

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ В Тl—Ba—Ca—Cu—O-КЕРАМИКЕ

Б.Б.Бойко, А.И.Акимов, В.И.Гатальская, С.Е.Демьянов,  
А.Л.Карпей, Л.А.Курочкин, Ю.Н.Леонович, А.К.Летко,  
М.Н.Мурая, М.Л.Петровский, А.Н.Плевако,  
Л.П.Получанкина, Т.В.Полякова, З.А.Романенко,  
Е.К.Стрибук, И.М.Старченко

Получены стабильные и воспроизводимые результаты исследования ВТСП керамики  $Tl_{1,4}BaCaCu_{1,5}O_y$ , синтезированной в различных условиях. Наиболее высокая критическая температура, достигнутая нами в этой системе  $T_K^0 = 125,3$  К.

После пионерской работы <sup>1</sup>, открывшей новый, не содержащий РЗЭ класс ВТСП с  $T_K \approx 22$  К для керамики  $Sr_2Bi_2Cu_2O_7$ , интенсивный поиск новых сверхпроводников продолжается. В работах <sup>2-5</sup> исследованы таллиевые керамики  $Tl-Ba-Cu-O$  и  $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ , полученные, за исключением <sup>5</sup>, на основе реакций расплав—твердая фаза с отжигом в кислородной среде. Для многофазной керамики  $Tl-Ba-Cu-O$  сверхпроводящий переход характеризуется значениями  $T_K^H$  и  $T_K^0$  90 К и 81 К. Две сверхпроводящие фазы  $Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3$  (2223) и  $Tl_2CaBa_2Cu_2O_7$  (2122) с  $T_K^H \approx 120$  К и  $T_K^0 \approx 100$  К были выделены в <sup>3</sup>. Авторы <sup>4</sup> подтвердили наличие фазы (2122) с  $T_K^0 \approx 100$  К. Состояние "нулевого" сопротивления при  $T_K^0 = 120$  К для однофазной сверхпроводящей керамики  $TlBaCaCu_2O_y$ , тетрагональной структуры с  $a = b = 3,841$  Å и  $c = 19,77$  Å.

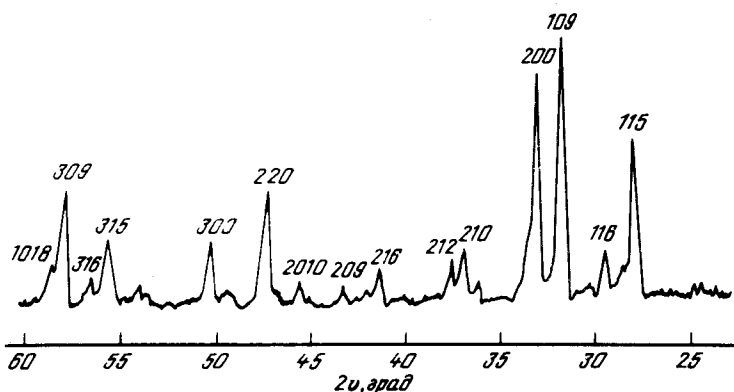


Рис. 1

Нами была получена таллиевая ВТСП-керамика обжигом предварительно спрессованной смеси порошков  $Tl_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CaCO_3$  и  $CuO^6$ , взятых в стехиометрическом соотношении согласно формуле  $Tl_{1,4}BaCaCu_{1,5}O_y$ . Часть образцов получена обжигом при температурах  $T_{сп} = (810 \div 870)^\circ C$  в течение  $1 \div 10$  ч, другая часть двукратным обжигом: после синтеза образцы размальшивались, прессовались в таблетки и вновь спекались.

Рентгенографический анализ синтезированных образцов проводился в монохроматизированном  $Cu K_\alpha$ -излучении. На рис. 1 приведен типичный спектр сверхпроводящей таллиевой керамики. Он был идентифицирован в предположении псевдотетрагональной элементарной ячейки с  $a = 5,43 \pm 0,01$  Å,  $c = 29,6 \pm 0,1$  Å, что согласуется с данными <sup>3</sup>. Кроме того, при определенных условиях синтеза образовывалась еще одна сверхпроводящая фаза с  $a = 5,41 \pm 0,01$  Å,  $b = 5,43 \pm 0,01$  Å и  $c = 31,7 \pm 0,1$  Å. Объемный характер сверхпроводимости таллиевой керамики был определен индуктивным способом путем помещения образцов в магнитное поле катушки  $\sim 30$  Э. На рис. 2а сравниваются результаты наблюдения

эффекта Мейсснера для образцов, синтезированных по одностадийной технологии. Слабый, но ясно различимый сигнал Мейсснера обнаруживается уже при 126,5 К (образец № 1) и ~ 125,5 К (№ 2). Если у первого образца выполаживание происходит уже при 119,5 К, то у последнего в области ~ 112 К обнаруживается еще одна сверхпроводящая фаза. Образцы № 4 и № 3 довольно близки по своим индуктивным характеристикам, зарождение сверхпроводящей фазы у них начинается при ~ 123 К. Образец № 5 обладает более широким сверхпроводящим переходом по сравнению с другими образцами, начало сверхпроводящего перехода приходится на ~ 114 К. Наибольший объем сверхпроводящей фазы  $V_{\Phi}$  обнаруживается у № 1 и № 2, синтезированных при 870°С – 20 мин; 860°С – 5 ч и 860°С – 5 ч соответственно. Величина  $V_{\Phi}$  для трех других образцов вдвое меньше  $V_{\Phi}$  для № 1 и № 2.

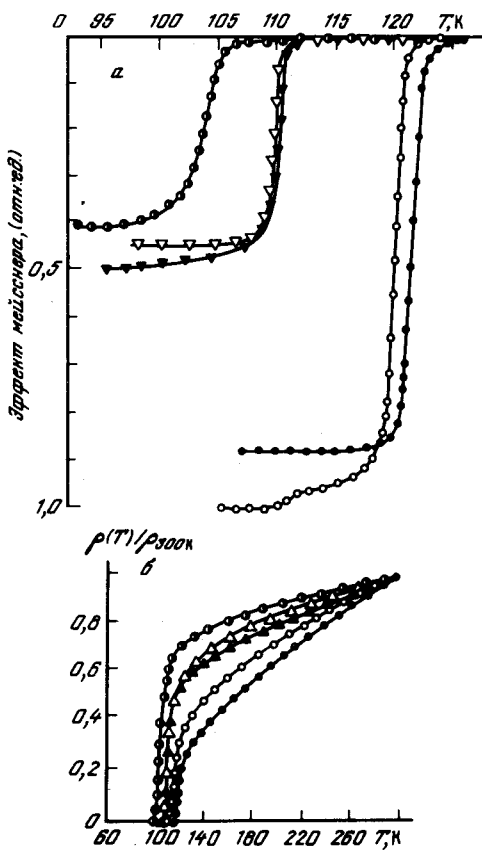


Рис. 2

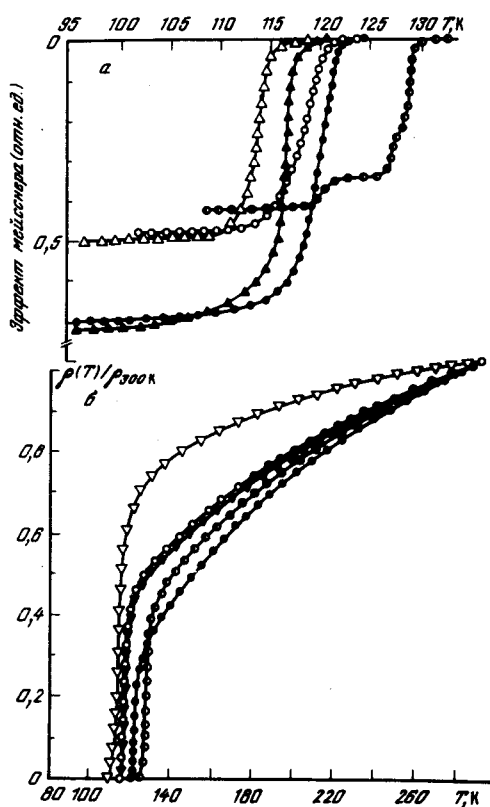


Рис. 3

Рис. 2. Температурные зависимости сигнала Мейсснера (а) и сопротивления (б) полученных одностадийным способом образцов  $Ti_{1,4}BaCaCu_{1,5}O_y$ : ● – № 1; ○ – № 2; ▲ – № 3; △ – № 4; ● – № 5

Рис. 3. Температурные зависимости сигнала Мейсснера (а) и сопротивления (б) полученных двухстадийным способом образцов  $Ti_{1,4}BaCaCu_{1,5}O_y$ : ● – № 6; ● – № 7; ○ – № 8; ▲ – № 9; △ – № 10

Из резистивных характеристик одностадийных таллиевых образцов (рис. 2 б) следует, что наиболее высокие температуры перехода  $T_K^0 = 117$  К (№ 1) и 112,6 К (№ 2). Наименьшее значение  $T_K^0 = 99$  К у № 5. Сопротивление этих образцов при 300 К составляет  $5 \div \div 1,2$  МОм · см, что сравнимо с величиной  $\rho_{300K}$  для образцов  $YBa_2Cu_3O_y$  обычного качества и свидетельствует о присутствии примесных фаз в большинстве исследованных образцов. Следует отметить также, что линейность зависимости  $\rho(T)$  при высоких температурах

нарушается практически для всех образцов. Анализ полученных данных свидетельствует о том, что синтез образцов при  $T_{\text{сп}} = 860 - 870^\circ\text{C}$  в течение 5 ч обеспечивает высокие значения  $T_{\text{к}}^0$  и  $V_{\text{ф}}$ . Выдержка при  $T_{\text{сп}} = 850^\circ\text{C}$  в течение 10 ч или 1 ч приводит к более низким значениям и  $T_{\text{к}}^0$  и  $V_{\text{ф}}$  (образцы №№ 4 и 3).

● Результаты магнитных и резистивных измерений, полученных по двухстадийной технологии образцов, приведены на рис. 3 а, б. Три образца — №№ 8, 9, 10 — имели одинаковую предисторию ( $810^\circ\text{C} - 10$  ч), но окончательный синтез проводился при различных  $T_{\text{сп}}$  ( $870^\circ\text{C} - 20$  мин;  $860^\circ\text{C} - 5$  ч;  $850^\circ\text{C} - 5$  ч;  $840^\circ\text{C} - 5$  ч). Начала зарождения сверхпроводящей фазы: 118,5 (№10), 120,5 (№9), 123,5 К (№8) коррелируют с ростом  $T_{\text{сп}}$ . Объем сверхпроводящей фазы — больший у № 9 и соизмерим с  $V_{\text{ф}}$  для № 7, у которого, хотя и иная предистория, ( $850^\circ\text{C} - 10$  ч), но второй синтез прошел при той же  $T_{\text{сп}} = 850^\circ\text{C}$ . Сверхпроводимость у № 7 обнаруживается уже при 124 К. Начало сверхпроводящего перехода № 6 приходится на 133 К, но объем фазы  $V_{\text{ф}}$  существенно ниже соответствующей величины для остальных образцов. При этом, как следует из рис. 3 а, обнаруживается присутствие еще двух сверхпроводящих фаз (при 121 К и 127,5 К), но объем 130 К — фазы наибольший по сравнению с двумя другими.

Значения  $\rho_{300\text{K}}$  для двухстадийных образцов несколько ниже  $\rho_{300\text{K}}$  одностадийных:  $4 \div 0,9$  мОм · см. Зависимости сопротивления от температуры также не являются строго линейными в области высоких температур, как и в случае одностадийных образцов. Все исследованные образцы имеют  $T_{\text{к}}^0$  выше 110 К: 110,2 К (№ 10), 115,5 К (№ 9), 115 К (№ 8), 120 К (№ 7) и 125,3 К (№ 6). Отметим, что самая высокая критическая температура перехода (образец № 6) не сопровождается самым большим объемом сверхпроводящей фазы.

Таким образом, из сопоставления результатов исследования образцов  $\text{P}_{1,4}\text{BaCaCu}_{1,5}\text{O}_y$ , полученных при различных условиях, следует, что двухстадийная технология обеспечивает существенно более высокие значения критической температуры, но объем сверхпроводящей фазы оказывается при этом меньшим, чем у образцов, полученных по одностадийной технологии.

#### Литература

1. Michel C., Hervieu M., Borel M.M. et al. Z. Phys, 1987, 68B, 421.
2. Zheng Z.Z., Hermann A.M., El Ali A. et al. Phys. Rev. Lett., 1988, 60, 937.
3. Hazen R.M., Finger L.W., Angel R.I. et al. Phys. Rev. Lett., 1988, 60, 1657.
4. Gao L., Huang Z.I., Meng R.L. et al. Nature, 1988, 332, 623.
5. Gingly D.S., Venturini E.L., Kwak J.E. et al. Physica, 1988, 152C, 217.
6. Бойко Б.Б., Акимов А.И., Гатальская В.И. и др. Изв. АН БССР, сер. физ.-мат. н. 1988, № 4, 105.