

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

 $\text{Bi}_2\text{Ca}_3\text{Sr}_2\text{Cu}_4\text{O}_{12+\delta}$ В. В. Силицын, И. О. Башкин, Е. Г. Понятовский, В. И. Ращупкин,
С. Ф. Кондаков, В. М. Прокопенко

В системе $\text{Bi}-\text{Ca}-\text{Sr}-\text{Cu}-\text{O}$ обнаружен большой набор фаз, среди которых имеются сверхпроводящие со значениями T_c от ~ 80 до 123 K [1, 2]. Многообразие фаз затрудняет получение однофазных образцов, при этом примеси неосновных фаз в синтезированной керамике приводят к дополнительным аномалиям при измерении сверхпроводящих свойств и усложняют структурные исследования. Изучение влияния водорода на свойства ВТСП, в первую очередь $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, показало, что гидрирование на начальной стадии может приводить к увеличению доли ос-

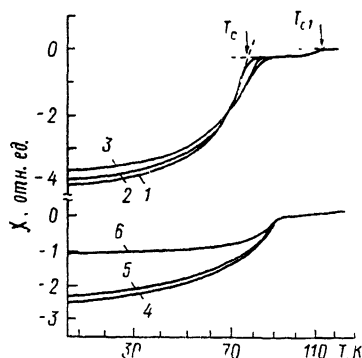


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ керамики $\text{Bi}_2\text{Ca}_3\text{Sr}_2\text{Cu}_4\text{O}_{12+\delta}\text{H}_x$ при различном содержании водорода.

x : 1 — 0, 2 — 0.33, 3 — 0.5, 4 — 0.63, 5 — 0.80, 6 — 1.13.

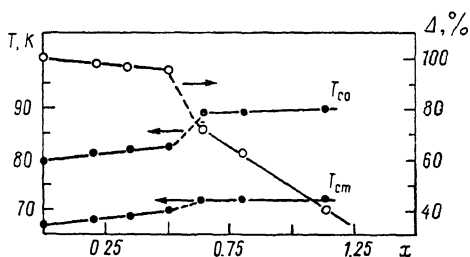


Рис. 2. Изменение T_{co} , T_{cm} и Δ от концентрации водорода x .

новной сверхпроводящей фазы и небольшому повышению T_c ($\Delta T_c \sim \sim 3\text{ K}$) [3].

В данной работе синтезирована ВТСП керамика $\text{Bi}_2\text{Ca}_3\text{Sr}_2\text{Cu}_4\text{O}_{12+\delta}$, определена температура сверхпроводящего перехода в ней и исследовано влияние водорода на T_c . Дополнительный интерес к этому составу был обусловлен предсказанием для него весьма высокого значения $T_c \sim \sim 131\text{ K}$ [4].

Исходную керамику синтезировали по обычной схеме [5]. Порошки Bi_2O_3 , CaCO_3 , SrCO_3 и CuO после тщательного перемешивания отжигали на воздухе при $860-865^\circ\text{C}$ в течение $30-35\text{ ч}$ с промежуточным измельчением, затем дополнительно отжигали в токе кислорода.

Для насыщения водородом порошкообразную навеску керамики ($7-10\text{ г}$) помещали в вакуумируемый реактор, дегазировали непрерывной откачкой в течение 30 мин при $T=50-60^\circ\text{C}$ ($P \approx 10^{-3}\text{ мм рт. ст.}$) и охлаждали. После напуска водорода ($P_{\text{H}_2} \approx 400\text{ мм рт. ст.}$, источник водорода TiH_2) реактор нагревали до температуры $120-125^\circ\text{C}$, при которой и происходило поглощение газа. Концентрацию поглощенного водорода определяли по изменению давления после охлаждения реактора до комнатной температуры. Скорость поглощения водорода в этих условиях оказалась довольно высокой: насыщение до состава $x=\text{ат. H}/0.5\text{ ат. Bi}=0.99$ заняло всего около 1 ч (для сравнения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$ при 90°C насыщается до $\text{H}/\text{Y}=1$ за $\sim 10\text{ ч}$).

Температуру перехода в сверхпроводящее состояние T_c определяли не позже чем через 1 ч после гидрирования индуктивным методом на частоте 113 Гц при амплитуде магнитного поля менее 1 Э. Долю основной сверхпроводящей фазы $\Delta(x)$ оценивали по соотношению суммарных изменений магнитной восприимчивости χ при соответствующем переходе в исходной и гидрированных керамиках.

На рис. 1 приведены экспериментальные кривые $\chi(T)$ для $\text{Bi}_2\text{Ca}_3\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{12+\delta}$ с различным содержанием водорода x . В исходной керамике зависимость $\chi(T)$ обнаруживала две диамагнитные аномалии при $T_{c1}=113\pm 1$ К (примесная фаза) и $T_c=79\pm 0.5$ К (основная фаза), при этом доля сверхпроводящего объема Δ основной фазы значительно превышала примесную $\Delta/\Delta_1 \approx 30$ (рис. 1). Можно выделить два концентрационных интервала влияния водорода на сверхпроводящие свойства основной фазы.

В первом, при $x \leq 0.5$, с увеличением концентрации водорода температуры T_{c0} (начало диамагнитной аномалии) и T_{cm} (середина диамагнитной аномалии) несколько повышаются (причем $dT_{c0}/dx \approx dT_{cm}/dx \sim 6$ К/атом Н), а доля сверхпроводящего объема Δ практически не меняется (рис. 2). В районе концентраций $x=0.5\div 0.6$ величина T_{c0} повышается скачком на $\Delta T_{c0} \sim 7$ К. Изменение T_{cm} при этом менее выражено и составляет $\Delta T_{cm} \sim 2$ К, что указывает на размытие перехода. Дальнейшее увеличение содержания водорода существенно не влияет на величины T_{c0} и T_{cm} , тогда как доля сверхпроводящего объема Δ уменьшается с x (рис. 2). Наличие скачка на зависимостях $T_{c0}(x)$ и $T_{cm}(x)$ позволяет предполагать, что при $x \geq 0.5$ происходит фазовый переход. Суммарное увеличение T_{c0} и T_{cm} при гидрировании до состава $x=1.15$ составило около 10 и 5 К соответственно. Для концентраций водорода $x \leq 0.5$ аномалия восприимчивости χ , связанная с примесной фазой, была вполне отчетливой (причем T_{c1} практически не менялась с x), а при больших концентрациях этот переход становился практически неразличимым (рис. 1).

Исходя из приведенных результатов, можно предположить, что при $x \leq 0.5$ некоторое повышение величины T_{c0} связано с образованием твердого раствора водорода в керамике $\text{Bi}_2\text{Ca}_3\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{12+\delta}$. Фазовый переход в гидридную фазу, имеющий место в районе $x=0.5\div 0.6$, возможно, связан с упорядочением водорода. При $x \geq 0.6$ состоянии, по-видимому, неоднородное, весьма вероятно аморфизация керамики, как это происходит, например, и в других керамиках, например в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [6]. Однако не следует исключать возможность того, что внедрение водорода может вызывать перераспределение в кислородной подрешетке, приводя к описанным выше эффектам.

Список литературы

- [1] Maeda H., Tanaka Y. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 2. P. L209—L210.
- [2] Zhao Min Guan, Zhao Xiao Ning, Zheng Xiao Lan // Z. Phys. B. 1988. V. 73. N 1. P. 1—3.
- [3] Reilly J. J., Suenaga M., Johnson J. R. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 10. P. 5694—5697.
- [4] Wheatley J. H., Hsu T. S., Anderson P. W. // Nature. 1988. V. 333. N 6169. P. 121.
- [5] Ono A., Kosuda K. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 6. P. 1007—1008.
- [6] Johnson J., Suenaga M. et al. // Intern. Symp. on Metal—Hydrogen Systems, 4—9 September 1988, Stuttgart, FRG.

Институт физики твердого тела АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
4 мая 1989 г.