

О СВЕРХПРОВОДИМОСТИ СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ  $C_6K$  И  $C_4K$ 

В.В.Авдеев<sup>1)</sup>, О.В.Жариков, В.А.Налимова<sup>1)</sup>,  
А.В.Пальниченко, К.Н.Семенов<sup>1)</sup>

Сообщается об обнаружении сверхпроводящего перехода при  $\approx 1,5$  К в слоистом соединении графита с калием  $C_6K$ . В соединении  $C_4K$  наблюдается размытый сверхпроводящий переход, начало которого соответствует  $\approx 5,5$  К.

Слоистые соединения графита (ССГ) представляют последовательное чередование гексагональных графитовых сеток и мономолекулярных или монокатомных слоев реагента. Такая структура обуславливает появление в ССГ ряда новых физических свойств, а также их высокую анизотропию. В настоящее время известно, что среди ССГ имеются сверхпроводники, представленные двухкомпонентными соединениями  $C_8M$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) и трехкомпонентными:  $C_x, KN_3, C_x KTI, C_x KN_y$ <sup>1, 2</sup>. Соединения обладают высокой анизотропией сверхпроводящих свойств, что делает перспективным поиск в классе ССГ квазидвумерных сверхпроводников. Кроме того, в соединениях  $C_8M$  компоненты являются нормальными и особенности проявления сверхпроводимости в ССГ еще весьма далеки от понимания. Эти обстоятельства объясняют значительный интерес к исследованию сверхпроводимости в ССГ.

Соединение  $C_8K$  относится к ССГ первой ступени (чередование атомов металла через слой графита получило название 1 ступени, через два – 2 ступени и т. д.) и отвечает максимально насыщению графита калием при синтезе обычным газофазным методом<sup>1</sup>. Критическая температура сверхпроводящего перехода ( $T_c$ ) в этом соединении составляет  $0,12 \div 0,18$  К<sup>1-3</sup>. При уменьшении концентрации калия до состава, соответствующего  $C_{14,7}K$ ,  $T_c$  не изменяется, а при дальнейшем уменьшении количества металла сверхпроводящий переход не наблюдается (точнее  $T_c < 60$  мК)<sup>4</sup>. Поэтому представляется важным синтезировать ССГ с более высокой концентрацией калия и выяснить, будет ли изменяться  $T_c$ .

<sup>1)</sup> МГУ им. М.В.Ломоносова.

Известно, что реакция внедрения калия в графит сопровождается заметным уменьшением объема (20 – 50%). Возникла идея синтеза ССГ, используя метод высоких давлений.

Впервые принципиальная возможность такого синтеза продемонстрирована в работе <sup>5</sup>. Исследование сверхпроводимости таких соединений, проведенное в <sup>6</sup>, привело к следующим основным результатам. Во-первых,  $T_c$  соединения  $C_xK$ , синтезированного методом <sup>5</sup>, составляет 0,13 К, что согласуется с литературными данными. Во-вторых, в образцах с повышенным содержанием калия наблюдается размытый сверхпроводящий переход, начало которого соответствует  $\approx 1,3$ К, а конец – 0,13К. Несмотря на то, что эти данные вселяли определенный оптимизм, оставались неясными существенные вопросы: каковы причины размытия перехода, каков состав образца после синтеза и его устойчивость, почему сверхпроводящий переход наблюдается не во всех образцах?

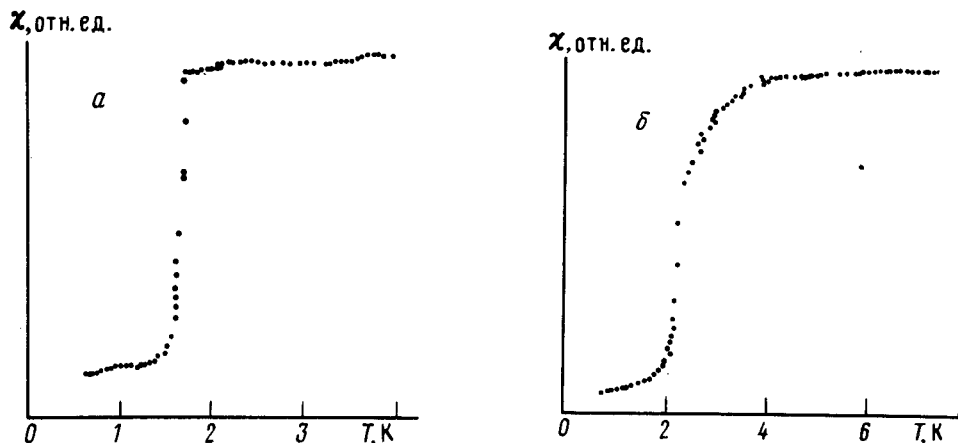
В настоящей работе были поставлены следующие задачи. 1) Синтез методом высоких давлений образцов ССГ с повышенным содержанием калия, т. е.  $C_xK$ , где  $x < 8$ . Выяснение условий их устойчивости. 2) Определение прямым объемным методом состава образцов – продуктов синтеза. 3) Измерение  $T_c$  синтезированных образцов.

Синтез ССГ с калием осуществлялся в установке высокого давления типа "цилиндр-поршень" в условиях квазигидростатического давления до 20 кбар и температуры до 573 К с одновременной регистрацией процессов по изменению объема. Измерение зависимости давления ( $P$ ) от смещения поршня ( $L$ ), пропорционального изменению объема образца, позволило рассчитать состав образцов. При этом количество внедренного металла вычислялось из разности изменения объема образца  $\Delta V_{\text{эксп}}$  и изменения объема  $\Delta V$ , соответствующего увеличению объема интеркалированного графита по сравнению с исходным.  $\Delta V_{\text{эксп}}$  определялось экстраполяцией с помощью ЭВМ соответствующих (до и после реакции внедрения) областей зависимости  $P(L)$  на  $P = 0$ . Значение  $\Delta V$  вычислялось как  $\Delta V = (d_i/d_j - 1)V_{\text{гр}}$ , где  $V_{\text{гр}}$  – объем исходного графита,  $d_j = 3,35 \text{ \AA}$  – межплоскостное расстояние в исходном графите,  $d_i = 5,34 \text{ \AA}$  – в интеркалированном. При этом предполагалась независимость  $d_i$  от концентрации атомов калия в слое <sup>7</sup>. В результате анализа кривых  $P(L)$  и расчета было получено следующее. При синтезе образуются образцы с составом, близким к  $C_6K$  и  $C_4K$  в зависимости от соотношения количества исходных компонентов и условий проведения опыта. Снятие давления приводит к распаду синтезированных ССГ на менее богатые калием и чистый калий. Поэтому для стабилизации фаз высокого давления все синтезированные образцы непосредственно под нагрузкой закалялись в жидкий азот, где и хранились в дальнейшем.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  синтезированных образцов исследовалась в установке с откачкой паров  $He^3$  при  $0,6 \div 20$  К безконтактным индуктивным методом. Температура измерялась угольным термометром типа "SPEER", отградуированным по давлению паров  $He^3$  при  $T \leq 1,5$  К, давлению паров  $He^4$  при  $T \leq 4,2$  К, и полупроводниковым термометром выше 4,2 К. Исследуемые образцы при всех операциях с ними не отогревались выше температуры жидкого азота. Для измерений образец вставлялся в одну из двух встречно намотанных катушек и вместе с термометрами размещался в низкотемпературной камере. Модулирующая катушка находилась во внешнем сосуде с  $He^4$ . Частота модулирующего поля 111 Гц, амплитуда  $\approx 0,1$  Гс.

На рис. а представлена типичная зависимость  $\chi(T)$  образца  $C_6K$ . В окрестности  $T \approx 1,5$  К наблюдается резкий скачок восприимчивости, который мы связываем с переходом образца в сверхпроводящее состояние. Ширина переходной области, определенная как 90 % полного изменения восприимчивости, составляет  $\approx 0,2$  К, а в одном из образцов – менее 0,1 К. Критическая температура  $T_c$ , определенная по середине скачка  $\chi(T)$ , оказалась равной  $1,45 \div 1,55$  К для семи образцов, исследованных в работе. В четырех других образцах с составом, близким к  $C_4K$ , заметное изменение  $\chi(T)$  начиналось с  $\approx 5,5$  К и наблюдалось во всем температурном интервале (см. рис. б). После кратковременного отогрева образцов до 300 К

сверхпроводящий переход размывался. При более длительных отогревах переход уменьшался по величине или исчезал полностью. После хранения в жидком азоте в течение года никаких изменений сверхпроводящего перехода синтезированных образцов не наблюдалось.



Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi(T)$ : *a* – образец  $C_6K$ , *б* – образец  $C_4K$

В проведенных экспериментах нам не удалось получить резкий переход в сверхпроводящее состояние в образцах  $C_4K$ . По-видимому, размытие перехода является следствием локальных напряжений и наличия дефектов кристаллического строения в образцах или неоднородности их состава. Последнее в свою очередь может отражать неполный синтез фазы  $C_4K$  в силу неоптимальных условий опыта (температура, давление) или ее недостаточную устойчивость даже при 77 К. Исследование этого вопроса будет продолжено.

Таким образом, в результате проведенных исследований были получены серии образцов ССГ с составом близким к  $C_6K$  и  $C_4K$ , закаленные под нагрузкой в жидкий азот. Во всех синтезированных образцах наблюдался переход в сверхпроводящее состояние, критическая температура которого существенно превышала известное значение для  $C_8K$ , что свидетельствует о сильной зависимости  $T_c$  от концентрации металла в ССГ с калием.

В заключение авторы выражают глубокую признательность Е.П.Вольскому, инициировавшему работы по сверхпроводимости слоистых соединений графита, за постоянное внимание и полезные обсуждения.

#### Литература

1. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Adv. Phys., 1981, 30, 139.
2. Charke R., Uher C. Adv. Phys., 1984, 33, 469.
3. Koike Y., Suematsu H., Hiyuchi K., Tanuma S. Physica, 1980, 99B, 503.
4. Kobayashi M., Tsujikawa I. J. Phys. Soc. Japan, 1981, 50, 3245.
5. Семенов К.Н., Авдеев В.В., Мордкович В.З. ДАН СССР, 1983, 271, 1402.
6. Вольский Е.П., Жариков О.В., Пальниченко А.В., Авдеев В.В., Мордкович В.З., Семенов К.Н. Solid State Comm., 1985, 1986, 57, 421.
7. Fuerst C.D., Fischer J.E., Axe J.D., Hastings J.B., Mc Whan D.B. Phys. Rev. Lett., 1983, 50, 357.