

02

# Высокотемпературные сверхпроводники $YBaCu_2O_5$ и $Tl_{1.5}BaCa_2Cu_{2.5}O_8$ с пониженным содержанием тяжелых металлов (Ba и Tl)

© Ю.М. Гербштейн, Е.И. Никулин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Gerbshtein@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 11 августа 2011 г.)

Синтезированы новые высокотемпературные сверхпроводники  $YBaCu_2O_5$  и  $Tl_{1.5}BaCa_2Cu_{2.5}O_8$ . Их можно рассматривать как результат удаления купрата бария  $BaCuO_2$  из  $YBa_2Cu_3O_7$  и купрата-таллата бария  $BaCu_{0.5}Tl_{0.5}O_2$  из  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ . Полученные соединения содержат меньше токсичных Ba и Tl. Исследование электрической проводимости показало, что значения  $T_c$  синтезированных материалов близки к значениям  $T_c$  исходных материалов. Эффект Мейснера, наблюдаемый у этих материалов, подтверждает их принадлежность к высокотемпературным сверхпроводникам.

## 1. Введение

Известные медноокислородные высокотемпературные сверхпроводники, как правило, содержат избыточный кислород, с которым связана дырочная проводимость, а также слои  $CuO_2$ , в которых формируется сверхпроводимость [1,2]. Будем считать эти условия обязательными для медноокислородных высокотемпературных сверхпроводников.

Элементарные ячейки  $YBa_2Cu_3O_7$  и  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$  (рис. 1 и 2) состоят из фрагментов приблизительно кубической формы [3]. В центре каждого куба расположены атомы бария, иттрия либо кальция, в вершинах — атомы меди либо таллия, на ребрах — атомы кислорода. Будем называть эти фрагменты Y-кубом, Ba-кубом и Ca-кубом. Тонкими штриховыми линиями выделены фрагменты соседних элементарных ячеек.

Каждая вершина, например Ba-куба, является общей для восьми Ba-кубов. Соответственно каждому кубу в среднем принадлежит 1/8 часть атома меди (таллия), находящегося в вершине, и 1/4 часть атома кислорода, находящегося на ребре. Принимая в расчет все вершины с атомами меди (таллия) и все ребра с атомами кислорода, нетрудно увидеть, что каждый из фрагментов элементарной ячейки  $YBa_2Cu_3O_7$  является купратом бария  $BaCuO_2$  либо купратом иттрия  $YCuO_2$ . В случае  $YCuO_2$  на пять валентных электронов Y и Cu приходится два атома кислорода; следовательно, купрат иттрия содержит избыточный электрон.<sup>1</sup> Согласно рентгеноструктурным исследованиям [3] этого электрона достаточно, чтобы два Ba-куба приобрели по избыточному атому кислорода. Эти атомы размещаются на вертикальных ребрах Ba-куба (см. рис. 1). Они обеспечивают дырочную проводимость, необходимую для сверхпроводимости  $YBa_2Cu_3O_7$ .

<sup>1</sup> Для высокотемпературных сверхпроводников представление о „формальной валентности“ весьма полезно. Часто она оказывается близкой действительному заряду иона [2].

В случае  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$  избыточные электроны появляются в результате частичного замещения двухвалентных атомов меди трехвалентными атомами таллия. Как и в случае  $YBa_2Cu_3O_7$ , избыточные электроны приводят к поглощению атомов кислорода, которые, согласно рентгеноструктурным исследованиям [3], размещаются на вертикальных ребрах Ba-кубов (см. рис. 2). Они обеспечивают дырочную проводимость и высокотемпературную сверхпроводимость  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ .

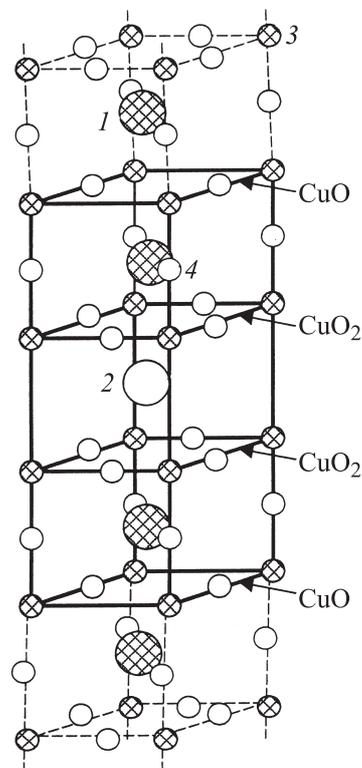
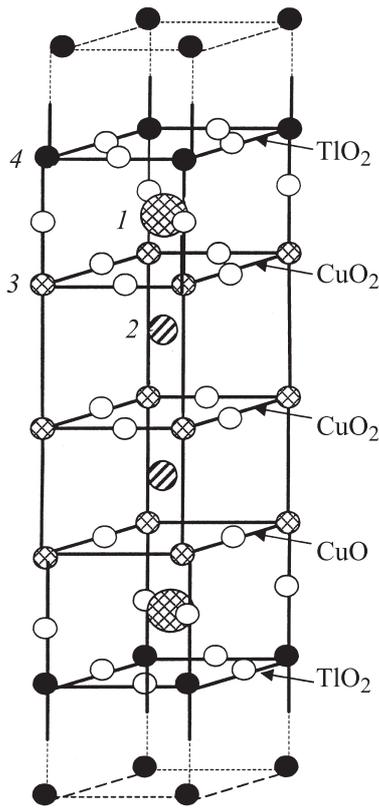


Рис. 1. Схема элементарной ячейки  $YBa_2Cu_3O_7$ . 1 — барий, 2 — итрий, 3 — медь, 4 — кислород.



**Рис. 2.** Схема элементарной ячейки  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ . 1 — барий, 2 — кальций, 3 — медь, 4 — таллий.

Если из элементарной ячейки  $YBa_2Cu_3O_7$  либо  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$  мысленно удалить Ва-куб, т.е. в первом случае  $BaCuO_2$ , во втором  $BaCu_{0.5}Tl_{0.5}O_2$ , то получим соединения  $YBaCu_2O_5$  и  $Tl_{1.5}Ba_2Ca_2Cu_{2.5}O_8$ . Нетрудно убедиться, что в обоих случаях условия, обязательные для высокотемпературной сверхпроводимости, выполняются. Поэтому можно было ожидать, что такие соединения окажутся высокотемпературными сверхпроводниками.

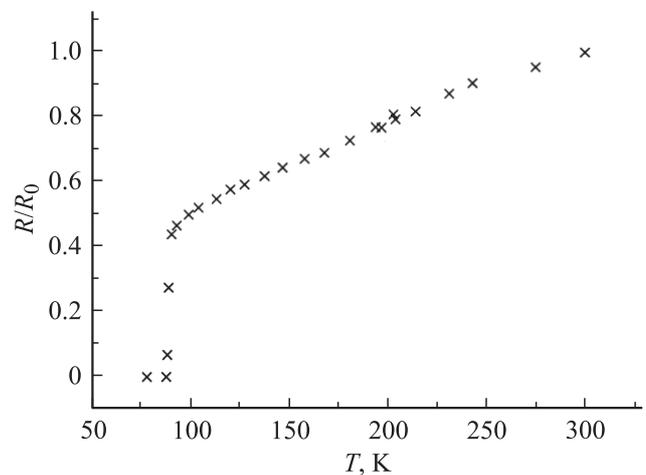
## 2. Эксперимент

Исследовались образцы  $YBaCu_2O_5$  и  $Tl_{1.5}Ba_2Ca_2Cu_{2.5}O_8$ , синтезированные из химически чистых  $Y_2O_3$ ,  $Ba(OH)_2$ ,  $Tl_2O_3$  и  $CaO$ . Смесь соответствующих компонентов помещалась в агатовую ступку и растиралась в спирте или ацетоне до гелеобразного состояния, высушивалась при  $100^\circ C$  и прессовалась в таблетки  $7 \times 7 \times 3$  мм, после чего спекалась на воздухе при  $900\text{--}960^\circ C$  до уменьшения размеров таблетки на 10–20%. Затем образцы прокаливались в кислороде в течение 5–10 ч при  $500^\circ C$ . При таком прокаливании достигается максимальная степень окисления [4].

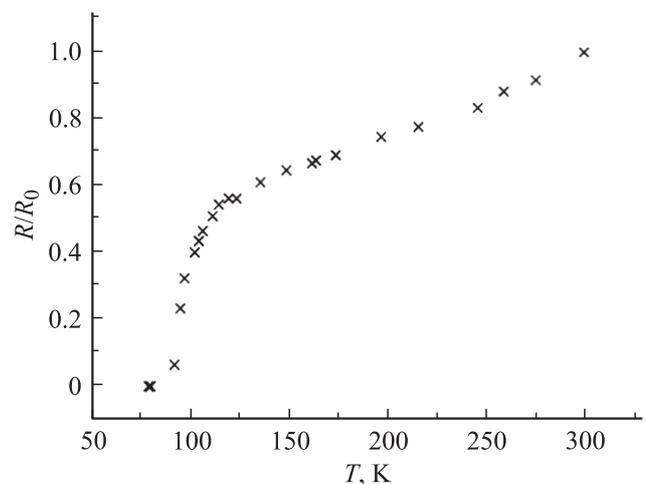
Температурные зависимости сопротивления  $YBaCu_2O_5$  и  $Tl_{1.5}Ba_2Ca_2Cu_{2.5}O_8$  приведены на рис. 3 и 4. В случае  $YBaCu_2O_5$  фазовый переход

начинается при 93 К и завершается при 88 К. В случае  $Tl_{1.5}Ba_2Ca_2Cu_{2.5}O_8$  фазовый переход начинается при 125 К и завершается при 90 К.

Подобные зависимости можно наблюдать при структурных фазовых переходах изолятор–металл. Принадлежность синтезированных материалов к высокотемпературным сверхпроводникам была доказана посредством обнаружения эффекта Мейснера, свойственного только сверхпроводникам. Образец размерами  $7 \times 7 \times 3$  мм и магнит приблизительно таких же размеров с индукцией 20 Г подвешивали к штанге на нитках длиной 30 см таким образом, чтобы образец и магнит соприкасались и после отталкивания не могли разворачиваться. При погружении в жидкий азот образец и магнит отталкивались на 1 и 1.5 см в случае  $YBaCu_2O_5$  и  $Tl_{1.5}Ba_2Ca_2Cu_{2.5}O_8$  соответственно.



**Рис. 3.** Температурная зависимость  $R/R_0$ ;  $R$  — сопротивление в зависимости от температуры;  $R_0$  — сопротивление при комнатной температуре  $YBaCu_2O_5$ .



**Рис. 4.** Температурная зависимость  $R/R_0$ ;  $R$  — сопротивление в зависимости от температуры;  $R_0$  — сопротивление при комнатной температуре  $Tl_{1.5}Ba_2Ca_2Cu_{2.5}O_8$ .

Авторы благодарят Н.Е. Тимощенко и Е.Б. Шадрина за полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] W.E. Pickett. Rev. Mod. Phys. **61**, 443 (1989).
- [2] Г.М. Элиашберг. Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников. Мир, М. (1990). С. 507.
- [3] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu. Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).
- [4] Y. Kubo, Y. Nakabayashi, J. Tabuchi. Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1888 (1987).