

05.4

© 1990

ПОТЕРЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ КРИСТАЛЛАМИ

 $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$

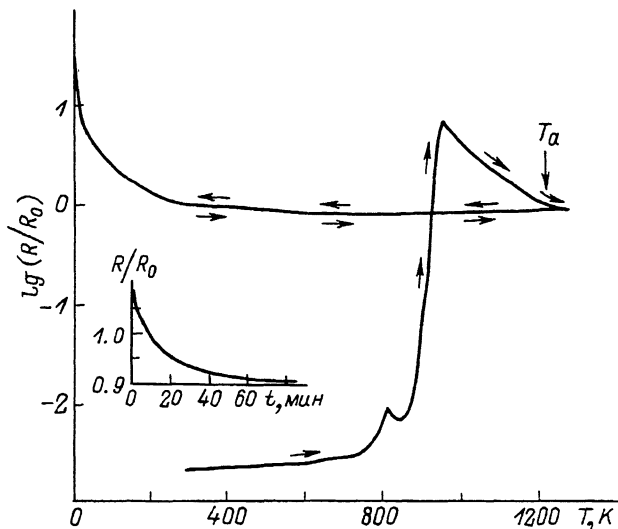
В.П. Набережных, В.И. Гкач,
 В.М. Свистунов, О.М. Белешов,
 А.И. Лимановский, И.А. Гайна,
 В.Ю. Каменева

Известно, что сверхпроводящие свойства оксидов металлов существенно зависят от способа приготовления образцов, в частности от режима высокотемпературного отжига. Одним из перспективных методов синтеза оксидов представляется окисление металлической ленты, полученной быстрой закалкой расплава металлов соответствующего состава. Таким способом получены сверхпроводящие образцы оксидов $Yb_1Ba_2Cu_3O_{6.8}$ [1, 2] и $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_{4-y}$ [3]. При этом последний, по данным авторов, имел тетрагональную структуру ($a = 3.78 \text{ \AA}$, $c = 13.25 \text{ \AA}$) и довольно широкий температурный интервал (36–9 К) СП-перехода. Нами были проведены аналогичные эксперименты с металлической основой $La_{2-x}Sr_xCu$, однако сверхпроводящие свойства наши образцы не обнаруживали вплоть до $T = 4.2 \text{ К}$.

Сплав приготавливался из химически чистых La , Sr и Cu в две стадии. Вначале сплавлялись в вакууме La и Cu , затем добавлялся Sr , и плавка осуществлялась под избыточным давлением Ar , что предотвращало потери стронция. Быстроохлажденные ленты толщиной 35–70 мкм, шириной 2–3 мм и длиной до 400 мм получали путем подачи расплава из кварцевого сопла на внешнюю поверхность вращающегося стального или бронзового диска. Температура расплава варьировалась в интервале 750–900 °С. Свежеприготовленные ленты были светло-серого цвета с чисто металлическим блеском и выдерживали без разрушения загиб вокруг провода диаметром 2 мм. Однако с течением времени ленты темнели и охрупчивались. Рентгенографическое исследование этих лент показало, что они в основном являются аморфными, хотя на фоне гало было заметны дифракционные линии, соответствующие $\alpha-La$ и фазе $LaCu$.

ДТА ленточных образцов показал, что при температурах 398 и 473 К имеют место острые экзотермические пики, которые связаны с кристаллизацией аморфной матрицы. В области температур 770–820 К появляется широкий экзотермический максимум (иногда расщепленный), отражающий процесс окисления и образование металлооксидной фазы.

Для контроля состояния образцов в процессе термообработки и последующего тестирования на сверхпроводимость измерялось электросопротивление четырехзондовым методом. Электрические контакты



Изменение относительного сопротивления аморфной металлической ленты с размерами $10 \times 2 \times 4 \cdot 10^{-2} \text{ мм}^3$ состава $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}$ в процессе окислительного нагрева и последующего охлаждения до $T=4.2 \text{ К}$. Скорость нагрева и охлаждения в диапазоне $T=300\text{--}1223 \text{ К}$ составляла $T=10 \text{ К/мин}$. На вставке показана временная зависимость сопротивления при изотермическом отжиге при $T_a=1200 \text{ К}$ (указано стрелкой). $R_0 \approx 97 \text{ Ом}$ – сопротивление окисленного образца при $T=300 \text{ К}$.

создавались путем приваривания к аморфной ленте точечной сваркой платиновых проводов толщиной 0.1 мм .

На рисунке показано поведение сопротивления (в логарифмическом масштабе) образца с содержанием $\text{Sr} (x=0.2)$ при нагреве от комнатной температуры до $T=1223 \text{ К}$ и последующем охлаждении со скоростью $T=10 \text{ К/мин}$. Как видно, окисление приводит к значительному росту сопротивления, которое увеличивается в максимуме примерно в $4.4 \cdot 10^3$ раз по сравнению с исходным металлическим состоянием. Дальнейший нагрев вызывает уменьшение сопротивления, и его изменения приобретают обратимый характер. При охлаждении образца до $T \approx 800 \text{ К}$ наблюдается некоторое понижение сопротивления, а затем рост R вплоть до $T=4.2 \text{ К}$, демонстрируя полупроводниковый характер проводимости и отсутствие сверхпроводящего перехода. Последующие циклы нагрева и охлаждения показывают обратимый характер температурной зависимости сопротивления.

Активационный характер изменения сопротивления после достижения максимума демонстрируется изотермическим отжигом, результат которого (при $T_a=1200 \text{ К}$) приведен на вставке. Сопротивление экс-

пониженно с характерным временем $\tau \approx 30$ мин стремится к равновесному значению.

Аналогичное поведение сопротивления имеет место также и в сплавах с $x=0.1$ и 0.15 . Однако при уменьшении концентрации стронция несколько увеличивается равновесное значение сопротивления при высокой температуре, снижается температура начала роста сопротивления при непрерывном нагреве и увеличивается температурный коэффициент сопротивления. Так, в исследованном сплаве с $x=0.1$ наблюдается падение электросопротивления вплоть до комнатной температуры, при этом значения удельного сопротивления для температур 1200 и 300 К равны 0.186 и 0.118 Ом·см соответственно. Эти значения оказываются на два порядка больше, чем приведенные в работе [4] для керамики с $x=0.175$, синтезированной традиционным способом ($\rho(300) = 0.534 \cdot 10^{-3}$ Ом·см; $\rho(1100) = 1.98 \cdot 10^{-3}$ Ом·см), а температурный коэффициент сопротивления – примерно в 2.5 раза ниже. Тестирование образцов на СП проводилось не только резистивным методом, но и индукционным с помощью автодинного генератора на частотах несколько МГц. При чувствительности порядка $m_0 = 10^{-4}$ г (сигнал/шум 1), определенной по иттриевой СП керамике, на наших образцах массой $m = 3 \cdot 10^{-3}$ г СП-переход не регистрировался вплоть до $T = 4.2$ К.

Известно [5], что сверхпроводящая лантановая керамика при комнатной температуре имеет тетрагональную структуру. Однако детальное рентгеноструктурное исследование монокристаллов с содержанием стронция $x=0.24$, полученных в условиях, близких к равновесным [6], показало, что они имеют ромбическую симметрию с $a = 5.363$ Å, $b = 5.338$ Å и $c = 13.167$ Å, а микродвойникование имитирует псевдотетрагональную симметрию образца. Нами были рассчитаны теоретические дифрактограммы поликристаллических образцов с ромбической и тетрагональной ($a = 3.772$ Å, $c = 13.232$ Å) решетками, координаты атомов которых приведены в работах [6] и [5] соответственно.

Сравнение этих данных между собой, а также с дифрактограммами обычной сверхпроводящей керамики и исследованных ленточных образцов показывает, что различия обнаруживаются только в некоторых тонких деталях, связанных с интенсивностью и расщеплением некоторых максимумов. Тем не менее дифрактограммы СП-керамики лучше совпадают с расчетными для тетрагональной симметрии, а наших образцов – для ромбической, с учетом текстуры, усиливающей линии с индексами ($00l$). Отсутствие на дифрактограммах окисленных образцов неидентифицированных рефлексов свидетельствует (в пределах точности метода) об однофазном характере образующейся структуры.

В работе [6] был сделан вывод, что в равновесных условиях в ромбической решетке происходит упорядочение атомов Sr , замещающих La . Это обстоятельство из-за разной валентности атомов La и Sr должно приводить к потере части кислородных атомов и в равновесном состоянии дефицит кислорода должен составлять

$y = x/2$. В свою очередь, потеря кислорода может снижать T_C или приводить к полной потере СП.

Таким образом, данные структурных исследований указывают на то, что в процессе окисления быстроохлажденной металлической ленты $La_{1-x}Sr_xCu$ при непрерывном нагреве образуется металлооксид с ромбической структурой, а обратимый характер изменений электросопротивления при высоких температурах (см. рисунок) свидетельствует о ее равновесности. С учетом результатов, полученных в работе [6], это обстоятельство может служить причиной отсутствия в исследованных образцах СП-перехода до 4.2 К.

Авторы благодарят профессора Б.Я. Сухаревского за обсуждение результатов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Matsuzaki K., Inoue A., Kimura H., Aoki K., Masumoto T. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 8. P. L 1310-1312.
- [2] Kogure T., Kontra K. Vander Sande J.B. // Physica C. 1988. V. 156. N 1. P. 35-44.
- [3] Matsuzaki K., Inoue A., Kimura H., Moroiishi K., Masumoto T. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 4. P. 334-336.
- [4] Gurvitch M., Flory A.T. // Phys. Rev. Letters. 1987. V. 59. N 12. P. 1337-1340.
- [5] Воронин В.И., Бергер И.Ф., Гошицкий Б.Н. Тез. докл. I Всес. сов. по высокотемпературной сверхпроводимости. Харьков, ФТИНТ. 1988. Т. 2. С. 111-112.
- [6] Симонов В.И., Мурадян Л.А., Тамазян Р.А., Мельников О.К., Быков А.Б., Вайнштейн Б.К. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. В. 5. С. 290-292.

Донецкий физико-технический институт АН УССР

Поступило в Редакцию
4 мая 1989 г.
В окончательной редакции
1 ноября 1989 г.