

УДК 543.42

НОВОЕ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЕ СОЕДИНЕНИЕ В СИСТЕМЕ Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O

А.С. КУЗАНЯН

Институт физических исследований НАН Армении

(Поступила в редакцию 5 декабря 1995г.)

В полученных методом твердофазного синтеза образцах состава $Cu_{1-x}Bi_xPb_ySr_zCaCu_2O_z$ обнаружена сверхпроводящая фаза с критической температурой $T_c \sim 85K$. Сверхпроводимость наблюдалась в образцах, подвергнутых быстрому охлаждению от температуры синтеза. Предполагается, что сверхпроводимость обусловлена соединением $(Bi,Pb)Sr_2CaCu_2O_z$.

Для выяснения природы и механизма высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП), а также для конкретных применений несомненный интерес представляет поиск новых ВТСП соединений. Накопленные с момента обнаружения ВТСП экспериментальные данные позволяют обобщить, в частности, их структурные особенности. Так, в [1] предложена обобщенная формула для описания базовых структур всех купратных ВТСП. Наряду с этим исследования последних лет показали плодотворность поиска новых сверхпроводников среди структур типа '1212'. К этому структурному типу относятся хорошо известные составы: $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}(CuBa_2YCu_2O_{7-\delta})$, $TlBa_2CaCu_2O_7$, $HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$, $CuBa_2CaCu_2O_7$, $(Pb,Cu)(Ba,Sr)_2(Y,Ca)Cu_2O_7$, $(Pb,Sr)Sr_2(Y,Ca)Cu_2O_{7-\delta}$ и др. Недавно сверхпроводимость обнаружена в образцах $(Pb_{0.5}Sr_{0.2}Cu_{0.3})Sr_2(Ca_{0.6}Sr_{0.4})Cu_2O_z$, синтезированных под высоким давлением [2] и полученных из расплава $Bi_{0.4}Pb_{0.35}Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2.05}O_z$ [3]. Последние работы перекликаются с нашими исследованиями, целью которых является поиск новых ВТСП структурного типа '1212'.

Нами синтезированы при различных температурно-временных условиях и исследованы составы, общую химическую формулу которых можно представить как $(Cu,Bi,Pb,Hf)Sr_2CaCu_2O_z$. Образцы синтезировались

методом твердофазной реакции с использованием оксидов и карбонатов чистотой не хуже ЧДА в две стадии. Первая стадия включала термообработку при 800°C в течение 10ч на воздухе гомогенизированных исходных навесок в виде порошка. Далее термообработке подвергались таблетированные образцы ($\varnothing 7 \times 2$ мм). Время синтеза составляло 10-30ч, температура варьировалась в пределах 800-875°C. Понижение температуры от температуры синтеза осуществлялось тремя способами: (А) - инерционное охлаждение в отключенной печи, (В) - охлаждение до 400°C со скоростью 0.5°/мин, (С) - закалка (скорость охлаждения 40°/сек). Вторая стадия синтеза также осуществлялась на воздухе. Синтез образцов проводился в печи "Nabertherm" N5/C16, позволяющей поддерживать температуру синтеза с точностью $\pm 1^\circ$. В качестве подложек для таблеток использовалась керамика Al_2O_3 .

Характеристики синтезированных образцов исследовались следующими методами. Рентгеновский анализ проводился на дифрактометре "Дрон-4" с использованием CuK_α -излучения. Температурная зависимость электросопротивления $R(T)$ определялась четырехточечным методом на постоянном токе 10мА. Сверхпроводящий переход регистрировался также методом выталкивания радиочастотного поля из объема сверхпроводника с использованием генератора на туннельном диоде, работающем на частоте $F=1.5$ МГц при азотной температуре со стабильностью не хуже ± 0.2 Гц [4]. Зависимости $\Delta F(T)$ и $R(T)$ исследовались в температурном интервале 70-300К.

Таблица 1. Характеристики исследованных образцов

N	Исходный состав	$T_{сн}, K$		
		А	В	С
1	$Cu_{0.8}Bi_{0.1}Pb_{0.1}Sr_2CaCu_2O_x$	-	-	-
2	$Cu_{0.6}Bi_{0.2}Pb_{0.2}Sr_2CaCu_2O_x$	-	-	-
3	$Cu_{0.4}Bi_{0.3}Pb_{0.3}Sr_2CaCu_2O_x$	-	-	-
4	$Cu_{0.3}Bi_{0.35}Pb_{0.35}Sr_2CaCu_2O_x$	-	-	82
5	$Cu_{0.2}Bi_{0.4}Pb_{0.4}Sr_2CaCu_2O_x$	-	-	87
6	$Cu_{0.2}Bi_{0.35}Pb_{0.45}Sr_2CaCu_2O_x$	-	-	80
7	$Cu_{0.2}Bi_{0.45}Pb_{0.35}Sr_2CaCu_2O_x$	-	-	85
8	$Cu_{0.1}Bi_{0.45}Pb_{0.45}Sr_2CaCu_2O_x$	-	-	89
9	$Bi_{0.5}Pb_{0.5}Sr_2CaCu_2O_x$	-	-	84
10	$Cu_{0.8}Bi_{0.1}Hf_{0.1}Sr_2CaCu_2O_x$	160?		
11	$Cu_{0.8}Hf_{0.1}Pb_{0.1}Sr_2CaCu_2O_x$	160?		
12	$Cu_{0.8}Hf_{0.2}Sr_2CaCu_2O_x$	160?		

В таблице 1 приведены исходные составы, условия охлаждения и температура начала сверхпроводящего перехода ($T_{сн}$) образцов, синтезированных при 850°C в течение 30ч. $T_{сн}$ определялась как температура отклонения зависимости $\Delta F(T)$ от линейности (рис.1). Как видно из таблицы, составы N4-9 при закалочном режиме охлаждения демонстрируют сверхпроводимость с $T_{сн} \sim 85\text{K}$. Нам кажется, что сверхпроводимость в образцах (номинального состава 4-9) обусловлена соединением $(\text{Bi,Pb})\text{-}1212$, но окончательное утверждение можно будет сделать после дополнительных исследований. Переходы в сверхпроводящее состояние наблюдаются и на зависимости $R(T)$. Рентгеновский анализ свидетельствует о многофазности образцов. На первый взгляд, напрашивается вывод о формировании в образцах известных сверхпроводящих фаз с аналогичными температурами перехода, в частности, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. Однако на рентгенограммах отсутствуют характерные для них рефлексы. О том, что получено новое соединение, свидетельствует и необычная зависимость проявления сверхпроводимости от условий охлаждения. Соединение Bi-2212 сверхпроводит как при медленном охлаждении, так и при закалочном режиме [5]. Известно, что сверхпроводники 123 при закалочном режиме охлаждения теряют кислород и сверхпроводящие свойства [6]. В данном случае наблюдается противоположная картина. При быстром охлаждении, по-видимому, в структуре образуются кислородные вакансии, что в свою очередь приводит к возникновению сверхпроводимости. Можно ожидать возрастания T_c при оптимизации концентрации кислорода в исследуемых соединениях. На рис.1 приведены зависимости $\Delta F(T)$ образцов состава N5 при различных режимах термообработки. Образцы составов N4, 6-9 имеют аналогичный вид зависимости $\Delta F(T)$ при соответствующих условиях. Как видно из рисунка, оптимальной температурой второй стадии синтеза является 850°C . При более низких температурах мала скорость твердофазных реакций. При более высоких температурах происходит плавление образцов.

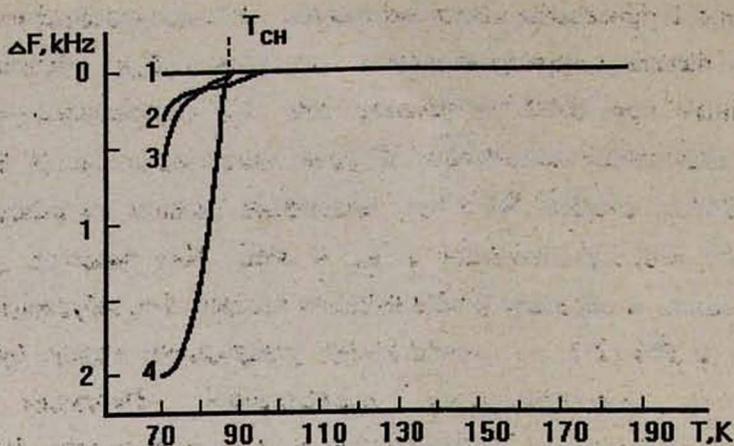


Рис.1. Зависимость $\Delta F(T)$ образцов состава $\text{Cu}_{0.2}\text{Bi}_{0.4}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{22}$, синтезированных в течение 25ч при температурах: 1 - 800, 825, 850°C (A); 2 - 800°C(C); 3 - 825°C(C); 4 - 850°C(C).

Отсутствие необходимости насыщения кислородом с целью повышения критических параметров выгодно отличает обнаруженное соединение от сверхпроводников типа '123'. Данный факт значительно упрощает технологию получения монокристаллов, пленок и кабеля, необходимых для применений в технике. Немаловажным фактором является и отсутствие в составе дорогостоящих редкоземельных элементов.

В заключение отметим, что на зависимости $\Delta F(T)$ образцов составов N10-12 (см. табл.1) наблюдаются слабые диамагнитные аномалии при 160К. Эти особенности устойчивы к термоциклированию в отличие от обнаруженных ранее при более высоких температурах в Bi-содержащих соединениях [7].

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность С.С. Терзяну за проведение рентгеновских исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. V.C. Parkard, R.L.Snyder. Applied Superconductivity, 3, 73 (1975).
2. T.Tamya, S.Adachi, X.-J.Wu, C.-Q.Jin, T.Tatsuki, H.Yamauchi. High T_c Update, 9, 11 (1995), Physica C (in print).
3. A. Bauer, P.Zoller, J.Glaser, A.Ehmann, W.Wischert, S.Kemmler-Sack. High T_c Update, 9, 12 (1995). (Submitted Physica C).

4. С.Г.Геворгян. Материалы I Всесоюзного совещания по диагностике ВТСП. Черноголовка, 1989, с.131.
5. G.Triscione, J.-Y.Genoud, T.Graf, A.Jonod, J.Muller. Physica C, 176, 247 (1991).
6. П.Б.Абрамян, А.М.Гулян, А.М.Кузаян, А.Г.Петросян. Письма в ЖЭТФ, 46, 219 (1987).
7. A.S.Kuzanyan, T.M.Paronyan. Sov. J. Low Temp. Phys., 17, 561 (1991).

ՆՈՐ ԳԵՐՀԱՂՈՐԴԻՉ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆ
Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ

Ա.Ս. ԿՈՒԶԱՆՅԱՆ

Պինդֆազային սինթեզման մեթոդով ստացված $Cu_{1-x}Bi_xPb_ySr_2CaCu_2O_z$ բաղադրությամբ մուշներում հայտնաբերվել է գերհաղորդիչ ֆազ՝ $T_c \sim 85K$ կրիտիկական ջերմաստիճանով: Գերհաղորդականությունը դիտվել է սինթեզի ջերմաստիճանից արագ սառեցված մուշներում: Ենթադրվում է, որ գերհաղորդականությունը պայմանավորված է $(Bi,Pb)Sr_2CaCu_2O_2$ միացության առաջացմամբ:

A NEW SUPERCONDUCTING
COMPOUND IN THE Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O
SYSTEM

A.S.KUZANYAN

In samples with the $Cu_{1-x}Bi_xPb_ySr_2CaCu_2O_z$ composition obtained by solid state synthesis method a superconducting phase with a critical temperature $T_c \sim 85K$ is discovered. Superconductivity is observed in the samples rapidly cooled down from synthesis temperatures. It is supposed that superconductivity is caused by the presence of the $(Bi,Pb)Sr_2CaCu_2O_2$ compound.