

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СВЕРХПРОВОДНИК НА ОСНОВЕ ОЛОВА

*К.С.Александров, А.Д.Васильев, С.А.Звегинцев,
С.Н.Кривомазов, М.И.Петров, Б.П.Хрусталеv*

Синтезирована сверхпроводящая керамика на основе олова с $T_c \sim 86$ К. Приведены результаты исследования электрических и магнитных свойств полученных образцов.

В данной статье мы будем рассматривать высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП), слоистая структура которых формируется элементами с "неподеленной парой" электронов. Первыми из этого класса соединений были получены ВТСП на основе висмута¹⁻³, затем была обнаружена сверхпроводимость в соединениях на основе таллия⁴. Можно сделать предположение о том, что и другие ионы с эффектом неподеленной пары способны формировать сверхпроводящие оксидные соединения меди. Недавно появились сообщения о наблюдении сверхпроводимости в свинец-содержащих соединениях^{5,6}.

Ниже мы приводим результаты поиска сверхпроводимости в соединениях на основе олова, также обладающего неподеленной электронной парой. Этот поиск привел к обнаружению сверхпроводимости в некоторых соединениях системы Sn—Ba—Sr—Y—Cu—O. Использование щелочноземельных элементов в этой системе обусловлено их важной ролью в формировании сверхпроводимости как стабилизаторов высокоокисленного состояния катионов меди ⁷.

Были синтезированы следующие соединения: $\text{Sn}_1\text{Ba}_1\text{Sr}_1\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{Sn}_1\text{Ba}_1\text{Ca}_1\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{Sn}_1\text{Ba}_1\text{Mg}_1\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{Sn}_1\text{Sr}_1\text{Ca}_1\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{Sn}_1\text{Sr}_1\text{Mg}_1\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{Sn}_1\text{Ca}_1\text{Mg}_1\text{Cu}_3\text{O}_x$. Исходными веществами были: SnO_2 , BaO_2 , SrCO_3 , CaCO_3 , MgO , CuO . Использовалась многоступенчатая керамическая технология. Окончательный обжиг проводился при 960°C в течение 12 час. Затем образцы охлаждались вместе с печью. Все циклы синтеза проводились в воздушной атмосфере.

Из синтезированных соединений только $\text{Sn}_1\text{Ba}_1\text{Sr}_1\text{Cu}_3\text{O}_x$ обладало заметной проводимостью ($\rho \approx 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) при комнатной температуре. (Остальные соединения были практически диэлектриками с $\rho > 1000 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.) При $T < 100 \text{ К}$ обнаружен диамагнитный отклик образца с объемом мейснеровской фазы $\sim 2\%$.

Решая задачу увеличения содержания сверхпроводящей фазы, мы провели частичное замещение двухвалентных катионов Ba, Sr одновалентным калием и трехвалентным иттрием. Катионное соотношение было оставлено прежним. Были синтезированы и исследованы два образца: $\text{Sn}_1\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,7}\text{K}_{0,7}\text{Cu}_3\text{O}_x$ и $\text{Sn}_1\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,7}\text{Y}_{0,7}\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Первый из этих образцов оказался типичным парамагнетиком без каких-либо аномалий до температуры 4,2 К.

Второй образец обладает магнитными и электрическими свойствами, однозначно свидетельствующими о наличии в нем сверхпроводящей фазы. Заметим, что сверхпроводимость была обнаружена в образце, содержащем иттрий. Поэтому нельзя исключить возможность образования в образце фазы $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_7$, которая, согласно ⁸, может обусловить наблюдаемую сверхпроводимость. Рентгенофазовый анализ не позволил однозначно исключить наличие этой фазы (см. дебаграммы, приведенные на рис. 1). Однако мы полагаем, что сверхпроводящие свойства образца не обусловлены этой фазой. Это следует из изучения свойств образцов $\text{Sn}_2\text{Sr}_2\text{Ba}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Cu}_3\text{O}_x$ и $\text{Sn}_2\text{Ba}_2\text{Sr}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Cu}_3\text{O}_x$, синтезированных по аналогии с соединением $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y}, \text{Ca})_1\text{Cu}_3\text{O}_8$, сообщение о сверхпроводимости которого появилось в печати ^{5, 6}. Можно предположить, что вероятность образования указанной выше фазы $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_7$ в обоих образ-

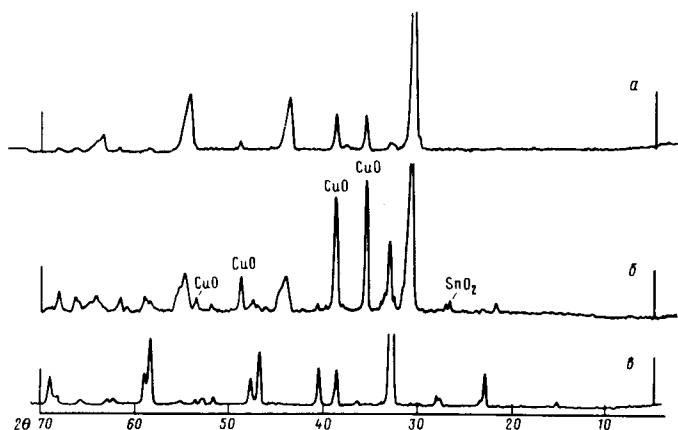


Рис. 1. Дебаграммы образцов состава: *a* — $\text{Sn}_2\text{Ba}_2\text{Sr}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Cu}_3\text{O}_x$; *б* — $\text{Sn}_1\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,7}\text{Y}_{0,7}\text{Cu}_3\text{O}_x$; *б'* — $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ — δ

цах одинакова, однако их электрические свойства оказались существенно разными. Соединение $\text{Sn}_2\text{Sr}_2\text{Ba}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Cu}_3\text{O}_x$ — диэлектрик и в данной работе его свойства не рассматриваются. Второе из этих соединений обладает хорошо выраженными сверхпроводящими свойствами; его дебаграмма приведена на рис. 1*a*. На том же рисунке приведены дебаграммы образца $\text{Sn}_1\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,7}\text{Y}_{0,7}\text{Cu}_3\text{O}_x$ (рис. 1*б*) и, для сравнения, $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (рис. 1*б'*).

Сравнительный анализ указанных спектров позволяет сделать предположение о сохранении в структуре соединения Sn—Ba—Sr—Y—Cu—O основного мотива структуры $Y_1Ba_2Cu_3O_7$. При этом параметры элементарной ячейки кристалла $Sn_2Ba_2Sr_{0,5}Y_{0,5}Cu_3O_x$ предположительно таковы: $a \approx 4,1 \text{ \AA}$, $c \approx 12,4 \text{ \AA}$ (или кратно этой величине). Рефлекс с $2\theta = 33^\circ$ в спектре на рис. 1б, совпадающий с сильнейшим в спектре $YBaSrCu_3O_{7,2}$, уменьшился по интенсив-

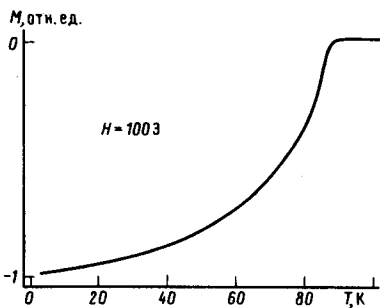


Рис. 2. Температурная зависимость магнитного момента образца состава $Sn_2Ba_2Sr_{0,5}Y_{0,5}Cu_3O_x$

ности почти на порядок в спектре на рис. 1а, что свидетельствует об отсутствии вклада $YBaSrCu_3O_7$ в свойства исследуемых оловосодержащих керамик.

Сверхпроводящие свойства $Sn_2Ba_2Sr_{0,5}Y_{0,5}Cu_3O_x$ иллюстрируются на рис. 2, на котором приведена температурная зависимость магнитного момента $M(T)$, снятая в поле $H = 100 \text{ Э}$. Ход кривой указывает на сверхпроводящие свойства образца при $T < T_c \approx 86 \text{ К}$.

Количество сверхпроводящей фазы в этом образце, по оценке из магнитных измерений на порошке, составляет $\sim 15\%$ от объема образца.

Существование сверхпроводимости в системе на основе олова позволяет надеяться на то, что и другие катионы, помимо известных, Bi, Tl, Pb, с эффектом неподеленной пары электронов могут формировать сверхпроводящие соединения. Если оставаться в рамках медьсодержащих окислов, то каждому из таких ионов, Hg, Sb, In . . . , будет наилучшим для сверхпроводимости образом соответствовать какой-либо из щелочноземельных ионов (или их сочетание).

Литература

1. Michel C. et al. Z. Phys. B, 1987, 68, 421.
2. Maeda H. et al. Jap. J. Appl. Phys., 1988, 27, 4209.
3. Александров К.С. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 478.
4. Sheng Z.Z., Herman A.M. Nature., 1988, 332, 55.
5. Subramanian M.A. et al. Physica C, 1989, 157, 124.
6. Cava R.J. et al. Physica C, 1989, 157, 272.
7. Sleight A.W. Science, 1988, 242, 1519.
8. Takeda Y. et al. Physica C, 1989, 157, 358.

Институт физики им. Л.В.Киренского
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступила в редакцию
10 мая 1989 г.