

Nguyễn Huy Sinh,

Thân Đức Hiền,

Hoa Văn Khánh

## SIÊU DẪN TRONG HỢP CHẤT



Thay thế Ba vào vị trí Ca trong hệ siêu dẫn  $\text{BiSr}(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Cu}_2\text{O}_y$  với  $0,0 \leq x \leq 0,30$  làm cho đặc tính siêu dẫn thay đổi. Với  $x \geq 0,40$  siêu dẫn biến mất, đặc tính giống bán dẫn biểu hiện trong vùng nhiệt độ  $120\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$  và cấu trúc tứ giác của các pha siêu dẫn bị phá vỡ. Điện trở của mẫu gần như không thay đổi trong vùng  $70\text{K} \leq T \leq 120\text{K}$ .

### MỞ ĐẦU

Các kết quả nghiên cứu về siêu dẫn nhiệt độ cao trên các hệ Y-Ba-Cu-O và Bi-Sr-Ca-Cu-O cho thấy để tạo thành gốm siêu dẫn cần phải có một số nguyên tố hóa trị 3 (như Y, Bi...) và một số nguyên tố hóa trị 2 (như Sr, Ba, Ca...). Muốn tạo thành vật liệu siêu dẫn, cần có sự phù hợp kích thước giữa các nguyên tử trong hợp chất [1]. Một số tác giả khẳng định rằng: Tính phức tạp về hóa học trong tinh thể gốm siêu dẫn có thể làm tăng nhiệt độ chuyển pha  $T_c$  [2, 3] và đặc tính siêu dẫn phụ thuộc vào hàm lượng các nguyên tố hóa trị 2 và 3 chứa trong hợp chất đó [4]. Vậy là khi thay đổi hàm lượng các nguyên tố hóa trị 2 hoặc 3 hoặc khi thay đổi trạng thái hóa trị của Cu đều dẫn đến sự thay đổi tính siêu dẫn của hợp chất. Đặc biệt  $T_c$  thay đổi rất nhạy khi thay thế các ion trong mạng tinh thể [5, 6, 8].

Trên cơ sở đó, chúng tôi thay thế Ba vào vị trí Ca trong hợp chất siêu dẫn giả 4 - nguyên BiSr(Ca<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)Cu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> với  $x = 0,0 - 0,50$  và nghiên cứu sự thay đổi đặc tính siêu dẫn của các hợp chất này.

### THỰC NGHIỆM

Mẫu được chế tạo bằng phương pháp gốm từ các bột Oxit Bi-2O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> và CuO có độ sạch 2N-3N. Thành phần danh định là BiSr(Ca<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)Cu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> với  $x = 0,0 - 0,50$ . Hỗn hợp được nghiền, trộn từ 30-60 phút và ép thành viên  $\phi 8\text{mm}$  với áp suất 2-3 tấn/cm<sup>2</sup>. Mẫu được sấy khô khoảng 1 giờ ở 100°C và nung trong môi trường không khí từ 840-870°C cỡ 72 giờ. Sau đó mẫu ở nhiệt độ 520-540°C với thời gian tương tự và tôi mẫu trong không khí.

Chất lượng mẫu được kiểm tra bằng nhiễu xạ rơnghen. Các nghiên cứu được tiến hành bằng phép đo điện trở và  $\chi_{ac}$ .

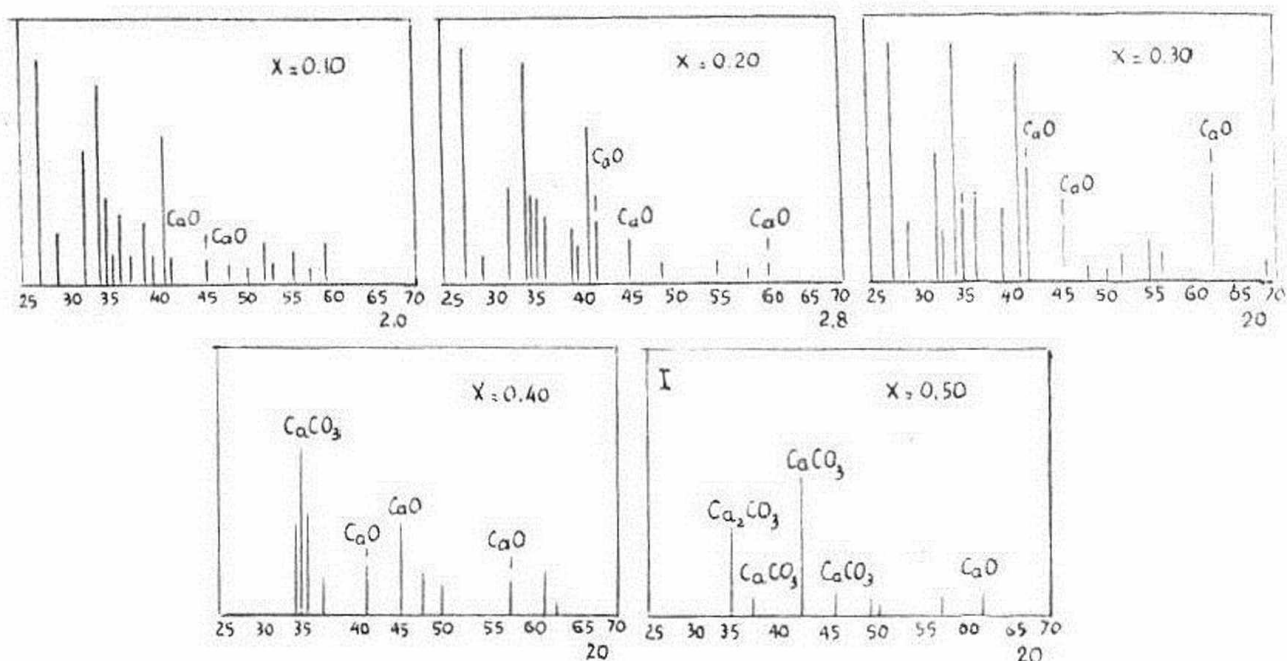
# KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các kết quả nghiên cứu trên vật liệu siêu dẫn  $\text{BiSr}(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Cu}_2\text{O}_y$  được thống kê trong bảng (1).

Bảng 1: Kết quả đo điện trở và nhiễu xạ rơnghen của hợp chất siêu dẫn  $\text{BiSr}(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Cu}_2\text{O}_y$

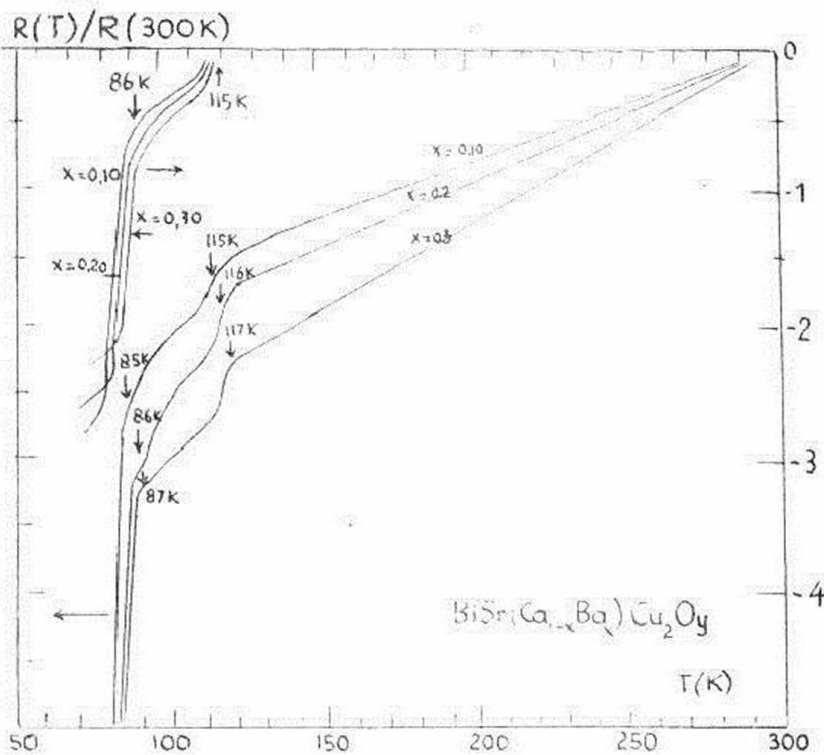
x	$T_{c1}$ (K)	$T_{c2}$ (K)	$T_{R=0}$ (K)	Hằng số mạng		
				R(300K)	a( $\text{Å}$ )	c( $\text{Å}$ )
0,10	115	85	78	1,45	3,835	30,324
0,20	116	86	80	1,56	3,839	30,948
0,30	117	87	81	1,85	3,846	30,887
0,40	Đặc tính siêu dẫn biến mất				Cấu trúc tứ	
0.50					giác bị phá vỡ	

Giá trị các hằng số mạng tính được từ các kết quả nhiễu xạ rơnghen (Hình 1) cho thấy a và b có xu thế tăng dần theo x còn c thì thay đổi không có qui luật. So sánh các giá trị này với [7] thấy rằng các mẫu siêu dẫn có ( $x \leq 0,30$ ) có cấu trúc tinh thể tứ giác thuộc pha siêu dẫn (2212) gần giống với cấu trúc tinh thể siêu dẫn  $\text{Bi}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{CaCu}_2\text{O}_y$  đã được công bố [8].



Hình 1. Nhiễu xạ rơnghen của các mẫu  $\text{BiSr}(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Cu}_2\text{O}_y$  với  $x = 0, 10 - 0,50$

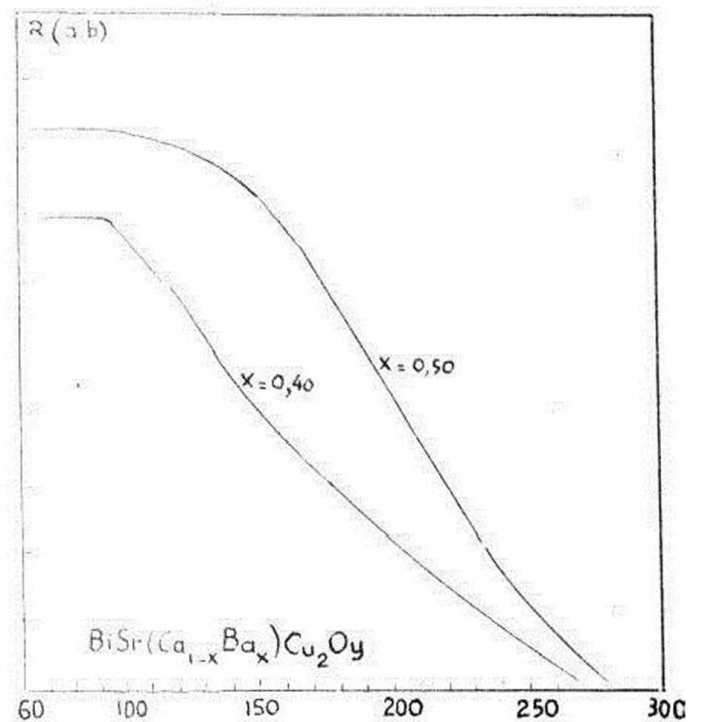
Một số đỉnh lạ xuất hiện trên giản đồ nhiễu xạ rơnghen (đánh dấu bằng mũi tên) của các mẫu có thành phần  $x = 0, 10; 0,20; 0,30$  bên cạnh các vạch đặc trưng cho pha siêu dẫn được xác định là các tinh Oxit CuO. (Hình 1). Với các mẫu có  $x \geq 0,40$ , chúng tôi không quan sát thấy các vạch của pha siêu dẫn như ở các mẫu có  $x \leq 0,30$ . Như vậy cấu trúc tinh thể của các pha siêu dẫn hoặc là quá nhỏ hoặc là không có ở các mẫu  $x \geq 0,40$ .



Hình 2. Điện trở phụ thuộc nhiệt độ của các mẫu siêu dẫn  $\text{BiSr}(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Cu}_2\text{O}_y$  với  $x = 0,10; 0,20; 0,30$ .

Giải đồ nhiễu xạ rơnghen của các mẫu này, cho thấy một số vạch tương ứng với các bình  $\text{CuO}$  và  $\text{CaCO}_3$ . Chúng tôi cho rằng khi tăng hàm lượng Ba ( $x \geq 0,40$ ) trong quá trình ham gia phản ứng rắn, một vài Oxit đã được tái tạo, vì vậy hợp chất không tạo thành siêu dẫn khối.

Kết quả đo điện trở của mẫu  $x \geq 0,40$  có dạng gần giống bán dẫn trong vùng  $T > 120\text{K}$ . (Hình 3). Có thể giả định nguyên nhân là do bán kính ion  $\text{Ba}^{2+}$  lớn hơn nhiều bán kính ion  $\text{Ca}^{2+}$  (cỡ 30%) [8]. Trong vùng  $T < 120\text{K}$ , điện trở các mẫu có  $x = 0,40$  và  $0,50$  hầu như không thay đổi. Có thể giả thiết rằng: khi hạ nhiệt độ xuống đến  $T \leq 120\text{K}$ , có khả năng trong mẫu còn tồn tại đồng thời các hạt siêu dẫn và bán dẫn, phần siêu dẫn dạng hạt có rong mẫu làm cho điện trở giảm xuống theo nhiệt độ. Trái lại, phần bán dẫn làm điện trở của mẫu tăng theo nhiệt độ. Sự bù trừ này đưa đến kết quả là điện trở của mẫu không thay đổi. Các nghiên cứu chi tiết hơn về vấn đề này đang được tiếp tục.



Hình 3. Điện trở phụ thuộc nhiệt độ của các mẫu  $\text{BiSr}(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Cu}_2\text{O}_y$  với  $x = 0,40; 0,50$ .

Vấn đề hấp dẫn là: trong các mẫu  $x = 0,10; 0,20; 0,30$  có chứa 2 pha siêu dẫn với hai nhiệt độ chuyển pha đều tăng dần. Các thông số khác như  $T_{R=0}(\text{K})$ , tỉ số  $R(300\text{K})/R(120\text{K})$ ,  $\Delta R/R(300\text{K})$  cũng tăng theo  $x$ . Giá trị các hằng số mạng xấp xỉ nhau và chúng thuộc cấu trúc tinh thể tứ giác. Khi tăng hàm lượng Ba,  $x \geq 0,40$  thì các pha siêu dẫn biến mất (Bảng 1). Các tác giả [9] cho rằng: Sự mất siêu dẫn là do mức nồng độ hạt tải cao trong quá trình pha tạp.

Hình 2 là đường cong điện trở và hệ số từ hóa a.c phụ thuộc nhiệt độ của các mẫu  $x = 0,10$ ,  $0,20$  và  $0,30$ . Các đường cong có độ dốc chuyển pha rất rõ nét. Nó biểu hiện rõ tính siêu dẫn khác trong các mẫu. Các nhiệt độ  $T_{c1}$  và  $T_{c2}$  xác định bằng phép đo điện trở xấp xỉ với các nhiệt độ chuyển pha trên đường cong  $\chi_{ac} - T$ .

Điểm đáng lưu ý là: với  $x \leq 0,30$  tỷ số  $R(300K)/R(120K)$  của  $\text{BiSr}(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Cu}_2\text{O}_y$  tăng dần từ 1,45 đến 1,85. Theo [9] sự tăng nồng độ pha tạp đã làm tăng đặc tính kim loại ở vùng nhiệt độ lớn hơn 120K.

Tóm lại: Các mẫu  $\text{BiSr}(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Cu}_2\text{O}_y$  có nhiệt độ chuyển pha  $T_{c1}$  và  $T_{c2}$  tăng từ từ theo  $x$  khi  $x \leq 0,3$ , khi  $x \geq 0,40$  đặc tính siêu dẫn biến mất trong mẫu, đường cong điện trở theo nhiệt độ có dạng gần giống bán dẫn trong vùng 120K-300K, còn trong vùng nhiệt độ  $T \leq 120K$  điện trở gần như không thay đổi.

Sự thay đổi tính chất trong hợp chất siêu dẫn  $\text{BiSr}(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Cu}_2\text{O}_y$  được giả định là có thể do sự khác nhau về kích thước các ion  $\text{Ba}^{2+}$  và  $\text{Ca}^{2+}$  trong ô mạng [8] và ảnh hưởng của sự thay đổi nồng độ các hạt tải gây nên [9].

Cảm ơn PTS Nguyễn Phú Thùy đã cho những ý kiến bổ ích trong quá trình hoàn thiện công trình này.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. C. Y. Huang *inter Jour. Mod. Phys B*. Vol. 2 No 34 (1988) 355.
2. C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, Z. J. Huang, L. Gao, Y. Y. Xue, Y. Y. Sun, Y. Q. Wan and J. Bechtold. *Physica C* 153-155(1988) 1138.
3. M. Hervieu, C. Michel, B. Domenges, Y. Laligant, A. Lebail, G. Ferey and B. Raveau. *Mod Phys. Lett B*. Vol. 2 (1988) 491.
4. Liu Hongbao, Mao Xianglei, Zhang Weijie, Mao Zhiqiang, Li-Bi-You, Chen Zhaojia and Zhan Yuheng, *J. Phys: Condens. Matter* 1 (1989) 473.
5. D. M. Ginsberg, S. E. Indershees, M. B. Salamon, Nigel Goldenfeld. J. P. Rice and B. G. Pazol. *Physica C* 153-155 (1988) 1082.
6. M. Rateau, H. Pankowska, C. Vard, O. Gorochov and R. Suryanarayanan, G. T. Bhandag *inter. Conf. Magnetism. Paris July* (1988) 184.
7. Nguyễn Huy Sinh, Thân Đức Hiền, Hoa Văn Khánh. *Proceedings of NCSR of Vietnam*. 1990
8. Nguyễn Huy Sinh, Thân Đức Hiền, Hoa Văn Khánh. *Tạp chí Khoa học, ĐHTH, Hà Nội số* 3 (1990) 20.
9. J. B. Torrance, A. Bezing, A. I. Nazzari and S.S.P. Parkin *Physica C*. 162-164 (1989) 291.

*Nguyễn Huy Sinh, Thân Đức Hiền,  
Hoa Văn Khánh*

## THE SUPERCONDUCTIVITY IN $\text{BiSr}(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Cu}_2\text{O}_y$ COMPOUNDS

The substitution of Barium by calcium in the superconducting system  $\text{BiSr}(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Cu}_2\text{O}_y$  lead to the change in their superconductivity. In the samples with  $x \geq 0,4$  the superconductivity disappears a semiconductor - like behaviour is evidenced in the temperature range 120K to 300K and the tetragonal structure is also modified. The resistivity of these samples is nearly constant in the temperature region 7 to 120K.

*Khoa Vật Lý - ĐHTH Hà Nội*