

О СВЕРХПРОВОДИМОСТИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВЫШЕ 100 К В СИСТЕМЕ Bi—Ca—Sr—Cu—O

А. Г. Саркисян, В. М. Арутюнян, Р. С. Акопян,
Р. С. Вартамян, Э. В. Путный, Н. М. Добровольский,
С. Г. Геворкян

В системе Bi—Ca—Sr—Cu—O наряду с основным сверхпроводящим переходом при $T_c > 80$ К обнаружен сверхпроводящий переход в интервале температур $100 \div 130$ К и диамагнитный переход при температурах выше 260 К, который может быть обусловлен наличием новой сверхпроводящей фазы.

Недавно после открытия сверхпроводимости в соединении $Sr_2Bi_2Cu_2O_7$, не содержащем редкоземельных элементов ¹, был обнаружен сверхпроводящий переход в образце висмутовой керамики $BiCaSrCu_2O_x$ с температурой перехода $T_c = 105$ К ². С тех пор появилось много сообщений об обнаружении сверхпроводимости в металлокерамической системе Bi—Ca—Sr—Cu—O при температурах ниже 120 К.

Настоящая работа посвящена исследованию температуры перехода в сверхпроводящее состояние образцов этой системы в зависимости от состава и условий термообработки. Исследованы две серии образцов, составы которых описываются формулами $Bi_2Ca_ySr_{3-y}Cu_2O_x$ и $BiCa_xSr_yCu_3O_8$.

Образцы синтезировались по стандартной твердофазной порошковой технологии. В качестве исходных материалов использовались окислы висмута и меди и карбонаты стронция и кальция марки ОСЧ. Порошки тщательно перемешивались в необходимом для получения заданного состава соотношении и спекались на воздухе при температурах $800 \div 850^\circ$ С до 50 часов. Полученные порошки повторно пригирались, прессовались в таблетки и подвергались дополнительной термообработке при температурах $850 \div 920^\circ$ С до 15 часов. Время и температура спекания выбирались в зависимости от состава образцов.

На синтезируемых образцах проводился рентгенофазовый анализ, результаты которого указывают на многофазность образцов. Данные рентгенофазового анализа, согласующиеся с данными других авторов ³, свидетельствуют о присутствии по крайней мере трех тетрагональных фаз. Снимались кривые перехода образцов в сверхпроводящее состояние и обратно по температуре в магнитном поле Земли и в полях до 1,5 кЭ. Сверхпроводящий переход регистрировался по сдвигу частоты криогенного автогенератора на туннельном диоде с образцом в катушке колебательного контура ⁴. На рис. 1 приведена типичная кривая перехода для исследованных образцов висмутовой керамики. Наблюдаются два перехода вблизи 80 К и 115 К, отвечающем двум различным фазам с одинаковыми параметрами $a = 5,4$ Å и различными c , соответственно, 30 Å и 36 Å. Отметим, что в зависимости от режимов термообработки T_c первой основной фазы изменяется в пределах от 70 до 95 К и T_c второй фазы в пределах от 100 до 130 К. T_c — первой фазы существенным образом зависит также от соотношения Sr/Ca (рис. 2). Для того, чтобы убедиться, что особенность при 115 К отвечает именно переходу в сверхпроводящее состояние, а не какому-либо структурному переходу к диамагнитной фазе, были сняты кривые перехода в магнитных полях до 1,5 кЭ. Влияние магнитного поля на диамагнитную аномалию лучше удалось наблюдать на образце состава $Bi_2Ca_{1,5}Sr_{1,5}Cu_2O_x$ со значением начала температуры перехода основной фазы $T_c^{нач} = 78,6$ К и примерно 5%-м содержанием диамагнитной фазы при температуре $T_c \sim 115$ К. На этом образце диамагнитный переход имел ширину $\Delta T \sim 7$ К. В магнитном поле — 1,5 кЭ начало перехода снижалось менее чем на $(0,4 \pm \pm 0,1)$ К. Это дает для величины $dH_c(T)/dT$ оценку 4 кЭ/К с точностью до 25%, что согласуется с измерениями других исследователей ⁵.

В другом образце висмутовой керамики $\text{BiCaSrCu}_3\text{O}_{6,5+x}$ переход в сверхпроводящее состояние оказался достаточно размытым с началом при $T_c^{\text{нач}} = 86 \text{ К}$.

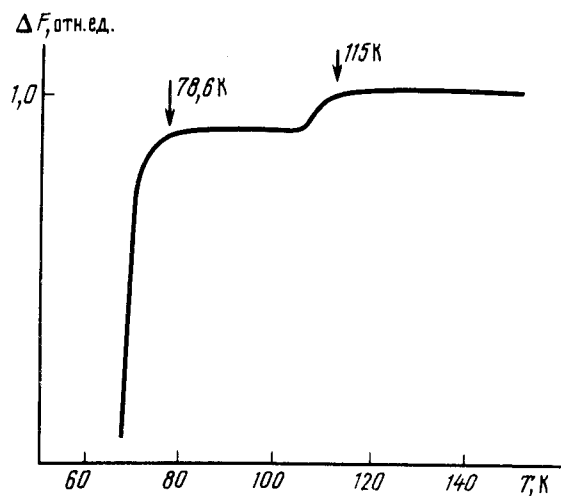


Рис. 2

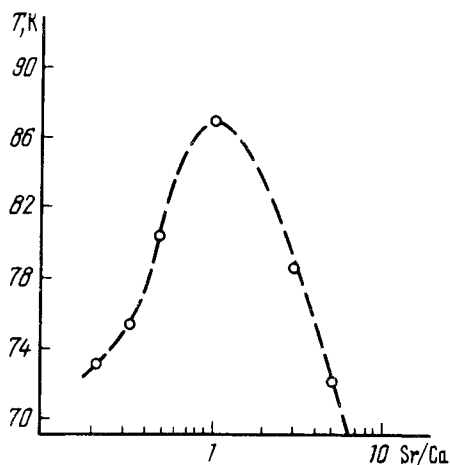


Рис. 3

Рис. 1. Кривая перехода образца $\text{Bi}_2\text{Ca}_{1,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Cu}_2\text{O}_x$ из нормального в сверхпроводящее состояние по сдвигу частоты автоколебаний генератора на туннельном диоде

Рис. 2. Зависимость T_c $\text{Bi}_2\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ для низкотемпературной фазы ($T_c \sim 80 \text{ К}$) от соотношения Sr/Ca

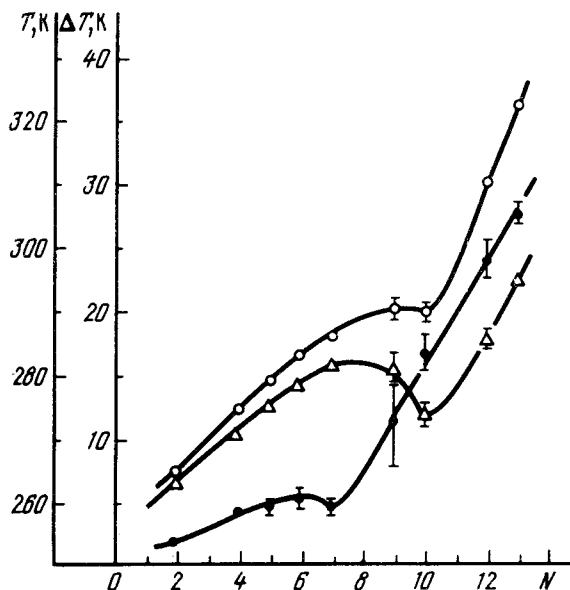


Рис. 3. Зависимость температуры начала (\circ), конца (Δ) и ширины ΔT (\bullet) перехода образца $\text{BiCaSrCu}_3\text{O}_{6,5+x}$ в диамагнитную фазу от номера термоциклирования при охлаждении образца

При первом охлаждении этого образца от комнатной температуры, кроме описанного выше сверхпроводящего перехода, наблюдалось изменение частоты генератора при температуре $\sim 264 \text{ К}$, соответствующее возникновению объемного диамагнетизма в образце $\sim 5\%$ от предельного значения. Исследование обнаруженной диамагнитной особенности показало, что ΔT при отогреве полностью исчезает в достаточно узком интервале температур, но в целом при более высокой температуре, чем при охлаждении. Такое гистерезисное поведение наблюдалось и при последующих циклах охлаждения — отогрева. На рис. 3 показаны температуры начала

(○), конца (Δ) и ширины ΔT (●) перехода для ряда последовательных термоциклирований N при охлаждении образца. При отогреве наблюдаются подобные зависимости, но смещенные в сторону высоких температур примерно на $(5 \div 10)$ К. Общим в описываемых зависимостях является постепенное смещение диамагнитной аномалии в сторону высоких температур при термоциклировании с одновременным уширением перехода. Аналогичное явление ранее наблюдалось в пленках La—Sr—Nb—O при температурах выше 255 К⁶.

Приведенные результаты получены в магнитном поле Земли. К сожалению, после ряда термоциклирований без внешнего магнитного поля кривые диамагнитных переходов значительно уширились и имеющееся в установке магнитное поле до 1,5 кЭ не вызывало заметного снижения температуры перехода. В приложенном поле 1,5 кЭ наблюдалось лишь дальнейшее уширение кривых перехода, которое в данном случае нельзя было однозначно приписать влиянию именно магнитного поля.

Таким образом, на ряде образцов висмутовой керамики наряду с основным сверхпроводящим переходом при $T_c \approx 80$ К наблюдается сверхпроводящий переход в интервале температур (100 \div 130 К) и диамагнитный переход при температурах выше 260 К, который может быть обусловлен наличием новой высокотемпературной сверхпроводящей фазы. Мы считаем, что обнаруженный диамагнетизм при комнатных температурах заслуживает самого серьезного исследования.

Литература

1. Michel C., Hervieu M., Borel M. et al. J. Phys. B Condensed Matter, 1987, 68, 421.
2. Maeda H., Tanaka Y., Fukutomi et al. Jap. J. Appl. Phys., 1988, 27, L 209.
3. Nomubasa H., Shimizu K., Kitano Y. et al. Jap. J. Appl. Phys., 1988, 27, L 846.
4. Бабаян К.З., Геворкян С.Г., Добровольский Н.М. и др. Препринт ЕрФИ, Ереван, 1987, 62, 1012.
5. Kumakura H., Shimizu H., Takahashi K. et al. Jap. J. Appl. Phys., 1988, 27, L 666.
6. Ogushi T., Nakuraku Y., Honjo Y. et al. J. Low Temp. Physics, 1988, 70, Nos 5/6, 485.

Поступила в редакцию
5 декабря 1988 г.