выращивания и некоторые характеристики сверхпроводящего состояния кристаллов. Из приведённых данных следует, что условия роста трёх фаз очень близки: температуры кристаллизации ( $T_{кр}$ ) лежат в узкой области  $860 \div 825$  С, понижаясь по мере усложнения катионного состава, градиенты температуры в зоне роста – камерне ( $\Delta T_p$ ) и скорости охлаждения ( $V_{охл}$ ) практически одинаковы. Такой характер кристаллизации можно объяснить не только подобием их кристаллических структур, но и общим механизмом роста. Наличие в шихте флюса KCl не только понижает  $T_{кр}$ , расширяя область кристаллизации каждой фазы, но и способствует диссоциации и высокой под-

вижности кристаллообразующих комплексов на основе (Ca,Sr)- купратов и CuO. В практически одинаковых условиях за типичное время процесса 100 часов выростали квадратные пластинки Bi-2223 с размерами до  $(1 \times 1) \text{ мм}^2 \times (1 - 3) \text{ мкм}$ , пластины и ленты Bi-2212 до  $(4 - 5) \text{ мм} \times (0.2 - 0.5) \text{ мм} \times (1 - 10) \text{ мкм}$  и пластинки Bi-2201 до  $(0.5 - 2) \text{ мм} \times (0.4 - 1) \text{ мм} \times (1 - 10) \text{ мкм}$ , то есть монокристаллы Bi-2212 растут с наибольшей скоростью. Основной формой роста всех трёх фаз были пластинки (100) с хорошо развитой боковой огранкой, выросшие по механизму послойного роста, когда массоперенос осуществляется подпиткой из газовой фазы, в том числе по механизму пар – жидкость – кристалл, как это происходит при росте монокристаллов Bi-2212, легированных свинцом [5].

Монокристаллы всех Bi ВТСП фаз содержали значительный избыток Bi, причем в образцах Bi-2212, легированных Pb, суммарное содержание (Bi + Pb) = 2.23 соответствовало избытку Bi в нелегированных образцах, что, по видимому, определялось парциальным давлением кислорода в замкнутом ростовом объёме. Получение монокристаллов Bi ВТСП, обладающих сверхпроводящими свойствами непосредственно после роста и не требующих послеростовых отжигов, обеспечивалось совмещением роста и отжига в присутствии сверхпроводящей шихты в замкнутой камерне. Для Bi-2212 и Bi-2201 получены монокристаллы с температурой сверхпроводящего перехода ( $T_c$ ) от 72 К до 85 К и от 2 К до 9.5 К, соответственно, в зависимости от  $T_{кр}$ . Монокристаллы с максимальными  $T_c$  находились в области оптимального легирования, опреде-

Таблица.

№ образца	$T_{кр}$ (°С)	$\Delta T_p$ , °/см	$V_{охл}$ , °/час	Катионный состав кристаллов	$T_c$ , К	$\Delta T_c$ , К	Концентрация носителей, ( $\text{см}^{-3}$ )
				$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ [Bi]:[Sr]:[Cu]			
1	860	2	0.3	2.61:1.33:1.05	2 - 4	0.1 – 0.5	
2	842	5	0.6	2.17:1.5:1.29	7.9	1.7	$6.3 \cdot 10^{21}$
3	839	3	0.2	2.22:1.53:1.12	9.5	2	$4.8 \cdot 10^{21}$
				$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ [Bi]:[Pb]:[Sr]:[Ca]:[Cu]			
4	841	2.5	0.13	1.99:0.22:1.65:1.28:1.85	71 - 72	3	
5	845	2	0.15	2.24 : 0 : 1.56:1.18:2:0.2	80 - 82	2	
6	843	3	0.1	2.22 : 0 : 1.59:1.23:1.96	82 - 84	2	
				$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ [Bi]:[Sr]:[Ca]:[Cu]			
7	825	2	0.3	2.11:2.02:1.75:2.81	110	2	$4.1 \cdot 10^{21}$
8	826	2	0.2		110	2	

ляемого катионным составом и парциальным давлением кислорода во время роста, что было доказано отжигами сверхпроводящих кристаллов в аргоне и кислороде. Насколько нам известно, представленный метод является единственным, который позволяет получить свободно выросшие монокристаллы с зеркальной поверхностью, не требующие какой-либо обработки для прецизионных физических, в том числе, оптических исследований [6,7].

Работа поддержана РФФИ (проект 02-02-17133), Министерством Промышленности Науки и Технологий РФ (программа “Сверхпроводник” и контракт № 40.012.1.1.1357) и Президиумом РАН (проект “Квантовая макрофизика” комплексной программы Президиума РАН на 2003 г.).

1. H. Katayama–Yoshida, Y. Okabe, et. al., *J.Apple.Phys.*, **26**, L2007 (1987).
2. Ю.И. Горина, Г.А. Калюжная, Н.Н. Сентюрин., БИ, №13, 288 (2002). Патент №2182194(РФ).
3. J.I. Gorina, G.F. Kaljuzhnaia, N.N. Sentjurina, V.A. Stepanov, *Solid.State.Comm.*, **126**, 557 (2003).
4. J.I. Gorina, G.F. Kaljuzhnaia, V.P. Martobitsky, et.al., *Solid.State.Comm.*, **110**, 287 (1999).
5. Ю.И. Горина, Г.А. Калюжная, Н.Н. Сентюрин., В.А. Степанов, С.Г. Черноок., *Кристаллография* (2004), в печати.
6. A.A. Tsvetkov, D. Dulic, D. van der Marel, et.al., *Phys.Rev. B*, **60** 13196 (1999).
7. S.I. Vedeneev, A.G.M. Jansen, P. Wyder. *Phys.Rev. B*, **62** 323 (1999). *ЖЭТФ*, **117**, 1198 (2000).