

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ ПРИ 227 К В СИСТЕМЕ La – Ca – Co – O?

С.К.Толыго, А.Е.Морозовский

В образцах номинального состава $\text{LaCa}_2\text{Co}_3\text{O}_{6+y}$ обнаружен переход в диамагнитное состояние, который связывается с возникновением высокотемпературной сверхпроводимости с $T_c = 227$ К. При более низких температурах соединение переходит в ферромагнитное состояние с температурой Кюри $\Theta = 174$ К. В диамагнитной области ($\Theta < T < T_c$) наблюдается эффект Мейснера и диамагнитное экранирование, подавление диамагнетизма магнитным полем, явления захвата и крипа потока.

За годы прошедшие после открытия высокотемпературной сверхпроводимости Беднорцем и Мюллером ¹, достигнут существенный прогресс как в повышении критической температуры вновь открываемых сверхпроводников ²⁻⁶, так и в понимании основных закономерностей этого явления. Тем не менее, все до сих пор открытые ВТСП в качестве основных химических элементов содержат медь и кислород, а в качестве основного элемента структуры имеют CuO_2 плоскости, с наличием которых и связываются проводимость и возможные механизмы сверхпроводимости. Безмедное сверхпроводящее соединение $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ имеет максимальное T_c около 30 К и занимает промежуточное положение между низко- и высокотемпературными сверхпроводниками. Если роль кислорода в ВТСП соединениях в последнее время начинает проявляться (именно в $2p$ -зоне кислорода возникают в результате легирования дырки, обеспечивающие проводимость), то роль $3d$ -элемента в значительной степени не ясна. В связи с этим актуальным является поиск ВТСП соединений в безмедных металлоксидах.

В недавних работах Хонига с соавторами сообщалось об обнаружении сверхпроводимости с $T_c = 70$ К в монокристаллах La_2NiO_4 и $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$ ⁷. Мы также наблюдали электросопротивления La_2NiO_4 легированного щелочными металлами, которые могли быть истолкованы как появление следов высокотемпературной сверхпроводимости ⁸. Однако, результаты полученные на никелатах не получили к настоящему времени надежного подтверждения в других исследовательских группах ^{9,10} и этот вопрос нуждается в дальнейшем изучении.

В последнее время мы ведем синтез и исследование свойств кобальтсодержащих оксидных соединений. Настоящая статья представляет собой, насколько нам известно, первое сообщение об обнаружении ВТСП в кобальтсодержащих металлоксидах.

Образцы синтезировались по стандартной керамической технологии из смеси оксидов La_2O_3 и Co_3O_4 и карбонатов CaCO_3 , BaCO_3 или SrCO_3 . Для гомогенизации проводилась трехкратно повторяемая процедура спекания при температурах 900 - 1000°C на воздухе, дробления и прессования. После синтеза производилось быстрое охлаждение образцов. Были синтезированы образцы номинальных составов $\text{LaCa}_2\text{Co}_3\text{O}_{6+y}$, $\text{LaSr}_2\text{Co}_3\text{O}_{6+y}$ и $\text{LaBa}_2\text{Co}_3\text{O}_{6+y}$. Основные результаты получены на первом соединении, данные для других носят предварительный характер и будут опубликованы отдельно. Образец $\text{LaCa}_2\text{Co}_3\text{O}_{6+y}$ по предварительным рентгеновским данным представлял собой практически однофазный образец со структурой отличной от структуры 1 - 2 - 3 медьсодержащих ВТСП. Исследовались температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{LaCa}_2\text{Co}_3\text{O}_{6+y}$ в различных магнитных полях относительным методом Фарадея. В качестве эталонов использовались монокристаллы Ge и KCl, ошибка в определении абсолютного значения восприимчивости не превышала 5%, относительная ошибка для малых полей указана на рисунках, в остальных случаях она меньше размера экспериментальных точек. Во всех случаях восприимчивость определялась как $\chi = M/H$, где M - магнитный момент, H - магнитное поле.

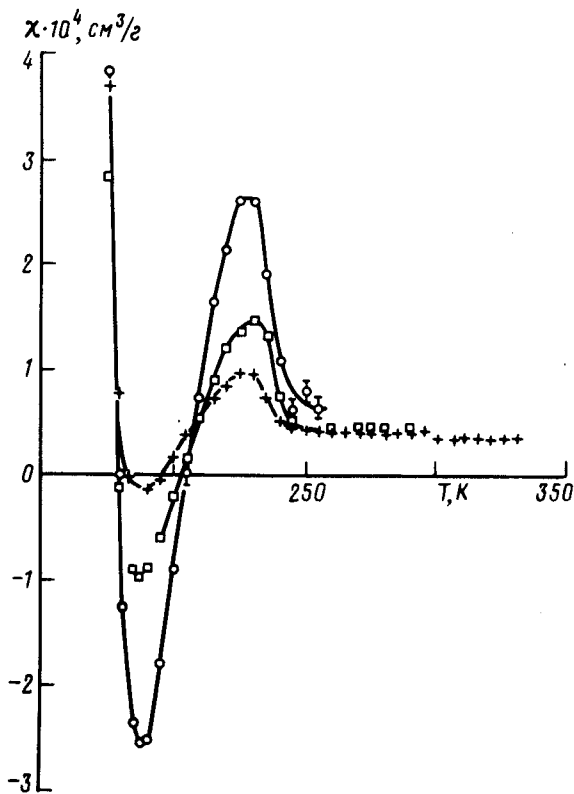


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{LaCa}_2\text{Co}_3\text{O}_{6+y}$ в различных магнитных полях: $\circ - H = 0,1 \text{ кЭ}$, $\square - H = 0,21 \text{ кЭ}$, $+ - H = 0,39 \text{ кЭ}$. Экспериментальные точки соединены для удобства восприятия

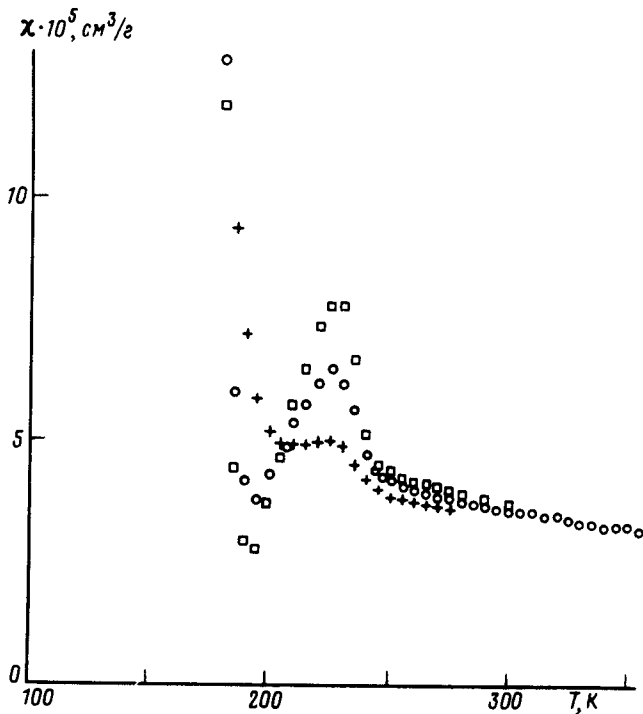


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{LaCa}_2\text{Co}_3\text{O}_{6+y}$ в больших полях: $\square - H = 0,76 \text{ кЭ}$, $\circ - H = 1,15 \text{ кЭ}$, $+ - H = 3,83$

Экспериментальные результаты представлены на рис. 1 и рис. 2. В слабых магнитных полях восприимчивость почти не зависит от температуры в области высоких T . Ниже примерно 240 К наблюдается резкое возрастание χ , связанное с развитием ферромагнитных флуктуаций. Однако, ниже 227 К наблюдается постепенное уменьшение магнитной восприимчивости и переход в диамагнитное состояние. Эффект увеличивается при уменьшении измерительного магнитного поля. Для самых малых полей величина диамагнетизма и характер температурной зависимости практически не зависит от способа охлаждения образца (с полем или без поля). Максимальная наблюдаемая нами величина диамагнитной восприимчивости (около $3 \cdot 10^{-4}$ см³/г) слишком велика для любого возможного перехода в состояние с ланжевенковским диамагнетизмом. Поэтому, на наш взгляд единственное объяснение этому переходу - возникновение высокотемпературной сверхпроводимости с $T_c = 227$ К.

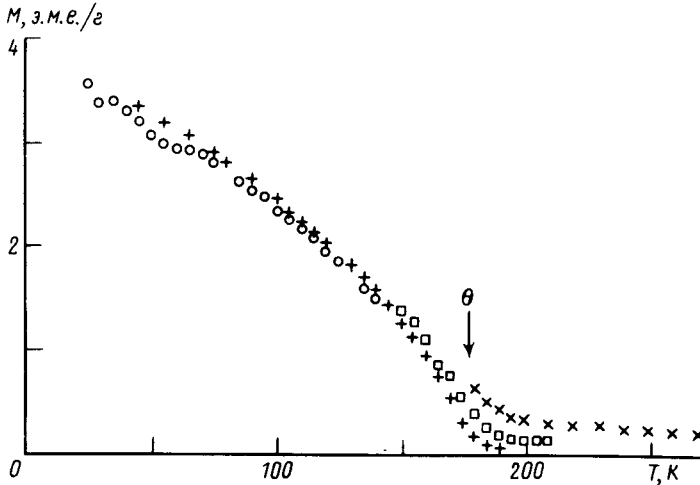


Рис. 3. Температурные зависимости магнитного момента образца $\text{LaCa}_2\text{Co}_3\text{O}_{6+y}$ в области магнитного упорядочения: \circ - $H = 0,76$ кЭ, $+$ - $H = 1,15$ кЭ, \square - $H = 2,68$ кЭ, \times - $H = 5,68$ кЭ

При понижении температуры наблюдается постепенное уменьшение диамагнетизма и резкий переход в магнитоупорядоченное состояние. На рис. 3 показана температурная зависимость магнитного момента M при различных значениях магнитного поля. Она имеет вид типичный для состояния с ферромагнитным моментом. Оценка величины ферромагнитного момента из $M(T)$ при $T \rightarrow 0$ дает $\mu_f = 0,16\mu_B$ на атом Co. Малая, относительно, величина магнитного момента позволяет предположить либо зонный характер ферромагнетизма, либо существование сложной (многоподрешеточной) магнитной структуры.

Важно отметить, что в диамагнитной области наблюдаются все характерные черты, присущие образцам с небольшим количеством сверхпроводящих областей слабо связанных друг с другом. А именно, наблюдается как эффект Мейсснера, так и диамагнитное экранирование, нелинейная зависимость диамагнитного момента от приложенного поля, магнитный гистерезис и крип потока. Оценка количества сверхпроводящей фазы дает несколько процентов, однако реально ее может быть и больше, поскольку измеряемая восприимчивость есть результат суперпозиции возрастающего с понижением температуры диамагнитного вклада с еще более резко нарастающим парамагнитным.

В настоящее время нельзя однозначно ответить на вопрос ответственна ли за сверхпроводимость та же фаза, которая при более низких температурах становится магнитоупорядоченной или это две разные фазы. Аналогии с медьсо-

держащими ВТСП скорее указывают на то, что сверхпроводимость и магнетизм имеют место в разных фазах, которые могут просто отличаться содержанием кислорода. Нельзя исключить также того, что при оптимальной кислородной стехиометрии T_c $\text{LaCa}_2\text{Co}_3\text{O}_{6+y}$ может оказаться еще выше. Такого рода исследования в настоящее время выполняются.

Как видно из рис.2 в больших полях переход в диамагнитное состояние исчезает. Однако, это не связано с полным подавлением сверхпроводимости, так как в районе 200 - 225 К попрежнему сохраняется особенность в виде излома на зависимости $\chi(T)$. Просто все усиливающийся с ростом поля ферромагнитный вклад (см. рис. 3) "накрывает" сверхпроводящую область. Из температурного сдвига особенности в $\chi(T)$ с ростом поля можно грубо оценить $(dH_{c2}/dT)_{T_c}$ величиной порядка 1 кЭ/К.

Все перечисленные в настоящей статье эффекты хорошо воспроизводятся, образцы выдерживают многократные термоциклирования без каких-либо изменений свойств.

Авторы благодарят И.Г.Михайлова и А.Ю.Храмова за техническую помощь.

Литература

1. *Bednorz J.G., Muller K.A.* Z. Phys. Condensed Matter, 1986, 6, 189.
2. *Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J. et al.* Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 908.
3. *Michel C., Hervieu M., Borel M.M. et al.* Z. Phys. B. Condensed Matter, 1988, 68, 421.
4. *Mattheiss L.F., Gyorgy E.M., Johnson Jr. D.W.* Phys. Rev. B, 1988, 37, 3745.
5. *Maeda H., Tanaka Y., Fukutomi M., Asano T.* Jpn. J. Appl. Phys. Lett., 1988, 27, L209.
6. *Sheng Z.Z., Hermann A.M.* Nature, 1988, 332, 55.
7. *Kakol Z., Spalek J., Honig J.M.* J. of Sol. St. Chem., 1989, 79, 288.
8. *Михайлов И.Г., Морозовский А.Е., Пан В.М. и др.* II Всесоюзная конференция по высокотемпературной сверхпроводимости, Киев, 1989, 270.
9. *Jorgensen J.D., Dabrowski B., Shiyon Pei et al.* Phys. Rev. B. 1989, 40, 2187.
10. *Takeda Y., Kanno R., Sakano M. et al.* Mat. Res. Bull., 1990, 25, 293.