

- [4] A m i r t h a r a j P.M., T i o n g K.K.,
P a r a y a n t h a l P. et al. // J. Vac. Sci.
Technol.m 1985. V. A3. N 1. P. 226-232.
- [5] Алешенко Ю.А., Водопьянов Л.К., Вой-
цеховский А.В. и др. - Примеси и дефекты в узко-
зонных полупроводниках. Материалы Всесоюзного семинара,
Павлодар, 1987, с. 211-214.
- [6] Берченко Н.Н., Винникова А.И., М а т-
вееенко А.В. и др. // Поверхность. 1988. № 10.
С. 92-97.
- [7] Берченко Н.Н., Гришина Т.А., Д р а б -
кин И.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14, № 12.
С. 1071-1075.
- [8] B e t t i n i M., R i c h t e r H.S. // Surface
Sci. 1979. V. 80. N 1. P. 334-343.
- [9] B e t t i n i M., B r a n d t G., R o t -
t e r S. // J. Vac. Sci. Technol. 1979. V. 16.
N 5. P. 1548-1552.
- [10] A d a r F., K v a a s R.E., R h i g e r D.R.
Proc. Conf. Adv. Mater. Character. N.Y., 1983,
P. 215-221.

Львовский
политехнический институт
им. Ленинского комсомола

Поступило в Редакцию
21 декабря 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 3
05.4

12 февраля 1989 г.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА НА СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ПАРАМЕТРЫ КЕРАМИКИ $Tl-Ba-Ca-Cu-O$

М.Ф. В е р е ш а к, А.К. Ж е т б а е в,
А.Н. О з е р н о й, С.П. С е н ь ш и н,
А.И. П о л я к о в, Ю.А. Р я б и к и н,
Л.В. Ж а н т и к и н а, М.К. М у к у ш е в а,
О.В. З а ш к в а р а

В работах [1-2] было показано, что керамика сложного состава $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ может обладать сверхпроводящими (СП) свойствами. Однако температура СП перехода T_c в этой системе имеет широкий ряд значений даже при одном и том же соотношении компонент.

Нами изучена зависимость T_c от температуры синтеза $T_{син}$ для образцов двух составов $Tl_1Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ и $Tl_2Ba_1Ca_3Cu_3O_x$. Измерения T_c проводились индуктивным и резистивным методами.

Синтез керамики $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ проводился в два этапа. Вначале готовилась шихта из оксидов бария и меди. Отожженную шихту размалывали, добавляли в нее в нужных пропорциях Tl_2O_3

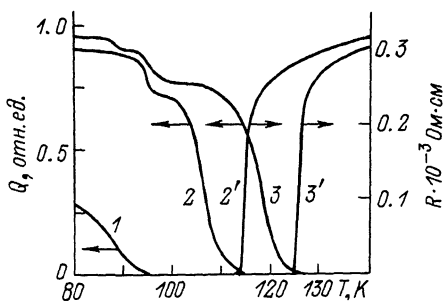
Состав керамики	№ серии	$T_{\text{син}}, \text{K}$	T_c^L, K	ΔT_c^L	T_c^R, K	ΔT_c^R
$Tb_1Ba_2Ca_2Cu_3O_x$	1	1080	96	41		
—	2	1090	106	25		
—	3	1110	113	21	113	3.0
—	4	1120	125	35		
—	5	1140	125	37	125	3.5
$Tb_2Ba_1Ca_3Cu_3O_x$	6	1120	120	37		
—	7	1140	125	37		

и CaO , снова тщательно перетирали, затем перемешивали всю смесь в этиловом спирте и прессовали из нее таблетки. На заключительном этапе синтеза керамику медленно нагревали до выбранной температуры $T_{\text{син}}$, выдерживали при этой температуре в течение 5 минут и затем охлаждали вместе с печью. По этой технологии было приготовлено несколько серий образцов таллиевой керамики, различающихся химическим составом или температурой синтеза (см. таблицу). В два образца из серии 3 и 5 были запрессованы платиновые контакты для измерения сопротивления четырехзондовым методом. В таблице приведены для всех синтезированных керамик температуры синтеза $T_{\text{син}}$, температуры СП перехода T_c и ширины перехода ΔT_c , измеренные индуктивным (индекс L) и резистивным (индекс R) методами.

Видно, что температура перехода в СП состояние определяется фактически температурой синтеза. Достигнутое в наших экспериментах максимальное $T_c = 125 \text{ K}$ наблюдалось в образцах, синтезированных при $T_{\text{син}} = 1120\text{--}1140 \text{ K}$. При $T_{\text{син}} < 1120 \text{ K}$ температура перехода в СП состояние резко снижается, а при $T_{\text{син}} > 1140 \text{ K}$ наблюдалось уменьшение количества СП фазы.

Синтез таллиевых керамик осуществлялся как на воздухе, так и в потоке кислорода. Полученные для того и другого случая значения T_c совпадали между собой в пределах погрешности измерения.

На рисунке приведены температурные зависимости добротности Q катушки в образце $Tb_1Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ и удельного электросопротивления R этой керамики. Видно, что образцы, синтезированные при $T_{\text{син}} > 1100 \text{ K}$, имеют характерные кривые $Q(T)$ с ярко выраженными ступеньками. Это указывает на наличие в таллиевых керамиках нескольких фаз, каждая из которых характеризуется определенным значением T_c . Например, образцы пятой серии содержат три фазы, поскольку для них наблюдаются (см. кривую) скачки $Q(T)$ в области 90 K , 100 K и 125 K , т.е. здесь наиболее высокотемпературная СП фаза имеет $T_c = 125 \text{ K}$ и ее содержание в образцах этой серии достигало 70%. Каждая из фаз характеризуется определенной шириной СП перехода $\Delta T_c^L \approx 8\text{--}15 \text{ K}$. По этой причине суммарная ширина перехода в СП состояние ΔT_c^L для всего образца таллиевой керамики обычно превышает 30 K . (см. таблицу). Кривые



Температурные зависимости добротности катушки с образцом $Q(T)$ и удельного сопротивления $R(T)$ для керамик, полученных при различных температурах синтеза. 1 - $T_{\text{син}} = 1080 \text{ K}$; 2, 2' - $T_{\text{син}} = 1110 \text{ K}$; 3, 3' - $T_{\text{син}} = 1140 \text{ K}$.

$R(T)$ характерны для проводимости металлического типа и аномалий не имеют.

Нами проводились опыты с повторной термообработкой образцов таллиевой керамики. Если керамика синтезировалась первоначально при $T_{\text{син}} < 1120 \text{ K}$, то повторная термообработка при $T_{\text{син}} \approx 1140 \text{ K}$ приводила к увеличению температуры перехода T_c до 125 K . Если же керамика синтезирована уже при $T_{\text{син}} \approx 1140 \text{ K}$, то повторная термообработка при тех же условиях приводила к уменьшению в этих же образцах СП фазы или даже к исчезновению сверхпроводимости.

Отметим также, что в образцах таллиевой керамики наблюдается интенсивный спектр ЭПР ионов Cu^{2+} , анизотропия которого увеличивается с ростом концентрации таллия и температуры синтеза. При понижении температуры от комнатной до T_c происходит сильное уширение линий ЭПР и их сдвиг в сторону слабых магнитных полей, что, по-видимому, указывает на магнитное упорядочение в системе ионов меди. Ниже T_c для образцов всех серий наблюдалось нерезонансное поглощение СВЧ-мощности в слабых магнитных полях.

В [1] для керамики $\text{Tl}_y\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ получено $T_c = 110 \text{ K}$ при $y = 1$, $T_c = 125 \text{ K}$ только при $y = 2$. Из наших данных следует (см. таблицу), что, подбирая температуру синтеза, можно получить в керамиках с различным содержанием таллия СП фазу с $T_c = 125 \text{ K}$.

Таким образом, и температуру СП перехода, и количество СП фазы в системах $\text{Tl}-\text{Ba}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ можно изменять целенаправленно и заметным образом, варьируя в определенных пределах температуру их синтеза.

Л и т е р а т у р а

- [1] Parkin S., Lee V., Nazzari A. et al. Preprint, IBM Almaden Research Center, USA, 1988.

[2] K i v i c h i M., K o b a y a s h i N.,
I w a s a k i H. et al. Preprint, Institute for Ma-
terials Research, Tohaku University, Japan, 1988.

Поступило в Редакцию
19 сентября 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 3
05.1; 05.4

12 февраля 1989 г.

ДЕФОРМАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ КЕРАМИКИ СОСТАВА $Bi-Ca-Sr-Cu-O$ ПРИ НАГРЕВАНИИ И ТЕРМОДЕСОРБЦИИ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ

С.К. Ф и л а т о в, В.В. С е м и н,
О.Ф. В ы в е н к о, В.Б. Т р о ф и м о в,
А.В. Н а з а р е н к о, В.Т. С е р е г и н

В начале 1988 г. поступило сообщение о синтезе новой высокотемпературной сверхпроводящей керамики состава $Bi_1Sr_1Ca_1Cu_2O_x$ с температурой начала перехода в сверхпроводящее состояние 80 K [1]. Затем были синтезированы керамики двух других составов сверхпроводников этого класса $Bi_2Cu_2(Sr_{0.56}Ca_{0.38}Bi_{0.05})_3O_x$ и $Bi_1Sr_{1.5}Ca_{1.5}Cu_1O_{4+x}$ с температурой перехода 80 K и 108 K соответственно. Стало ясно, что соотношение катионов двух- и трехвалентных элементов, входящих в этот класс сверхпроводников, не является критичным и проявляется только в изменении температуры начала перехода в сверхпроводящее состояние и некоторой неопределенностью T_c . При этом T_c этих соединений сильно отличались от синтезированных ранее лантановых и иттриевых сверхпроводников значительно большей затянутостью перехода в сверхпроводящее состояние.

Нами проведены исследования с целью нахождения способа уменьшения затянутости сверхпроводящей области перехода со стороны низких температур. Поведение полученных материалов при нагревании изучалось методами терморентгенографии и масс-спектрометрии.

Эксперименты с добавками небольших количеств окислов двухвалентных элементов MgO , PbO , HgO , BaO позволили для отдельных керамических составов, близких к $Bi_{1.05}Sr_{0.84}Ca_{0.57}$ уменьшить затянутость перехода со стороны низких температур, не ухудшая других параметров перехода. Лучшим сочетанием, которое нами было получено, является $Bi_{1.05}Sr_{0.94}Ba_{0.18}Ca_{0.47}Cu_1O_x$. Температурная зависимость электропроводности этого соединения, измеренная четырехзондовым методом, представлена на рис. 1 с температурой перехода в сверхпроводящее состояние в его средней части 91 - 94 K (для разных образцов) и шириной перехода, не превышающей 3 K.