

КМ 22.379
П53

КОНТРОЛЬНЫЙ СЕРИЯ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им.Л.В.КИРЕНСКОГО

Препринт № 544 Ф

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКО-
ТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ
СИСТЕМЫ $Tl-Ca-Ba-Cu-O$

Г. А.Петраковский, В. Е.Волков, Г. С.Патрин,
Т. А.Бидман, Н. И.Киселев, В. Н.Васильев

Красноярск 1989

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л. В. КИРЕНСКОГО

Препринт № 544 Ф

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
СВЕРХПРОВОДНИКОВ СИСТЕМЫ $Tl-Ca-Ba-Cu-O$

Г. А. Петраковский, В. Е. Волков, Г. С. Патрик,
Т. А. Бидман, Н. И. Киселев, В. Н. Васильев

Красноярск 1989

Красноярская краевая
научная библиотека
им. В. И. Ленина

УДК 537.312; 538.27

В работе представлены результаты исследования высокотемпературных сверхпроводящих керамик системы $Tl-Ca-Ba-Cu-O$, полученных в разных технологических условиях. Приведены данные электрических, магнитных и СВЧ измерений. Обсуждаются возможности применения магнитных и СВЧ методик для анализа качества ВТСП керамик.

© Институт физики им. Л. В. Киренского СО АН СССР

Среди известных в настоящее время высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) соединения системы $Tl-Ca-Ba-Cu-O$ имеют наиболее высокие температуры T_c перехода в сверхпроводящее состояние. В зависимости от соотношения элементов в химической формуле $Tl_n Ca_m Ba_2 Cu_p O_q$, или сокращенно ($n m p$), T_c принимает различные значения. Так для соединений составов (2122), (1223) и (2223) сопротивление электрического тока равно нулю при температурах, соответственно, 105 К, 110 К и 125 К [1]. При использовании керамической технологии получающиеся соединения и их свойства весьма сильно зависят как от состава исходных компонентов, так и от условий приготовления [2].

В настоящей работе представлены результаты исследований ВТСП керамики системы $Tl-Ca-Ba-Cu-O$, полученных в разных условиях. В качестве исходных в соответствующих пропорциях брались химреактивы: Ca_2CuO_3 , $Ba(NO_3)_2$ и CuO . Состав перемешивался и отжигался при температуре $T = 800 \pm 810^\circ C$, эта процедура повторялась до 3-х раз. Затем все заново перетиралось, добавлялась окись таллия Tl_2O_3 , все тщательно перемешивалось в спирте и просушивалось. После этого прессовались таблетки. Окончательный отжиг проводился при температуре $T = 320^\circ C$ в течение 3 + 5 мин. При этом в зависимости от того добавлялся ли перед прессованием таблеток окислитель или нет, результат получался различный. В дальнейшем образец, полученный с использованием окислителя, обозначим как образец № 1, а без окислителя - № 2.

Измерения электросопротивления проводились 4-х зондовым методом. Магнитные данные были получены на маятниковом магнитометре, точность измерения составляла $0,02 \text{ emu/g}$. СВЧ отклик исследовался на стандартном ЭПР спектрометре по обычной методике на частоте $f = 10,7 \text{ ГГц}$. Спектры рентгеновской дифракции снимались на установке ДРОН-3 (K_α линия излучения меди).

На рис. 1 приведен температурный ход электросопротивления образцов № 1 и № 2. Видно, что образец № 1 имеет более высокую температуру и более узкую ширину сверхпроводящего перехода. При этом вдали от перехода в нормальной фазе удельное сопротивление образца № 1 примерно в 5 раз меньше, чем образца № 2.

На рис. 2 представлены температурные зависимости намагниченности исследованных образцов. Здесь же для сравнения приведена кривая, снятая на керамике $\text{Nb}(\text{I}23)$ (кривая 3). Видно, что намагниченность для образца № 2 проходит через нуль в окрестности температуры 100 К, что практически совпадает с T_c , полученной из электросопротивления. Для образца № 1 в зависимости $\chi(T)$ имеем два излома. Асимптота низкотемпературного излома приходится на температуру $T \approx 110$ К, что коррелирует с данными электросопротивления. А значение $\chi(T) = 0$ приходится на температуру около $T = 120$ К. Величина намагниченности в магнитном поле $H = 750$ Э при $T = 78$ К для образца № 1 примерно в три раза больше, чем для образца № 2. Полевые зависимости для этих образцов, охлажденных в нулевом магнитном поле, также имеют различный вид (рис. 3). Для разных образцов величины полей, соответствующие $|\chi_{\text{max}}|$ весьма сильно различаются, причем $|\chi_{\text{max}}|$ для образца № 1 больше соответствующей величины для образца № 2 примерно на порядок.

Различие величин T_c из данных по электросопротивлению и из температурной зависимости намагниченности обусловлено тем, что диамагнетизм при снижении температуры возникает раньше в изолированных кластерах, а протекание по всей системе наступает позднее.

Из приведенных данных магнитных и электрических измерений можно сделать вывод, что образцы, полученные в разных условиях, имеют не только различное содержание сверхпроводящей фазы, но также различаются и фазовым составом.

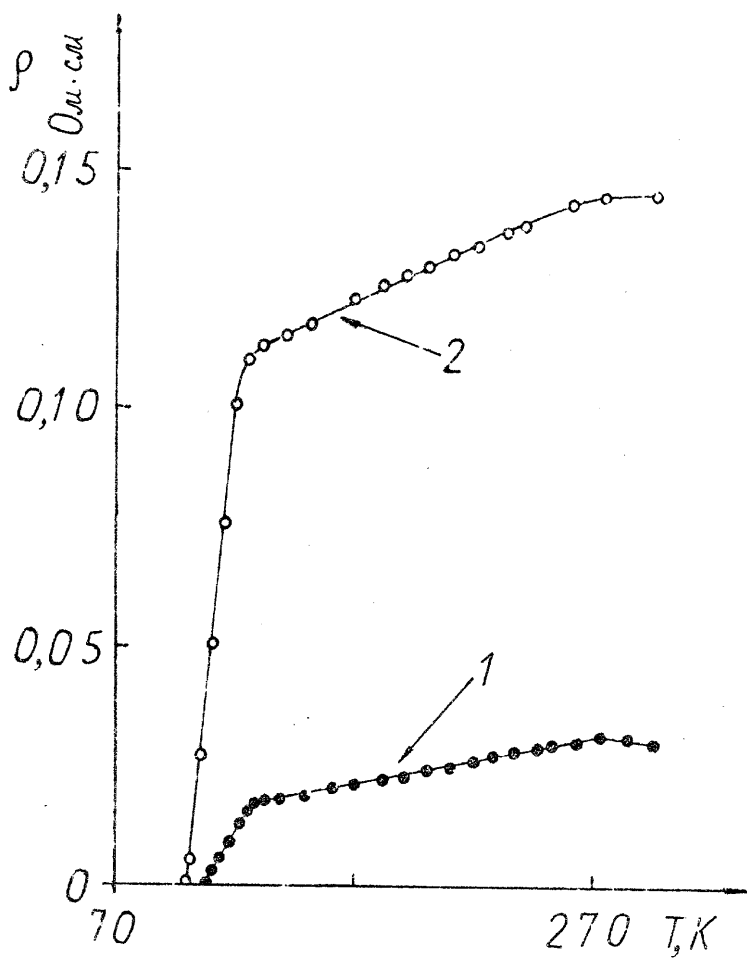


Рис. 1. Температурная зависимость удельного электро-
сопротивления. 1 - образец № 1, 2 - образец № 2.

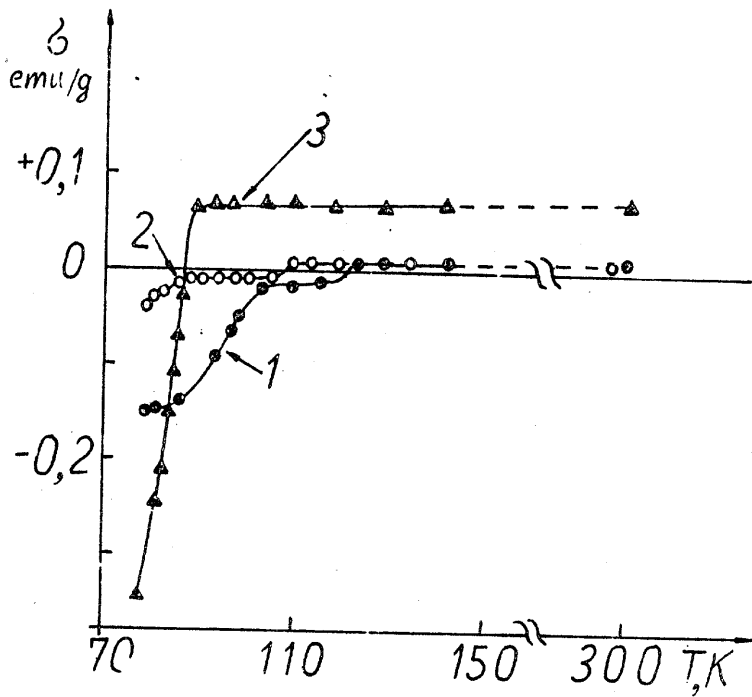


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности.
 1 - образец № 1, 2 - образец № 2, 3 - система No(I23). Поле измерения $H = 750$ Э.

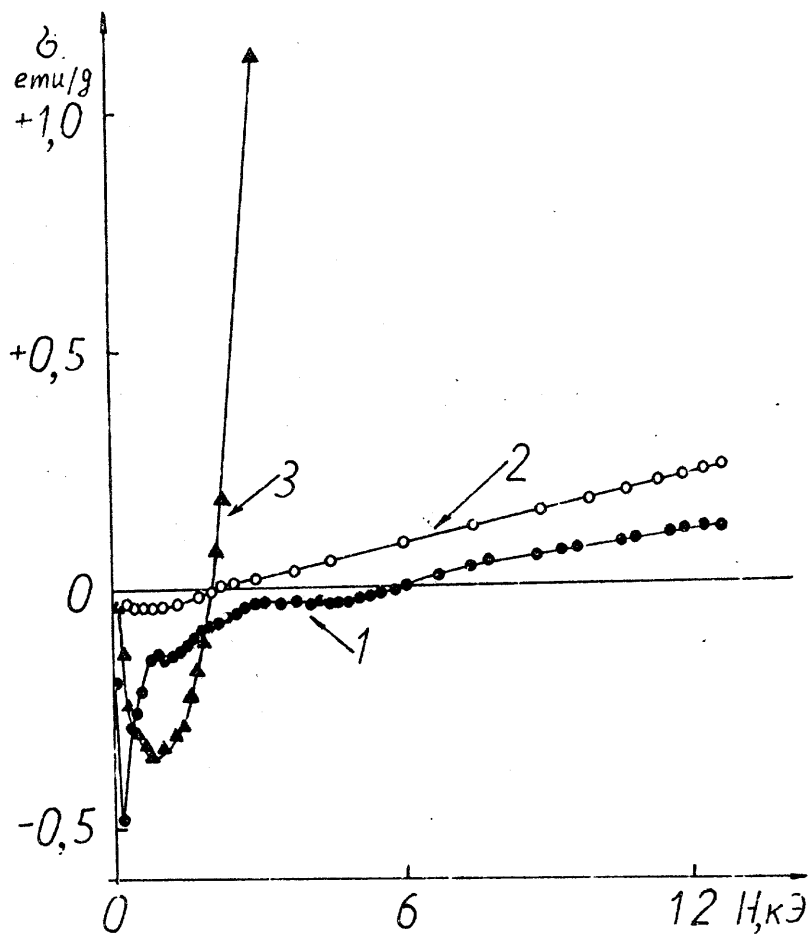


Рис. 3. Полевая зависимость намагниченности.
 1 - образец № 1, 2 - образец № 2, 3 - система $\text{Ho}(\text{I}23)$. $T = 78 \text{ K}$.

Это подтверждают данные по рентгеновской дифракции, приведенные на рис. 4. Для образца № I характерно появление пиков, отсутствующих на спектре образца № 2. За исключением некоторых деталей спектр образца № I похож на спектр, идентифицируемый в работе [3], как для системы (2223). Существующее различие связано со следами других фаз.

Мы провели также на образце № I изучение реакции ВТСП керамики на СВЧ облучение. Рис. 5 демонстрирует изменение формы абсолютного значения производной СВЧ отклика в нулевых магнитных полях в зависимости от температуры и величины стартового поля H_0 . Отметим, что по сравнению с керамикой системы $\text{Ho}(\text{I}23)$ в настоящем случае "спектр" гораздо шире, и наблюдаются большие гистерезисные эффекты. Однако интенсивность сигнала керамики $\text{Ho}(\text{I}23)$ больше, чем у Tl-Ca-Ba-Cu-O , приготовленной по описанной технологии. Амплитуда сигнала производной образца № I с увеличением температуры растет, достигая максимальной величины в районе $T = 75 - 80 \text{ K}$, а затем при дальнейшем увеличении температуры до $T_c = 120 \text{ K}$ резко уменьшается. Температурные зависимости $\Delta H/2$ и H_m , соответствующие "правой" полуширине линии СВЧ отклика и значению магнитного поля, где производная равна нулю соответственно, даны на рис. 6. Величина $\Delta H/2$ монотонно уменьшается с температурой до $T \cong 82 \text{ K}$, где на кривой наблюдается излом и более резкое уменьшение. H_m при увеличении температуры сначала растет, максимум его приходится на область температур $T = 50 + 55 \text{ K}$, а затем мы видим уменьшение величины, причем, как и для $\Delta H/2$, при $T \cong 82 \text{ K}$ виден резкий спад. Значения $\Delta H/2$, равные нулю, оказываются при температуре $T_c = 120 \text{ K}$.

Если считать, что природа СВЧ поглощения является джозефсоновской и мы видим интегральный эффект от совокупности слабых звеньев, связывающих сверхпроводящие гранулы, то поведение СВЧ отклика можно объяснить в рамках модели сверхпроводящего стек-

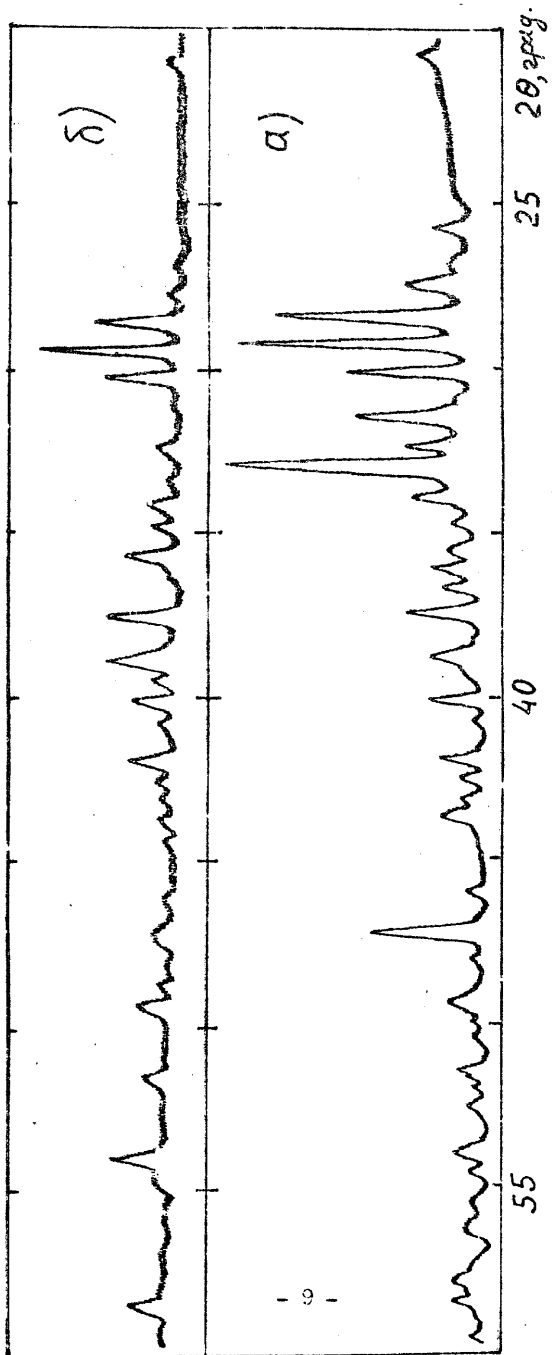


Рис. 4. Спектры рентгеновской дифракции. а) образец № 1. б) образец № 2.

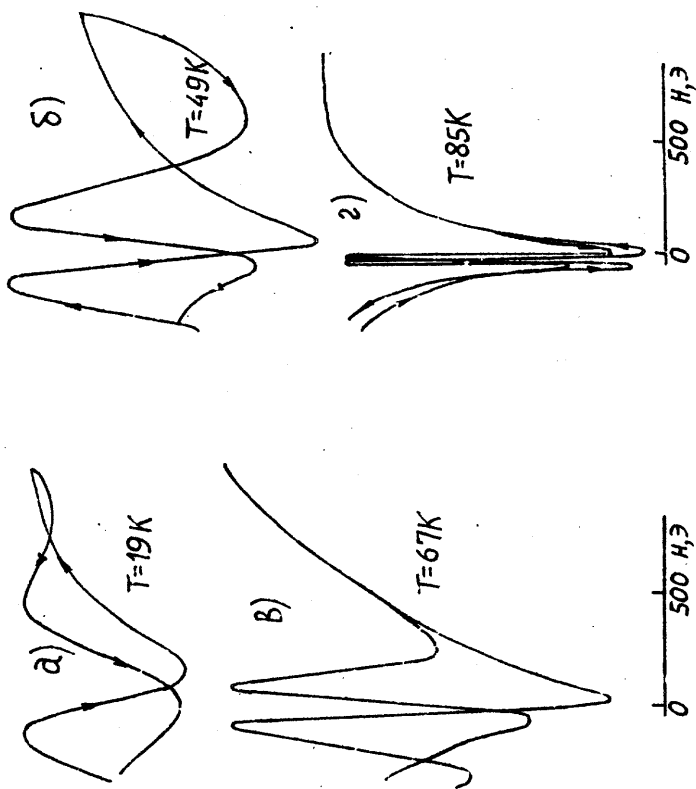


Рис. 5. Изменение формы абсолютного значения производной СВЧ сигнала с температурой (образец № 1).

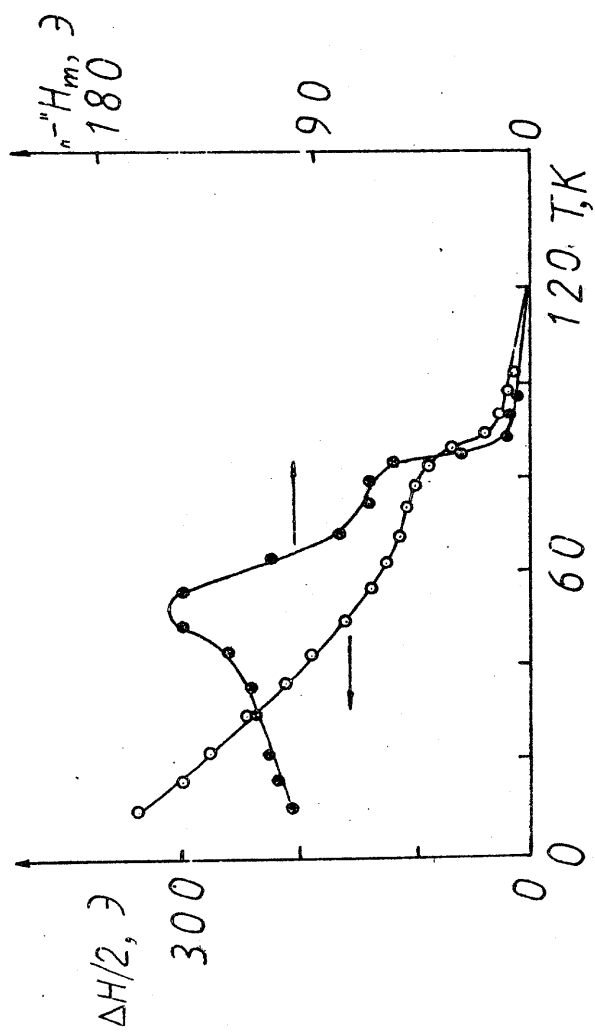


Рис. 6. Температурные зависимости $\Delta H/2$ и H_m (образец 1Г).

ла [4]. Сравнение данных СВЧ измерений с данными магнитных измерений (рис. 2, кривая 1) указывает на корреляцию особенностей в температурных зависимостях намагниченности и параметров линии поглощения. Это дает основание, чтобы поведение параметров линии СВЧ отклика можно было использовать при анализе качества ВТСП керамики. При этом амплитуда производной линии отклика может служить мерой количества сверхпроводящей фазы, а ширину спектра (при фиксированном стартовом магнитном поле) можно попытаться связать с распределением токовых контуров по размерам, поскольку магнитные моменты последних и определяют разброс локальных магнитных полей на индивидуальных переходах, а стало быть - ширину линии.

Для керамических образцов истинная диамагнитная восприимчивость проявляется лишь в пределе слабых полей, поскольку только в этом случае работают как объемная часть гранул, так и все слабые связи [5]. При значительном увеличении магнитного поля мы имеем диамагнетизм в некоторой степени подавленный, так как с увеличением магнитного поля начинают выключаться слабые звенья. При СВЧ исследованиях ВТСП керамики главным образом зондируется состояние слабых связей. Поэтому именно совместное использование методов изучения статической магнитной восприимчивости и методов СВЧ спектроскопии позволит получить достаточно полную информацию о свойствах и процессах, происходящих в сверхпроводящей фазе ВТСП керамики.

В нашем случае, по-видимому, образец № 1 является двухфазным, где каждая из фаз имеет T_c равную 110 К и 120 К, что соответствует составам (1223) и (2223), соответственно, а образец № 2 имеет состав типа (1223). Причем образец № 1 имеет гораздо большее общее содержание сверхпроводящей фазы. Этот результат в общем объясним. Известно, что при нагреве окиси таллия, тал-

лий легко восстанавливается и становится летучим, из-за чего состав шихты изменяется. Однако в присутствии окислителя в исходной смеси летучая компонента удерживается и это позволяет сохранить состав близкий к оптимальному. Это вывод перекликается с результатом работы [6], где выход фазы (2223) увеличивался, когда перед заключительным отжигом таблетку заворачивали в платиновую фольгу. Нам трудно сделать какие-либо количественные сравнения из-за отсутствия в литературе данных об абсолютном содержании в образцах различных фаз.

В заключение заметим, что использованный в работе способ создания технологических условий, близких к оптимальным, представляется простым и весьма перспективным для систем таплий содержащих высокотемпературных сверхпроводников.

1. Beyers R., Parkin S.S., Lee V.Y., Nazzari A.I., Savoy R., Gorman G., and Huang T.C. Crystallography and micro-structure of Tl-Ca-Ba-Cu-O superconducting oxides.// *Appl. Phys. Lett.*-1988.-V. 53, N5.-p. 432-434.
2. Hazen R.M., Figner L.W., Angel R.J., Prewitt C.T., Ross N.L., Hadjilacos C.G., Heaney P.J., Veblen D.R., Sheng Z.Z., El Ali A., and Herman A.M. 100-K Superconducting Phases in the Tl-Ca-Ba-Cu-O System.// *Phys. Rev. Lett.*-1988.-V. 60, N16.-p. 1657-1660.
3. Masae Kikuchi, Norio Kabayashi, Hideo Iwasaki, Daisuke Shindo, Takeo Oku, Ayako Tokiwa, Tsuyoshi Kajitani, Kenji Harada, Yasuhiko Sijono, and Yoshio Muto.

Syntheses and Superconductivity of a New High- T_c
Tl-Ba-Ca-Cu-O Phase.// Jap.Journ.of Appl.Phys.-
-1988.-V.27,N6.-p.L1050-L1053.

4. Петраковский Г.А., Патрин Г.С., Устюжанин Ю.Н., Саблина К.А., Степанов Г.Н. Влияние постоянного тока на СВЧ отклик в высокотемпературной сверхпроводящей керамике системы Ho-Ba-Cu-O .- Препринт №5129. Красноярск:ИФ СО АН СССР.- 1988.-15с.
5. Grover A.K., Radhkrishnamutry C., Chaddah P., Ravi Kumar G., Subba Rao.G.V. Measurement and understanding of magnetization in AC and DC fields and the determination of intragrain H_{c1} in high T_c $RBa_2Cu_3O_7$ superconductors.// Pramana-J.Phys.-1988.-V.30,N6.-p.569-595.
6. Ganguli A.K., Nanjunda Swamy K.S., Subbana G.N., Umarji A.M., Bhat S.V., and Rao C.N.R. Preparation, Structure, Microwave Absorption and Other Properties of the 125 K Superconductor $Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_{10+x}$.// Solid State Commun.-1988.-V.67,N1.-p.39-42.

Ответственный за выпуск Г.С.Патрин
Подписано в печать 01.02.89 АЛ 01236
Уч.изд.л. 0,8 н.л. Тираж 250 Заказ 22
Отпечатано на ротапринтере ИФ СО АН СССР
660036, Красноярск, Академгородок