

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ФАЗЫ С ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

Н.Е.Алексеевский, Г.М.Кузьмичева, Е.П.Хлыбов,
А.В.Митин, В.И.Нижанковский

Получены данные, указывающие на наличие нескольких сверхпроводящих фаз в многокомпонентных металлооксидных системах с висмутом. Рассмотрен генезис и обсуждена возможность систематизации сверхпроводящих фаз с перовскитоподобной структурой.

С момента открытия Мюллером и Беднорцем ¹ сверхпроводимости в системе La–Ba–Cu–O резко возросла интенсивность поиска новых сверхпроводников среди металлооксидных систем. Так, например, в системах с иттрием и со всеми редкими землями (кроме прометия) получены сверхпроводники состава $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (фаза 1–2–3), критическая температура T_c которых достигает $95 \div 100 \text{ K}$ ^{2, 3}. Наряду с этим в отдельных публикациях приводились сведения о возможной сверхпроводимости при значительно более высоких температурах. Как правило, свойства таких "сверхпроводников" были нестабильными и характеризовались отсутствием воспроизводимости.

В настоящей работе на основе данных, полученных при исследовании фазового состава, температурных зависимостей магнитной восприимчивости $\tilde{\chi}(T)$ и электросопротивления $\rho(T)$ многокомпонентных металлооксидных систем, рассмотрен генезис сверхпроводящих фаз с перовскитоподобной структурой и обсуждена возможность их систематизации.

Изучение образцов системы R–Ba–Cu–O (R – редкоземельный элемент или иттрий) показало, что кристаллическая структура образующихся фаз определяется не только шихтовым составом, но и сильно зависит от условий получения. Так, например, в случае системы Ce–Ba–Cu–O наиболее легко образуется фаза со структурой кубического перовскита с параметром элементарной ячейки $a = 4,37 \text{ \AA}$ (схематически эта структура изображена на рис. 1а). При отжиге такого образца в восстановительной атмосфере образуется тетрагональная фаза с параметрами $a = 3,878$ и $c = 11,63 \text{ \AA}$, которую, по-видимому, можно отнести к структурному типу $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14-x}$ ⁴ (рис. 1б'). Длительная термообработка образца приводит к дополнительному упорядочению Ce и Ba, и в нем появляется сверхпроводящая орторомбическая фаза 1–2–3 (рис. 1б'') с параметрами $a = 3,89$; $b = 3,92$; $c = 11,73 \text{ \AA}$ и $T_c = 86 \text{ K}$ ³.

Образцы состава $(\text{R}, \text{Ba})_2\text{CuO}_{4-x}$ кристаллизуются в структурном типе K_2NiF_4 с параметрами ячейки $a = 3,7 \div 3,8$; $c = 13,3 - 13,6 \text{ \AA}$. Причем, в зависимости от типа упорядочения ионов R и Ba по кристаллографическим позициям, могут реализоваться две фазы: с объемноцентрированной (рис. 1в') или примитивной (рис. 1в'') ячейками. Тип упорядочения зависит как от состава, так и от условий синтеза и может изменяться при тех или иных воздействиях на образец (например, при понижении температуры), которые приводят к структурному фазовому переходу.

На кривых $\tilde{\chi}(T)$ двухфазных образцов со структурами 1–2–3 и K_2NiF_4 имеются два излома, обусловленные переходами этих фаз в сверхпроводящее состояние при $T_c \approx 90 \text{ K}$ и при $T_c \approx 40 \text{ K}$, соответственно ³. В основе рассмотренных фаз, как легко заметить, лежит мотив кубического перовскита.

В последнее время интенсивно исследуется система Bi–Ca–Sr–Cu–O и имеются сведения, что в этой системе могут быть получены сверхпроводники с $T_c = 110 - 120 \text{ K}$ ⁵. Проведенные нами исследования систем Bi–Ca–Sr–Cu–O, Bi–Ba–Sr–Cu–O, Bi–Sb–Ca–Sr–Cu–O, Bi–Pb–Cu–O, Bi–Pb–Ca–Sr–Cu–O, R–Bi–Ca–Sr–Cu–O, R–Al–Bi–Ca–Sr–Cu–O показали, что в них образуются как фазы со структурой кубического перовскита (например, в сис-

теме $\text{Bi}-\text{Ba}-\text{Sr}-\text{Cu}-\text{O}$, $a = 4,28 \text{ \AA}$), так и фазы, которые также можно рассматривать как производные от кубического перовскита. В системе $\text{Bi}-\text{Ca}-\text{Sr}-\text{Cu}-\text{O}$ наиболее однофазные образцы с максимальным содержанием сверхпроводящей фракции ($T_c = 90 - 100 \text{ K}$) получаются из шихтового состава $\text{Bi}_2(\text{Ca}, \text{Sr})_6\text{Cu}_4\text{O}_{13+x}$. Из рентгеновских данных следует, что такие образцы характеризуются либо объемноцентрированной, либо примитивной ячейками с параметрами a и c близкими к тем, которые приводятся для фазы 4-6-4 состава $\text{Bi}_4(\text{Ca}, \text{Sr})_6\text{Cu}_4\text{O}_{16+x}$ ($a = 3,816$ и $c = 30,5 \text{ \AA}$) и которой приписывается начало сверхпроводящего перехода при $110 - 120 \text{ K}$ ⁵. Два вероятных типа упорядочения ионов Ca и Sr в этих фазах приведены на рис. 1 ϵ' и $1 \epsilon''$. Кроме того выделены фазы со следующими характерными наборами параметров ячейки:

- 1) $a = 3,831$; $b = 3,878$; $c = 11,63 \text{ \AA}$.
- 2) $a \approx b = 4,18 \div 4,28$; $c = 13,60 - 13,70 \text{ \AA}$.
- 3) $a \approx b = 3,80 - 4,11$; $c = 24,10 - 24,66 \text{ \AA}$.

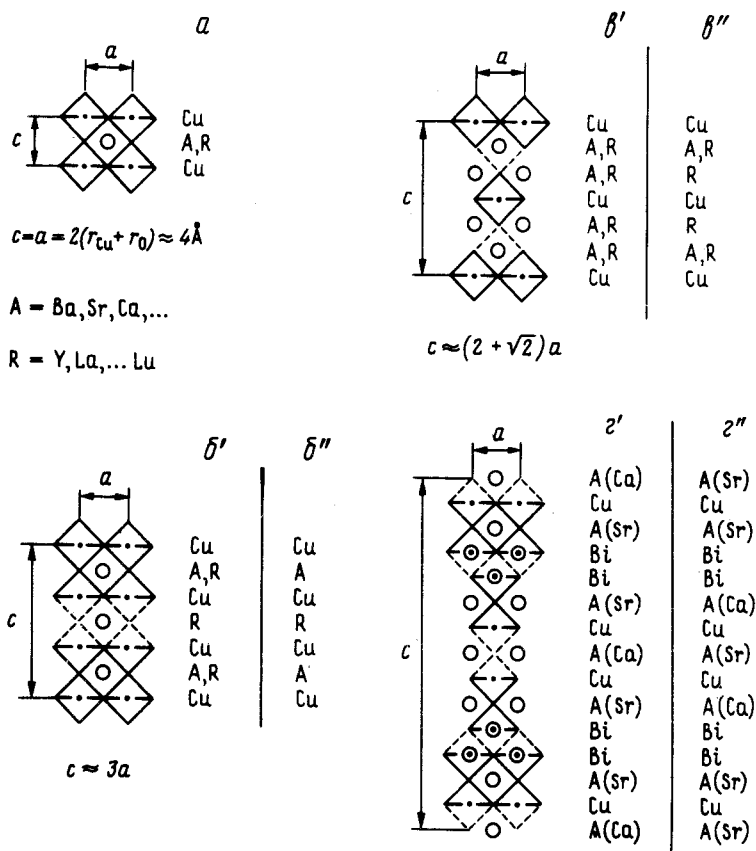


Рис. 1. Генезис сверхпроводящих фаз с перовскитоподобной структурой

В первом случае дифрактограмма образца системы $\text{Bi}-\text{Ca}-\text{Sr}-\text{Cu}-\text{O}$ имеет такой же вид, как и для фазы 1-2-3 системы $\text{R}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ (рис. 1 β''), а на кривой $\tilde{\chi}(T)$ имеется только один излом, соответствующий $T_c \approx 90 \text{ K}$ (рис. 2, кривая b). У некоторых образцов на кривых $\tilde{\chi}(T)$ наблюдаются два излома вблизи 50 и 90 K (рис. 2, кривая a). Два излома наблюдаются и на температурных зависимостях электросопротивления (рис. 2, кривая c). Можно предположить, что в системах с висмутом кроме описанной в⁵ фазы 4-6-4 с $T_c = 110 - 120 \text{ K}$ существуют еще как минимум две сверхпроводящие фазы с $T_c = 30 \div 50 \text{ K}$ и $T_c = 60 \div 100 \text{ K}$. Эти фазы также являются производными от структуры кубического

перовскита и, по-видимому, как и в случае фаз 1–2–3 могут испытывать переход от тетрагональной к ромбической сингонии, а величина T_c будет зависеть от степени ромбического искажения $b - a$ ³.

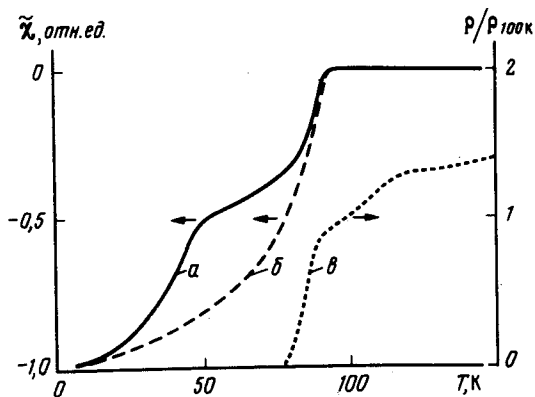


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\tilde{\chi}$, измеренной в переменном поле (кривая а и б), и электросопротивления ρ (пунктир) для трех образцов системы Bi–Ca–Sr–Cu–O

Выделение и систематизация перовскитоподобных фаз с учетом особенностей их структуры является одним из направлений в понимании механизма сверхпроводимости в этих системах. Из рассмотренного выше генезиса структур следует, что усложнение элементарной ячейки сверхпроводящих фаз приводит к своеобразной "полимеризации" исходного кубического перовскита подобно тому, как это ранее отмечалось у сверхпроводящих халькогенидов молибдена⁷. Кроме того, такая полимеризация в ряде случаев сопровождается возникновением дополнительного порядка в расположении ионов А и R. В подобных структурах интенсивность низкочастотных мод с увеличением параметра c может возрастать, что в принципе должно приводить к повышению T_c . Однако в этом случае следует ожидать и понижения стабильности решетки. Не исключено, что сообщения о сверхпроводимости с $T_c > 150$ К относятся к такого рода нестабильным фазам, и именно с этим обстоятельством могут быть связаны плохая воспроизводимость и деградация их свойств со временем.

Литература

1. Bednorz J.G., Muller K.A. Z. Phys., 1986, B64, 189.
2. Wu M.K., Ashburn J.R. et al. Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 908.
3. Алексеевский Н.Е., Хлыбов Е. П. и др. ЖЭТФ, 1988, 94, 281.
4. Dawid W., Harrison W. et al. Nature, 1987, 328, 328.
5. Tarascon J.M., Page Y. Le et al. Phys. Rev., 1988, B37, in press.
6. Torrance J.B., Tokura Y. et al. Phys. Rev. Lett., 1988, 60, 542.
7. Potel M., Chevrel R., Sergent M. Acta Crystallogr., 1980, B56, 1319.

Институт физических проблем
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
8 апреля 1988 г.
После переработки
2 июня 1988 г.