

# ДОСЛІДЖЕННЯ НАДПРОВІДНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КЕРАМІКИ $CdBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ .

В.В. Бунда<sup>1</sup>, Р.Т. Марійчук<sup>2</sup>, С.О. Бунда<sup>2</sup>,  
П.П. Попович<sup>2</sup>, А.М. Соломон<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ужгородський державний інститут інформатики, економіки і права, 88015, Ужгород,  
вул. Заньковецької, 87 "Б"

<sup>2</sup> Ужгородський державний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

<sup>3</sup> Інститут електронної фізики АН України, 88000,  
вул. Університетська, 21

На основі кореляційного співвідношення "критична температура – енергетичний параметр" здійснено прогноз щодо можливості реалізації надпровідного стану в сполуках гомологічного ряду  $CdBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ . Одержано кераміку гомологічного ряду  $CdBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$  ( $n=1,2,3$ ) методом твердофазного синтезу. Проведено рентгенофазовий аналіз синтезованих зразків. Встановлено, що всі зразки були гетерофазними. Крім домінуючих фаз  $BaCuO_2$  та  $CaCdO_2$  виявлено присутність невідомої фази. Досліджено температурну залежність електропровідності зразків після різних режимів термообробок. Виявлена аномалія на залежності  $R=R(T)$ , що можливо пов'язано з присутністю в зразках надпровідної фази з  $T_c \approx 103$  К.

## Вступ

Відкриття надпровідності в Ві- [1], Тl- [2] та Hg-вмісних [3] купратах підтвердили існування гомологічних рядів  $ABa_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ , де  $A$  - Ві, Тl або Hg,  $n=1,2,3...$  Останнім відкритим класом ВТНП матеріалів є ртутьвмісні ряди  $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$  з температурами надпровідного переходу - 94 К ( $n=1$ ) [4], 123 К ( $n=2$ ) [5] та 133 К ( $n=3$ ) [6]. Однак поряд з високими критичними параметрами, ці матеріали мають ряд недоліків. Це низька стабільність, а наявність оксиду ртуті обумовлює високу токсичність, летучість, та як наслідок - нетехнологічність. Необхідність застосування технологій з високим тиском значно обмежує використання. Саме ці недоліки стимулюють пошук ізоструктурних аналогів.

Подібність хімічних властивостей та близькість іонних радіусів ( $r_{Hg^{2+}} = 0,112$

нм,  $r_{Ba^{2+}} = 0,103$  нм) ртуті та кадмію дає підстави прогнозувати існування гомологічних рядів  $CdBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ .

Спроба одержання зразків  $CdBa_2Ca_2Cu_3O_x$  методом твердофазного синтезу проведена в [7]. Однак одержані зразки були гетерофазними. Основними фазами були  $BaCuO_2$  та  $CaCdO_2$ . По результатам рентгенівського фазового аналізу, крім вищевказаних фаз, присутні невеликі кількості неідентифікованих фаз. Магнітні дослідження зразків виявили наявність 7-8 об.% надпровідної фази з  $T_c$ (поч.) = 107 К. Мікросондовим аналізом зразків виявлено присутність домішкових фаз  $CdBaCaCuO_{4+\delta}$ ,  $CdBaCa_2CuO_{5+\delta}$ ,  $CdBa_2Ca_3Cu_3O_{11+\delta}$ . Достовірно відомо, що фази  $BaCuO_2$  та  $CaCdO_2$  є напівпровідниками, тому надпровідні властивості зразків з нашої точки зору можуть бути пов'язані тільки з домішковими фазами.

В роботі [8] досліджено зразки  $CdBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$ , де атоми кальцію частково заміщені на атоми ітрію. Номінальний склад зразків  $CdBa_2(Ca_{1-x}Y_x)Cu_2O_y$ , де  $x=0;0.3$ . Рентгенівський фазовий аналіз показав близько 12 об.% фази  $Cd-1212$  в зразках номінального складу  $CdBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$ . Надпровідного переходу в цих зразках не виявлено. В зразках номінального складу  $CdBa_2(Ca_{0.7}Y_{0.3})Cu_2O_y$  виявлено надпровідний перехід при 103 К.

Про одержання ромбічної фази  $Cd_{0.8}Ba_2(Ca_{0.4}Y_{0.7})Cu_{3.5}O_y$  (тип  $YBa_2Cu_3O_7$ ) повідомляється в [9]. Надпровідний перехід зафіксовано при 80 К.

Таким чином, при спробі одержання зразків гомологічного ряду  $CdBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$  виявлено надпровідність при 103-107 К. На відміну від меркурій-місних аналогів використання високих тисків при синтезі не є необхідним. Однак отримані зразки є не однофазними, а концентрація надпровідної фази складає всього

7-8 об.%. Точний склад, та структура надпровідної фази не встановлені. Метою даної роботи є одержання зразків  $CdBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$  ( $n=1,2,3$ ), визначення їх фазового складу та дослідження електро-фізичних властивостей.

#### Ідеологія вибору об'єктів дослідження

На даний час сформувався деякий "емпіричний" образ типового оксидного надпровідника. Розвивається феноменологічний та мікроскопічний підхід для опису теорії самого явища. Склалася така ситуація, що зараз неможливо віддати перевагу жодній із теоретичних моделей і в повній мірі використати їх для пошуку нових ВТНП. Однак вже виявлені деякі емпіричні закономірності, які дають можливість в значній мірі звзвити фронт пошуку останніх та зробити деякі узагальнюючі висновки стосовно надпровідникових гомологічних рядів [10].

На сьогоднішній день відомо порядку 14 кореляційних закономірностей типу "критична температура ( $T_c$ )" – "параметр

( $\alpha_i$ )" (кристалохімічний, мікроскопічний, електронний тощо). Перша послідовна і обгрунтована методика пошуку кореляційних залежностей типу  $T_c = f(\alpha_i)$  для звичайних надпровідників типу А-15 була розроблена Маттіасом [11] і Дж. Хальмом [12]. Проведені ними дослідження дозволили встановити, що найважливішим параметром, котрий корелює із  $T_c$ , є середнє число валентних електронів, які приходяться на один атом -  $n_v(e/a)$  ( $\alpha_1 = n_v$ ) [11,12].

Першу спробу застосувати правило Маттіаса до ВТНП матеріалів здійснив Масагіро Кітада [13], розглянувши ряд перовскіту  $A_1M_mO_n$  і показавши, що для сполуки  $YBa_2Cu_3O_9$   $\alpha_3=4,75$ . Однак цей результат є вельми спірним. Справа в тому, що правило Маттіаса сформульоване і задовільно виконується для речовин і сполук із металевим характером хімічного зв'язку, де валентні електрони різних атомів можна вважати повністю колективізованими. У випадку ВТНП ми маємо киснево-вмісні сполуки, котрі характеризуються значною долею іонності та ковалентності хімічного зв'язку. Нами в роботі [14] розроблено методику напрямленого пошуку високотемпературних надпровідників з високими критичними температурами. Методика ґрунтується на кореляційному співвідношенні між критичною температурою та деяким енергетичним параметром  $T_c=T_c(\text{bun})$ . При цьому вперше одержана аналітична залежність температури надпровідного переходу від параметра. Вона має значну прогностичну цінність і дає можливість провести оцінку максимального значення  $T_c$  для заданого складу надпровідника:  $T_c(\text{bun}) = a + b \text{ bun}^{1.5} + c \text{ bun}^{-2} \ln \text{ bun}$ . Проведені нами оцінки показують, що в сполуках гомологічного ряду  $CdBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$  може реалізуватися надпровідний стан при значеннях  $T_c > 100\text{K}$ .

#### Методика експерименту

Зразки  $CdBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$  ( $n=1,2,3$ ) одержані методом твердофазного синтезу. В якості вихідних речовин використовували  $CdO$  (ч.д.а.),  $BaCO_3$  (х.ч.),  $CaCO_3$  (х.ч.) та  $CuO$  (ч.д.а.). Синтез проводили у три етапи. На першому етапі стехіометричну суміш  $BaCO_3$ ,  $CaCO_3$  та  $CuO$  спікали при  $900-930^\circ\text{C}$  протягом 24 годин в алундових тиглях. Одержану кераміку номінального складу  $Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+1+\delta}$  перетирали в агатовій ступці з відповідною кількістю  $CdO$  і спресовували в таблетки під тиском  $25-30$  МПа. Одержані таблетки повторно відпалювали при  $930^\circ\text{C}$  протягом 24 годин і охолоджували до кімнатної температури в режимі встигаючої печі. Частину таблеток було відібрано для електрофізичних досліджень. Третій етап полягав у охолодженні зразків в кисневому потоці від  $550^\circ\text{C}$  до кімнатної температури з швидкістю  $15^\circ\text{C}$  за годину.

Рентгенівський аналіз здійснювали методом порошку на дифрактометрі ДРОН-2 з використанням фільтрованого нікелем мідного випромінювання ( $CuK_\alpha$ ). Обробку результатів досліджень проводили за допомогою пакету програм Microcal Origin 5.0.

В дослідженнях температурної залежності електропровідності було використано установку на базі комплексу TestPoint. Характеристики зразків було отримано чотиризондовим методом. Комбіновані контакти були виготовлені з індію, який механічно наносився на поверхню, та припою, за допомогою якого кріпилися мідні дроти. Для вимірювання температури використовувався термочутливий датчик на основі аморфного вуглецю. Напруга на термодатчику вимірювалася нановольтметром Keithley 181. Спад напруг на внутрішніх контактах реєструвався мікроемвольтметром Keithley 2000.

Вимірювальний струм  $I=10$  мА. Для компенсування контактних явищ струм періодично міняв знак. Для аналізу використовувалося середнє значення спаду напруг при двох струмах різної полярності. Виміри було проведено, як в напрямку від високих до низьких температур, так і на-

впаки. Помітного гістерезису між двома вітками  $R=R(T)$  не виявлено, тому ми приводимо тільки по одній вітці. В якості охолоджуючого агента використовували рідкий гелій; для нагрівання застосували штучно створений градієнт температур в напрямку отвору дюару. Регулювання температури виконували позиціонуванням зонду.

### Обговорення результатів

Одержані зразки являли собою полікристалічні таблетки чорного кольору діаметром  $16$  і товщиною  $3$  мм. Рентгенофазовий аналіз показав, що всі отримані зразки є гетерофазними. Домінуючі фази ідентифіковані як  $BaCuO_2$  та  $CaCdO_2$  (їх рефлекси на рисунках відповідно позначені). Крім рефлексів вказаних фаз, на дифрактограмах виявлено рефлекси оригінальних фаз (рис.1-3.). По значеннях інтенсивностей відбитих рентгенівських рефлексів встановлено, що концентрація оригінальної є фази максимальною в зразку із номінальним складом  $CdBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$  (рис.2.).

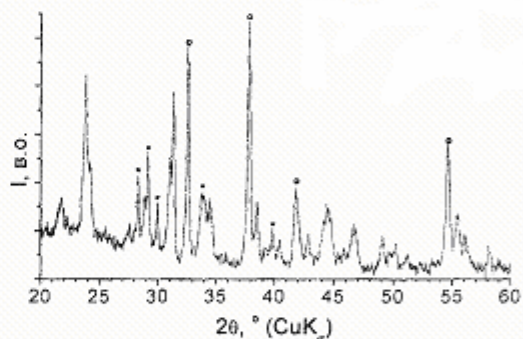


Рис.1. Дифрактограма зразку номінального складу  $CdBa_2CaCuO_{5+\delta}$  (\*- $BaCuO_2$ , o- $CaCdO_2$ ).

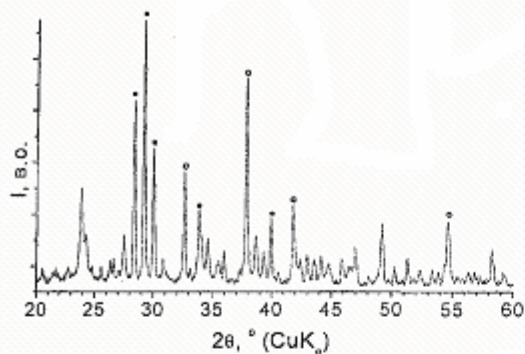


Рис.2. Дифрактограма зразку номінального складу  $CdBa_2CaCu_2O_{6.5}$  (\*- $BaCuO_2$ , o- $CaCdO_2$ ).

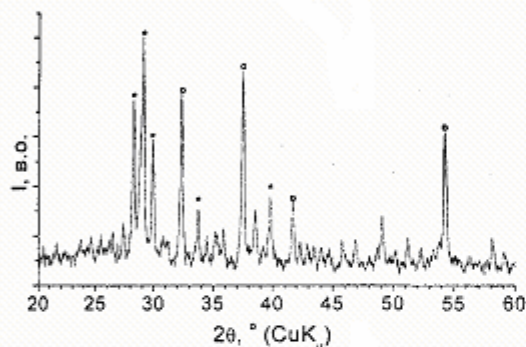


Рис.3. Дифрактограма зразку номінального складу  $CdBa_2Ca_2Cu_3O_{8.5}$  (\*- $BaCuO_2$ , o- $CaCdO_2$ ).

До відпалу в кисні зразки характеризувалися класичним напівпровідниковим характером температурної залежності опору. Після третього етапу термообробки в атмосфері кисню температурний хід опору зразків змінився: на залежності  $R=R(T)$  з'явився перегин при  $(88 \div 103)$  К (рис.5-7). При температурі нижче цього перегину залежність  $R = R(T)$  має вигляд, характерний для надпровідника нижче критичної температури. Цей факт дозволяє припустити, що в зразку міститься надпровідна фаза (або фази).

Припущення, що зразок є сумішшю надпровідної і напівпровідникової фаз, які утворюють гранули, для даного випадку не підходить, оскільки в цьому випадку ми мали б отримати криву, подібну до зо-

браженої на рис.4. Легко бачити, що при  $T \approx 80$  К є злом, який можна ідентифікувати як надпровідний перехід. Надалі залежність  $R=R(T)$  носить напівпровідниковий характер. Якщо нижче  $T_c$  продовжити графік в бік нижчих температур, то із порівняння з експериментальним графіком можна отримати опір ВТНП фази вище критичної температури.

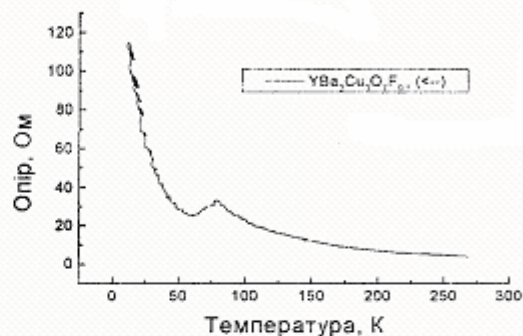


Рис.4. Температурна залежність електропровідності зразку номінального складу  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}F_{0.1}$ .

Приймаючи до уваги гранульовану структуру зразка його опір можна представити у вигляді суми двох компонентів: інтрагранулярної та інтергранулярної. Перша характеризує собою опір самої гранули, тому вище  $T_c$  це значення повинно прямувати до нуля. Друга компонента по суті є міжзеренним опором. Якщо обидві гранули знаходяться у надпровідному стані, то між ними може виникнути джозефсоновський перехід. Припустивши, що сегреговані внаслідок нестехіометричності зразка на поверхнях сполуки утворюють контакт, котрий має напівпровідникові властивості, то  $T > T_c$  повинен реалізуватися напівпровідниковий стан. В міру охолодження зразка все більше число гранул стає надпровідниковим, і між ними утворюється все більша кількість джозефсоновських переходів. В цьому зв'язку опір системи монотонно знижується. В даному випадку опір не стає нульовим внаслідок присутності критичної концентрації діелектричних фаз.

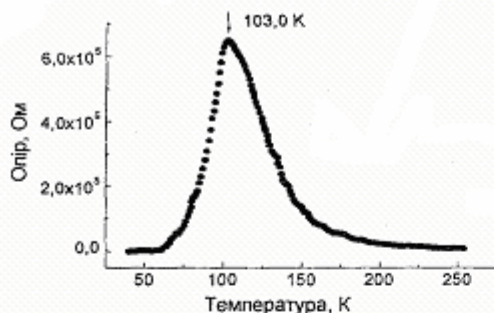


Рис.5. Температурна залежність електропровідності зразку номінального складу  $CdBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$ .

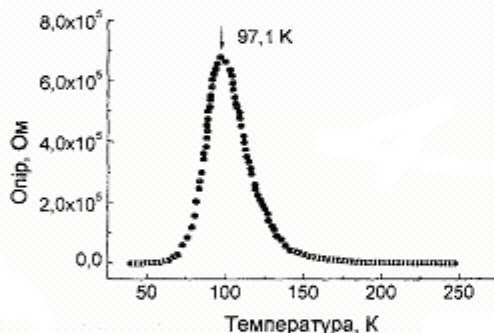


Рис.6. Температурна залежність електропровідності зразку номінального складу  $CdBa_2Ca_7Cu_3O_{8+\delta}$ .

Одним із можливих пояснень надпровідних властивостей досліджуваних нами зразків є присутність фаз системи  $Ba-Ca-Cu-O$ , що були досліджені в [15]. Однак одержання надпровідних зразків цієї системи вимагає обробки в кисневій атмосфері при високому тиску (5-10 ГПа). В даній роботі цього прийому не застосовували.

1. K. Chav, R.W. Berton, A.F.Marshall et al. Physica C. - 1988. - V. 152, N 5. - P. 475 - 478.

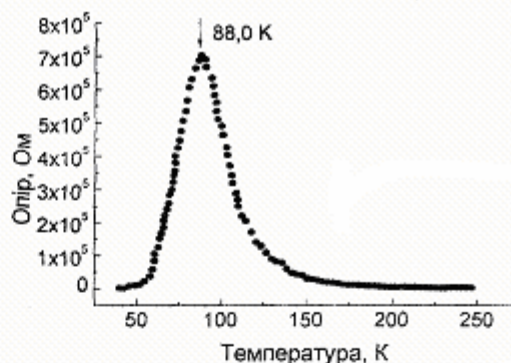


Рис.7. Температурна залежність електропровідності зразку номінального складу  $CdBa_2CaCuO_{5+\delta}$ .

Можливо, що особливу роль відіграє наявність кадмію. Однаковість характерних ступенів окислення в оксидах (+2) та всіх металів системи  $Cd-Ba-Ca-Cu-O$  та близькість іонних радіусів ( $r_{Cd^{2+}} = 0,103$  нм,  $r_{Cu^{2+}} = 0,101$  нм,  $r_{Ca^{2+}} = 0,106$  нм,) робить можливим взаємні ізовалентні заміщення. Тому входження атомів кадмію в позиції атомів міді або (та) кальцію може носити такий же стабілізуючий характер для метастабільної надпровідної фази, як і високий тиск кисню для зразків системи  $Ba-Ca-Cu-O$ .

Однак ми не маємо підстав виключати можливість існування надпровідних фаз в системі  $Cd-Ba-Ca-Cu-O$ . Очевидно, що вказані склади не є оптимальними і вимагають детального дослідження особливостей утворення кераміки з метою коригування технології синтезу.

2. H.Ihara, R.Sugise, M.Hirabayashi et al. Nature - 1988. - V. 334, - P. 510 - 511.

3. M.Hirabayashi, K.Tokiwa, H.Ozawa et al. Phys.C.-1994.-v.219.-P.6-9.
4. Y.Cao, Q.Xiong, Y.Y. Xue, C.W.Chu Phys. Rev. B. - 1995. - V. 52, N 9. - P.6854-6857.
5. O.Chmaissem, J.D. Jorgensen, K. Yamaura et al. Phys. Rev. B. - 1996. - V. 53, N 21. - P.14647-14655.
6. D.Pelloguin, V.Hardy, A. Maignan Phys. Rev. B. - 1996. - V. 54, N22. - P.16246-16253.
7. N.Balchev, V. Lovchinov, E. Gattaf and A.Staneva J. Superconductivity - 1995.- V. 8, N 3.- P. 333 - 335.
8. N.Balchev, K. Konstantinov, B. Kunev et al. J. Superconductivity - 1999.-V. 12, N 2.- P. 431 - 434.
9. N.Balchev, V. Lovchinov, E. Gattaf et al. Superconductivity - 1995.-V. 8, N 3.- P. 329 - 334.
10. В.В. Мошалков, Б.А. Поповкин. ЖВХО.-1989.-т.34, №4.-с.451-458.
11. Matthias В.Т. In "Progr. in Low Temperat. Phys."//Ed. Gorter С., № Н. Publ.Co.-1957.-Amsterdam.-2.-138p.
12. White M.R., Geballe Н.Т. Long range order in solids//Academic Prees New York - San Francisco - London.- 1979.
13. Сверхпроводимость полупроводников и переходных металлов/М. Коэн, Г. Гледстоун, М. Йенсен, Дж. Шриффер//М.: Мир.-1972.- 316с.
14. Bunda V.V. Proceeding of International Conference «The Centenary of the Electron». –Uzhgorod, 1997.
15. С.-Q. Jin, S. Adachi, X.-J.Wu et al. Physica C. - 1994. - V. 223, P. 238 -242.

## SUPERCONDUCTIVITY INVESTIGATION OF $\text{CdBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ CERAMICS

**V.V. Bunda<sup>1</sup>, R.T. Mariychuk<sup>2</sup>, S.O. Bunda<sup>2</sup>,  
P.P. Popovich<sup>2</sup>, A.M. Solomon<sup>3</sup>**

1 Uzhgorod State Institute of Information Sciences, Economics and Law, 294015, Uzhgorod,  
Zankovetskaya str., 87 "B"

2 Uzhgorod State University, 88000, Uzhgorod, Voloshin str., 54

3 Institute of Electronic Physics, 88000, Uzhgorod, Universitetskaya str., 21

On basis of correlation "critical temperature – energy parameter" is carried out the prognosis about a possibility of realization of the superconducting state in  $\text{CdBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$  homologous series compounds. The homologous series of  $\text{CdBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$  ( $n=1,2,3$ ) ceramics were obtained by solid state reaction. The samples were examined by XRD analysis. All samples were multiphase. The  $\text{BaCuO}_2$  and  $\text{CaCdO}_2$  were founded as major phases. The presence of unknown phase was founded. The temperature dependencies of resistivity were carried out for samples after different thermoproceedings. The anomalies on  $R=f(T)$  curves are associated with presence of superconducting phase ( $T_c \approx 103$  K).