

ЭЛЕКТРОННЫЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СВЕРХПРОВОДНИК С КУБИЧЕСКОЙ СИММЕТРИЕЙ

*В.Е.Волков, А.Д.Васильев, Ю.Г.Ковалев, С.Г.Овчинников, Н.П.Фокина,
В.К.Чернов, К.С.Александров*

*Институт физики Сибирского отделения РАН
660000, Красноярск*

Поступила в редакцию 30 января 1992 г.

После переработки 1 апреля 1992 г.

В системе $Tl-Pb-Sr-Ca-Ba-Cu-O-F$ синтезированы керамические образцы, показывающие сверхпроводимость с $T_c = 117$ К. Согласно РФА, симметрия образцов кубическая с параметром решетки $a = 6,04\text{\AA}$. Проводимость при комнатной температуре n -типа.

Все известные до сих пор ВТСП на основе оксидов меди имели слоистую структуру с выделенными CuO_2 -слоями. В настоящей статье мы сообщаем о синтезе кубических соединений на основе оксидов меди, обладающих сверхпроводимостью с $T_c > 100$ К.

Синтез содержащих таллий оксидов меди производился в два этапа ¹⁻³: на первом – изготавливается предшественник $PbSr_2Ca_2Cu_3O_x$ из нитратов стронция и кальция и оксидов свинца и меди, нагреванием смеси соответствующих количеств компонент при температуре 720°C в течение 4–6 часов. Для лучшей гомогенизации образцов операция перетираания шихты в среде этилового спирта и отжиг ее при тех же условиях повторялся 2–3 раза. На втором этапе в полученную шихту вводились соответствующие количества соединений бария, таллия и фтора. Смеси гомогенизировались и высушивались при температуре 105°C . Синтез образцов осуществлялся путем отжига таблеток при температуре $860-870^\circ\text{C}$ в течение 10–20 минут с последующим закаливанием до комнатной температуры. В результате синтеза получены типичные керамические образцы с плотностью $5,2\text{г/см}^3$.

В результате получены образцы, которым по закладке соответствуют формулы:

- I. $Tl_1Pb_1Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ – исходный контрольный образец
- II. $Tl_1Pb_1Sr_2Ba_1Ca_2Cu_3O_xF_y$
- III. $Tl_1Pb_1Sr_2Ba_{2,5}Ca_2Cu_3O_xF_y$
- IV. $Tl_1Pb_1Sr_2Ba_{7,5}Ca_2Cu_3O_xF_y$
- V. $Tl_1Pb_1Sr_2Ba_{10}Ca_2Cu_3O_xF_y$

На рис.1 показаны участки дифрактограмм образцов I, II, III и IV снятые при $T = 300$ К. Видно, что исходный образец I имеет слоистую структуру типа 2223; для образца II, кроме фазы 2223, появляется новая фаза кубической симметрии. Для образца III видна только кубическая фаза. Характерные для слоистых структур с большим периодом поперек слоев малоугловые отражения для образцов III, IV, V отсутствуют. При увеличении содержания бария (образцы IV, V) на дифрактограммах наблюдается расщепление отражения (200) и сдвиг к меньшим углам отражения (111).

С ростом содержания бария и фтора рентгенограмма все более "очищается" от линий исходного ВТСП типа 2223 и при отношении BaF_2 к исходному ВТСП $3\div 1$ она оказывается близкой к рентгенограмме кубической структуры с $a = 6,04\text{\AA}$ (для BaF_2 $a = 6,20\text{\AA}$) Но ячейку полученного продукта нельзя

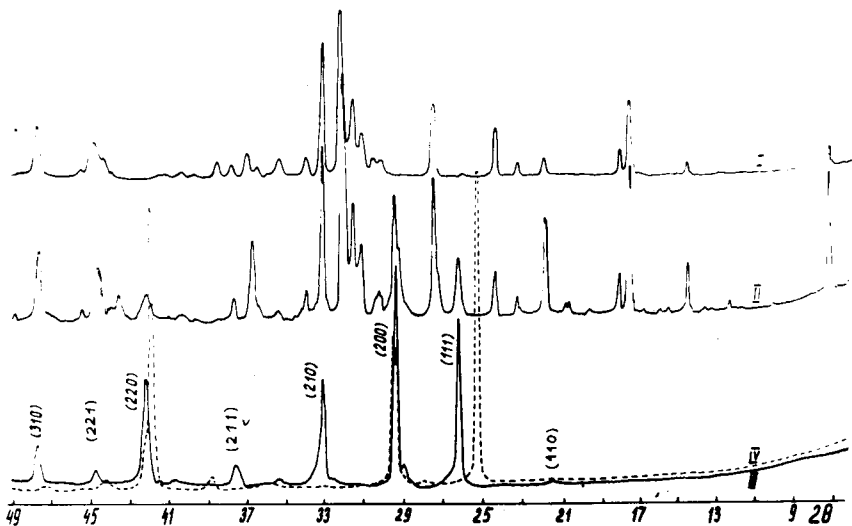
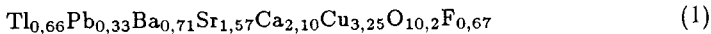


Рис.1. Дифрактограмма порошков образцов I-IV при $T = 300$ К

считать F -центрированной, поскольку достаточно высоки по интенсивности линии (201) (301) и т.п., запрещенные в F -ячейке BaF_2 .

Согласно результатам фазового и химического анализа, выполненного методами флюоресцентного анализа и рентгеновского микроанализа, образец III содержит сверхпроводящую фазу состава



с объемной концентрацией около 70%. Кроме сверхпроводящей фазы, в значительно меньших объемах обнаружены фазы твердых растворов $Ba_{1-x}Sr_xF_2$, $BaPbO_3$, Ca_2CuO_3 . Для проверки того, какая именно фаза отвечает за сверхпроводимость, тот же образец был подвергнут длительному отжигу при высоких температурах, $T = 900^\circ C$, в результате чего сверхпроводящие свойства пропали. Все перечисленные выше фазы, кроме фазы (I), по данным того же анализа, сохранились и увеличили свои объемные доли, а фаза (I) исчезла. Это убедительно доказывает, что сверхпроводящей оказывается именно фаза (I).

Одним из возможных объяснений структуры полученного ВТСП соединения является известная и широко используемая способность структуры флюорита к образованию так называемых "структур вычитания" по Н.В.Белову и нестехиометрических твердых растворов с гетеровалентными катионами, например $Ba_{1-x}La_xF_2$ с $x \approx 0,5$ ⁴. В таких системах образуются вакансии (по фтору) и междузельные атомы, иногда образуются кластеры разного размера.

В то же время при введении одного из катионов законы погасания для F -ячейки обычно сохраняются. В нашей существенно более сложной системе возможны такие варианты внедрения атомов в решетку BaF_2 , которые приводят к отклонениям от этого правила. На рентгенограммах кубических образцов (кривые III, IV рис.1) присутствуют почти все линии (hkl) примитивной кубической ячейки, кроме (100). Соотношения между интенсивностями наблюдаемых линий зависят от деталей технологии получения образца.

На рис.2. показана температурная зависимость удельного сопротивления образца III, измеренного четырехконтактным импульсным методом при

измерительном токе 5 мА. Температуры начала и конца перехода равны: $T_{ci} = 117\text{ K}$, $T_{cf} = 112\text{ K}$. Выше точки перехода следует отметить малую величину $\rho = 6\text{ мОм}\cdot\text{см}$ по сравнению со слоистыми таллийсодержащими сверхпроводящими оксидами меди, где $\rho \sim 10^2 \div 10^3\text{ мОм}\cdot\text{см}$, а также линейную зависимость $\rho(T)$.

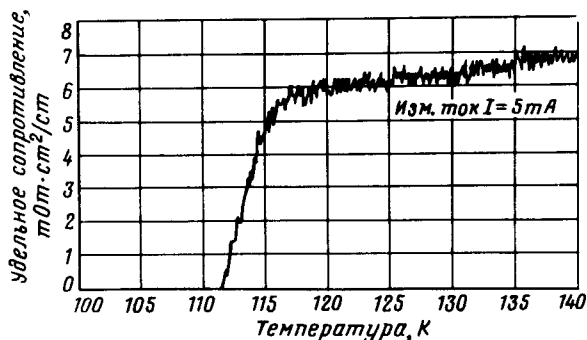


Рис.2.

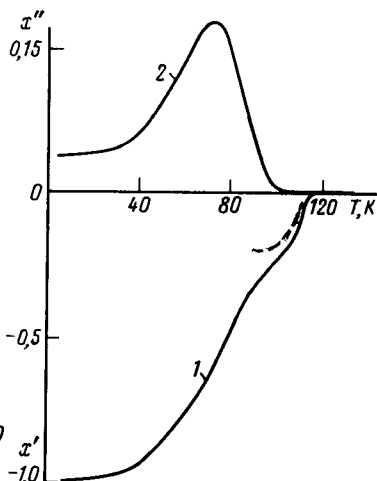


Рис.3.

Рис.2. Температурная зависимость удельного сопротивления образца III
Рис.3. Температурная зависимость действительной (1) и мнимой (2) части магнитной восприимчивости. Пунктиром показан сдвиг кривой $\chi'(T)$ в магнитном поле $8 \cdot 10^4\text{ А/м}$

Измерения термоэдс при комнатной температуре показали электронный тип носителей тока.

Магнитная восприимчивость измерена по индуктивной методике с помощью моста взаимной индукции и фазочувствительного детектирования на частоте 1,5 кГц. Образцы имели форму параллелепипедов с размерами $2 \times 3 \times 10\text{ мм}$. Синусоидальное магнитное поле с амплитудой 15 А/м прикладывалось вдоль наибольшей стороны образца.

Температурные зависимости действительной (χ') и мнимой (χ'') компонент магнитной восприимчивости для образца III приведены на рис.3. Поведение восприимчивости является типичным для керамических ВТСП. При понижении температуры ниже $T_c = 117\text{ K}$ образец переходит в сверхпроводящее состояние, что проявляется в возникновении сигнала диамагнитного отклика, соответствующего внутризеренной сверхпроводимости и сверхпроводимости межзеренных границ. При этом ниже T_c регистрируется пик в χ'' , связанный с магнитными потерями. На рис.3 пунктиром показана зависимость $\chi'(T)$ в поле $8 \cdot 10^4\text{ А/м}$ до 77 К. Наложение постоянного магнитного поля приводит также к сдвигу пика в χ'' в область более низких температур.

Немонотонное поведение $\chi'(T)$ связано не с двумя сверхпроводящими фазами (пик на кривой $\chi''(T)$ один), а с обычной для керамических образцов ситуацией, когда упорядочение внутри зерен и упорядочение межзеренных границ происходит при разных температурах. В магнитном поле упорядочение в межзеренных границах сдвигается в сторону низких температур.

Сравнение величин восприимчивостей порошка свинца в диэлектрической матрице и исследуемой керамики одной и той же массы и объема позволило оценить долю сверхпроводящего материала, что составляет 70% при 5 К.

Химический состав и структура полученных образцов уточняются. Однако уже сейчас можно сделать некоторые предварительные выводы. Во-первых, до сих пор все ВТСП с $T_c > 100$ К имели дырочный тип проводимости, а у электронных сверхпроводников T_c было намного ниже. Полученные нами образцы – первый пример электронных сверхпроводников с $T_c > 100$ К. Во-вторых, в кубической структуре отсутствуют двумерные CuO_2 -плоскости, поэтому многие механизмы ВТСП, использовавшие двумерную топологию, по-видимому, не соответствуют оксидам меди. В то же время локальное Cu-O окружение может сохраниться в кубической решетке. Конечно, окончательные выводы могут быть сделаны только после расшифровки структуры.

-
1. Т.А.Бидман, В.Е.Волков, Л.И.Вершинина и др., Сверхпроводимость Физ., Хим., Техн. **3**, 625 (1990).
 2. В.Е.Волков, Ю.Г.Ковалев, Н.Б.Иванова и др., Тез. докл. III Всесоюзного совещания по высокотемпературной сверхпроводимости, Харьков, 1991, **4**, 108.
 3. В.Е.Волков, Т.А.Бидман, И.Ю.Данилов и др., Авторское свидетельство N1628745 с приоритетом от 03.04.1989.
 4. N.Andersen, K.Klausen, J.Kjenes, J.Schoouman, J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **19**, 2377 (1986).