Получение сверхпроводящей керамики $CdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и исследование ее электрофизических свойств

В.М. Алиев, С.А. Алиев, С.С. Рагимов, Г.Дж. Султанов, Б.А. Таиров

Институт физики НАН Азербайджана, пр. Г. Джавида, 33, Баку, 1143, Азербайджан E-mail: v aliev@bk.ru

Статья поступила в редакцию 30 октября 2009 г, после переработки 13 мая 2010 г.

Получен новый сверхпроводящий керамический материал состава $CdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Установлено, что при полном замещении иттрия на кадмий в системе Y–Ba–Cu–O сохраняется сверхпроводящий переход (при 86 K). Методом рентгенофазного анализа установлено, что кристаллическая структура при замене Y на Cd в составе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ остается неизменной, идентифицированные пики совпадают. На температурной зависимости удельного сопротивления наряду со стабильным СП переходом вблизи 275 K обнаружен фазовый переход, который при повторных циклах измерений смещался в сторону низких температур (252 K), а затем полностью исчезал. Исследование температурной зависимости теплопроводности k в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $CdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ показали, что до СП перехода k слабо зависит от температуры. Замещение иттрия кадмием в исходном ВТСП материале привело к значительному возрастанию решеточной теплопроводности. В результате измерений термоэдс определено, что термоэдс $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ имеет положительный знак, а термоэдс $CdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ — отрицательный знак проводимости.

Отримано новий надпровідний керамічний матеріал складу $CdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Встановлено, що при повному заміщенні іттрія на кадмій у системі Y–Ba–Cu–O зберігається надпровідний перехід (при 86 K). Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що кристалічна структура при заміні Y на Cd у складі $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ залишається незмінною, ідентифіковані піки співпадають. На температурній залежності питомого опору поряд з стабільним НП переходом поблизу 275 K виявлено фазовий перехід, який при повторних циклах вимірів зміщався убік низьких температур (252 K), а потім повністю зникав. Дослідження температурної залежності теплопровідності k у $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ та $CdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ показали, що до НП переходу k слабко залежить від температури. Заміщення ітрія кадмієм у істотному ВТНП матеріалі привело до значного зростання граткової теплопровідності. У результаті вимірів термоерс визначено, що термоерс $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ має позитивний знак, а термоерс $CdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ — негативний знак провідності.

PACS: 74.72.Вк Купраты на основе Y.

Ключевые слова: сверхпроводимость, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $CdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, электронная проводимость, термоэдс, теплопроводность.

Введение

Со времени открытия ВТСП в купратных материалах предпринимались попытки улучшения сверхпроводящих характеристик путем изоморфных замещений одного из компонентов. Отметим, что Y-Ba-Cu-O, несмотря на максимальное число возможных изоморфных замещений [1-8], не входит в число систем, где изоморфное гетеровалентное замещение приводит к увеличению температуры перехода T_c . Несмотря на это, исследование замещения в классической структуре YBa₂Cu₃O_{7- δ} остается актуальной проблемой, поскольку позволяет сделать определенные выводы о механизме сверхпроводимости и вкладе в сверхпрово-

димость Y, Ba, Cu слоев. Наиболее детально исследовано замещение иттрия на редкоземельные элементы: Nd, Tm, Sm, Gd, Er, Yb, La, Dy, Ho и т.д. Иттрий замещается большинством лантанидов, и это не приводит к ухудшению сверхпроводящих свойств (если не используются церий и празеодим).

Несмотря на гетеровалентность иттрия и кадмия, они близки по ионному радиусу, это дало основание для проведения исследований по замещению в Y-Ba-Cu-O иттрия на кадмий.

Ранее нами в работах [9,10] было произведено в системе Y–Ba–Cu–O частичное замещение иттрия на кадмий. Получение $Y_{1-x}Cd_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ проводилось в два

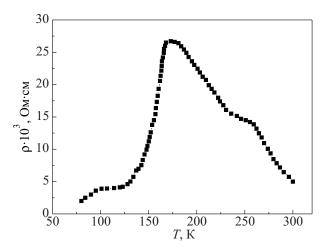


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления образца $CdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, полученного по технологи [9,10].

этапа. На первом этапе исходные компоненты в стехиометрическом соотношении перемешивались и отжигались в воздушной среде при температуре 1123 К в течение 25 часов. На втором этапе полученные составы отжигались в среде кислорода (P=1,2-1,5 атм) при температуре 1193 К в течение 25 часов и медленно охлаждались до комнатной температуры. Было рассмотрено влияние подобного замещения на электрические свойства. Установлено, что при замещении иттрия кадмием в составе $Y_{1-x}Cd_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ до x=0,8 сверхпроводящий переход (СП) сохраняется при $T_c \sim 86-90$ К. При полной замене Y на Cd в составе YBa₂Cu₃O_{7- δ} были получены высокоомные образцы, обладающие СП при более низких температурах (рис. 1). Однако характер кривых предсказывал возможность получения

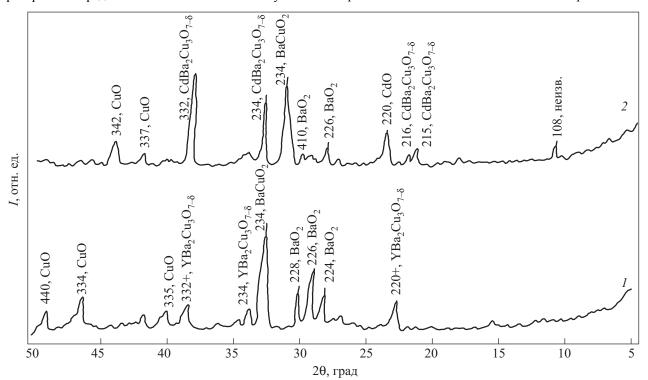
сверхпроводящего состояния в более низкоомных образцах $CdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ за счет изменения технологического режима. Отметим, что имелось сообщение о возможности улучшения СП параметров путем поиска оптимального режима синтеза [11].

В данной работе поставлена задача получения сверхпроводящей керамики $CdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с помощью изменения технологического режима синтеза, проведения рентгенофазного анализа и исследования влияния полной замены Y на Cd на ее электрофизические свойства.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исходные компоненты (Y_2O_3 , CdO, BaCO₃ и CuO) составов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и CdBa $_2Cu_3O_{7-\delta}$ в стехиометрическом соотношении перемешивались, прессовались и отжигались в платиновом тигле в воздушной среде при 1193 К в течение 22 часов. По завершении нагрева полученный материал заново перетирался, прессовался и выдерживался при этой температуре еще пять часов. Затем температура повышалась до 1273 К, и материал выдерживался при этой температуре в течение одного часа. Далее температура понижалась до прежнего уровня, после двухчасовой выдержки материал медленно охлаждался до комнатной температуры.

С целью определения фазового состава полученных ВТСП материалов образцы $CdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ были подвергнуты рентгенофазовому анализу. Рентгенофазовый анализ произведен на дифрактометре ДРОН-3,0 с использованием CuK_{α} -излучения. Результат анализа представлен на рис. 2. Экспериментальные и расчетные величины межплоскостных расстояний в



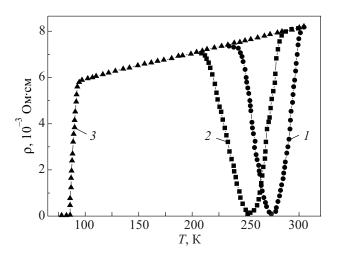
Puc. 2. Рентгенограмма образцов: YBa₂Cu₃O_{7- δ} (1), CdBa₂Cu₃O_{7- δ} (2).

них хорошо согласуются. Дифракционные пики на рентгенограмме образцов идентифицируются в орторомбической ячейке с параметрами, a=3,82 Å, b=3,88 Å и c=11,68 Å. На основе рентгенограммы выявлено, что при замене Y на Cd все идентифицированные пики совпадают с незначительными смещениями дифракционных углов. Таким образом, нами были получены сверхпроводящие керамики состава $CdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Электрические измерения проводились четырехзондовым методом на постоянном токе. Измерительный ток составлял 2 мА. Регистрация температуры проводилась с помощью медь-константановых термопар. Термопары приклеивались серебряной пастой на грань образца на расстоянии 8 мм. Для устранения паразитной эдс, вызванной перепадом температуры между их холодными и теплыми концами, перед выходом из ячейки, где монтируется образец, медь-константановые провода наматывались на медный стержень (имеющий контакт с хладоагентом) и фиксировались клеем БФ-2. Регистрация сигналов с термопар производилась с помощью компаратора напряжений, что делало возможным практически полностью скомпенсировать паразитные эдс до начала измерений. Температурный шаг измерений зависимости $\rho(T)$ составлял 0,5-1 K.

Содержание кислорода в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $CdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ было определено по методике, описанной в работе [12], индексы по кислороду полученных образцов составляют 6,83 и 6,55 соответственно.

Результаты измерения температурной зависимости удельного сопротивление $\rho(T)$ образца $CdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в интервале 77–300 К представлены на рис. 3. Видно, что при 275 К $\rho(T)$ проходит через глубокий минимум (рис. 3, кривая I). При повторном измерении (после 72 часов) минимум сместился в сторону низкой температуры (252 К) (рис. 3, кривая I), а при третьем измерении (еще через 24 часа) минимум исчез полностью



Puc. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления образца CdBa₂Cu₃O_{7– δ} .

(рис. 3, кривая 3). На рис. 3 видно, что поведение высокотемпературных минимумов на зависимостях $\rho(T)$ подобно поведению сверхпроводящих переходов. Для подтверждения существования этих особенностей требуются дополнительные исследования.

В последние годы в литературе появился цикл работ, посвященных псевдощелевым эффектам в ВТСП материалах [13–22]. Как отмечается в этих работах, псевдощель — уникальное явление, обнаруженное только в ВТСП. Оно проявляется при измерениях туннелирования, фотоэмиссии, теплоемкости и других свойств ВТСП. Считается, что при некоторой температуре $T^* > T_c$ перераспределяется плотность состояний на поверхности Ферми: на части этой поверхности плотность состояний уменьшается. Ниже температуры T^* соединение находится в состоянии с псевдощелью.

Подобные псевдощелевые явления наблюдались в работах [16–22] как в легированных, так и в замещенных образцах ВТСП материалов. В этих работах обсуждены возможные механизмы образования псевдощелевого состояния в ВТСП материалах.

Считаем, что обнаруженные нами глубокие минимумы на температурной зависимости сопротивления $CdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, вероятно, связаны с псевдощелевым состоянием образца. Замещение в иттриевых ВТСП иттрия на кадмий, на наш взгляд, приводит к формированию куперовских пар электронов при температурах выше критической T >> T_c , и создаются условия для образования псевдощели [23] с последующим установлением их фазовой когерентности при T < T_c .

Результаты измерений температурной зависимости удельных сопротивлений $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $CdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в интервале температур 77–200 К представлены на рис. 4. Как видно, зависимость $\rho(T)$ в нормальной фазе имеет металлический ход, переходы в СП состояние происходят при 90 и 86 К соответственно. Видно, что удельное сопротивление $CdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ почти в 5 раз меньше, чем в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, полученном при одинаковых условиях синтеза.

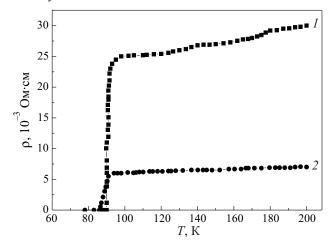
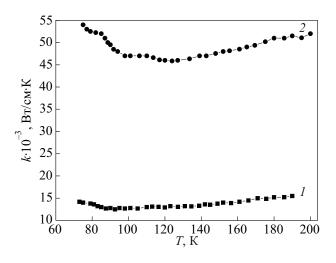


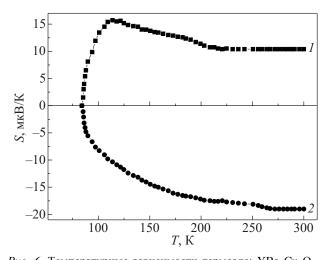
Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов: $Ba_2Cu_3O_{7-\delta}(I)$, $CdBa_2Cu_3O_{7-\delta}(2)$.



Puc. 5. Температурные зависимости теплопроводности образцов: $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}(I)$, $CdBa_2Cu_3O_{7-\delta}(2)$.

Исследования теплопроводности высокотемпературных сверхпроводников представляют интерес, поскольку могут дать дополнительную информацию о качестве этого материала. С этой целью была исследована теплопроводность k YBa₂Cu₃O_{7- δ} и CdBa₂Cu₃O_{7- δ} в интервале температур 70-300 К. На рис. 5 приведены данные о зависимости k(T). Электронная доля теплопроводности k_e была оценена согласно соотношению Видемана—Франца ($k_e = LT/\rho$, где L — число Лоренца) с учетом степени вырождения и механизма рассеяния электронов. Несмотря на то, что в кадмиевом ВТСП k_e в 4 раза превышает величину k_e в иттриевых керамиках, их относительные доли k_e в общей теплопроводности близки (составляют соответственно 1,4 и 1,1%), поскольку полное замещение Y на Cd приводит к возрастанию k_{sum} в 3 раза. Поэтому общую теплопроводность $k_{\text{sum}}(T)$ можно принять за решеточную теплопроводность. Возрастание решеточной теплопроводности дает основание считать, что полное замещение атомов Y на Cd приводит к значительному уменьшению концентрации дефектов в CdBa₂Cu₃O_{7-\delta}, что и улучшает его качество по сравнению с иттриевой ВТСП.

С целью определения влияния замещения Y на Cd в Y-содержащих ВТСП материалах на носители заряда были проведены исследования термоэдс S. Результаты измерений S в YBa₂Cu₃O_{7- δ} и CdBa₂Cu₃O_{7- δ} представлены на рис. 6. Видно, что термоэдс YBa₂Cu₃O_{7- δ} имеет положительный знак, а для CdBa₂Cu₃O_{7- δ} S < 0. При понижении температуры термоэдс CdBa₂Cu₃O_{7- δ} уменьшается, а термоэдс YBa₂Cu₃O_{7- δ} слегка возрастает. При переходе в СП состояние S обоих образцов резко падает до нуля. Тот факт, что частичное замещение иттрия редкоземельными элементами несущественно влияет на T_c в иттриевых ВТСП, свидетельствует о том, что именно подрешетка Cu-O ответственна за



Puc. 6. Температурные зависимости термоэдс: YBa₂Cu₃O_{7- δ} (*1*), CdBa₂Cu₃O_{7- δ} (*2*).

его сверхпроводящие свойства [24]. В [25] экспериментально подтверждено существование в ВТСП фазе ионов меди в состоянии Cu¹⁺, Cu²⁺, Cu³⁺, т.е. считается общепринятым, что смешанную валентность обеспечивает движение заряда. Исследования полученных составов методами рентгенофазного и нейтронографического анализа [12] позволили заключить, что плоскость, в которой лежит атом иттрия, вакантна по отношению к кислороду. Замещение иттрия на кадмий, на наш взгляд, исключает этот недостаток в плоскости элементарной ячейки CdBa₂Cu₃O_{7-\delta}. Это дает основание считать, что отрицательный знак термоэдс обусловлен насыщением этого состава кислородом. Косвенным подтверждением такого вывода могут служить и результаты работы [12]. В ней экспериментально установлено, что пересыщение иттриевых керамик кислородом ($\delta < 0$) приводит к значениям S < 0. При этом температурная зависимость $\rho(T)$ и значение T_c не изменяются, что подтверждает общую концепцию модели узкой зоны [26].

В конце отметим, что, вероятно, результаты наших исследований могут иметь определенный интерес для теоретического понимания механизма сверхпроводимости.

Заключение

В результате проведенного исследования получены ВТСП материалы типа $CdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$; методом рентгенофазного анализа установлено, что при замене в составе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Y на Cd кристаллическая структура сохраняется. В результате такой замены удельное сопротивление $CdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ значительно уменьшается по сравнению с базовым составом, а теплопроводность возрастает. Исследования показали, что термоэдс $CdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ обладает n-типом проводимости, тогда как в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta} - p$ -типом.

- T. Suzuki, T. Yamazaki, and R. Sekine, J. Mat. Sci. Lett. 8, 381 (1989).
- V.N. Narozhnyi and V.N. Kochetkov, *Phys. Rev.* B53, 5856 (1996).
- M. Murakami, N. Sakai, and T. Higuchi, *Supercond. Sci. Technol.* 12, 1015 (1996).
- 4. А.Л. Соловьев, В.М. Дмитриев, ФНТ **33**, 32 (2007) [Low Temp. Phys. **33**, 23 (2007)].
- Р.В. Вовк, М.А. Оболенский, А.А. Завгородний, А.В. Бондаренко, М.Г. Ревякин, ФНТ 33, 546 (2007) [Low Temp. Phys. 33, 408 (2007)].
- 6. Л.П. Козеев, М.Ю. Каменев, А.И. Романенко, О.Б. Аникеева, В.Е. Федоров, *Материалы 6-й международной* конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение»: Александров, 8–12 сентября 2003, Изд-во ВНИИСИМС.
- 7. Е.В. Якубович, Н.Н. Олейников, В.А. Кецко, И.В. Архангельский, *Докл. РАН* **386**, 502 (2002).
- 8. S. Kambe, G. Samukama, K. Yamaguchi, O. Ishu, I. Shime, T. Nomura, S. Ohshima, K. Okuyama, T. Itoh, H. Suematsu, and H. Yamauchi, *Solid State Phys.* **108**, 283 (1998).
- S.A. Aliev, J.A. Baghirov, S.S. Ragimov, S.A. Huseyhov, V.M. Aliev, I.A. Ismailov, and A.Sh. Mechtiev, *Proc. 2nd Intern. Conf. on Rare Earth Development and Application V*, Beijing, China, May 27–31 (1991).
- 10. S.A. Aliev, S.S. Ragimov, and V.M. Aliev, *Fizika* **10**, No. 4, 42 (2004).
- Е.А. Гудилин, А.П. Солошенко, В.В. Ленников, А.В. Кнотько, Д.А. Ветошкин, Н.Н. Олейников, Ю.Д. Третьяков, Ж. неорган. химии 45, 917 (2000).
- 12. Высокотемпературные сверхпроводники, Д. Нелсон, М. Уиттинхем, Т. Джордж (ред.), Наука, Москва (1988).
- 13. М.В. Садовский, УФН 171, 539 (2001).
- 14. М.Р. Трунин, УФН 175, 1017 (2005).
- Е.Б. Амитин, К.Р. Жданов, А.Г. Блинов, М.Ю. Каменева, Ю.А. Ковалевская, Л.П. Козеева, И.Е. Пауков, ФНТ 31, 323 (2005) [Low Temp. Phys. 31, 241 (2005)].
- 16. Γ.Γ. Сергеева, *ΦΗΤ* **32**, 761 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 502 (2006)].
- 17. Л.А. Боярский, ФНТ **32**, 1078 (2006) [Low Temp. Phys. **32**, 819 (2006)].
- 18. А.Л. Соловьев, В.М. Дмитриев, *ФНТ* **32**, 139 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 99 (2006)].
- 19. А.Л. Соловьев, В.М. Дмитриев, *ФНТ* **32**, 753 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 576 (2006)].
- 20. Г.Г. Сергеева, А.А. Сорока, *ФНТ* **33**, 864 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 639 (2007)].

- 21. А.Л. Соловьев, В.М. Дмитриев, *ФНТ* **35**, 227 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 169 (2009)].
- 22. М.А. Оболенский, Р.В. Вовк, А.В. Бондаренко, *ФНТ* **32**, 1488 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 1131 (2006)].
- А.И. Головашкин, ФИАН им. П.Н. Лебедева, Препринт № 10, Москва (2005).
- 24. E.M. Engler, V.Y. Lee, A.I. Nazzal, R.B. Beyera, G. Lim, S.S. Parkin, P.M. Grant, M.L. Ramirez, J.E. Varquer, and R.J. Savoy, *J. Amer. Chem. Soc.* **109**, 2848 (1987).
- В.В. Немошкаленко, В.Х. Касияненко, Л.И. Николаев, П.В. Гель, С.К. Топлыго, А.Е. Морозовский, СФХТ 3, № 6, ч. 1, 1051 (1990).
- С.А. Казьмин, В.И. Кайданов, Г. Лейсинг, ФТТ 30, 2955 (1988).

Preparation of CdBa₂Cu₃O_{7−δ} superconducting ceramic and investigation of its electrophysical properties

V.M. Aliev, S.A. Aliev, S.S. Ragimov, G.J. Sultanov, and B.A. Tahirov

A new superconducting ceramic material $CdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ is obtained. It is found that a complete substitution Cd for Y the superconducting transition (86 K) in Y-Ba-Cu-O system is retained. The x-ray phase analyses demonstrates that on substitution Cd for Y the crystal structure remains unchanged and the indentified peaks are coincident. The temperature dependence of specific resistivity displays, along with the stable SP transition, a phase transition at 275 K which in repeated experimental cycles is shifted towards lower temperatures (252 K), and it vanishes totally. The investigations of thermal conductivity k for YBa₂Cu₃O_{7-δ} and CdBa₂Cu₃O_{7-δ} indicate that prior to the SP transition k is weakly dependent on temperature. The substitution Cd for Y in the initial HTSP material causes the lattice heat conductivity to increase considerably. The experimental data show that in YBa₂Cu₃O_{7-δ} the thermal emf is positive while in $CdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ it is negative.

PACS: 74.72 Bk Y-based cuprates.

Keywords: superconductivity, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $CdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, electron conductivity, thermal power, thermal conductivity.