

NGHIÊN CỨU SIÊU DẪN NHIỆT ĐỘ CAO

Bi — Sr — Ca — Cu — O

NGUYỄN HUY SINH, THÂN ĐỨC HIỀN, THÂN HOÀI ANH

1. MỞ ĐẦU

Năm 1986, Bednorz và Müller [1] lần đầu tiên tìm ra hợp chất siêu dẫn loại LaBaCuO với $T_c \approx 30 - 40\text{K}$.

Đầu năm 1977, Chu và đồng nghiệp [2] đã phát hiện ra chất siêu dẫn $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (123) với $T_c > 80\text{K}$. Những phát hiện mới này đã mở ra một kỷ nguyên mới trong lĩnh vực nghiên cứu và ứng dụng vật liệu siêu dẫn nhiệt độ cao. Cũng theo trào lưu đó, năm 1988 hàng trăm công trình đã được công bố trên thế giới về vật liệu siêu dẫn loại khác chứa Bi, không chứa các nguyên tố đất hiếm, với hợp thức $\text{BiCaSrCu}_2\text{O}_x$ có nhiệt độ chuyển pha $T_c \approx 110\text{K}$ [1+10]. Theo các tài liệu, đây là loại hợp chất đa pha. Cấu trúc pha chính là tứ giác với các hằng số mạng là $a = 3,8 \text{ \AA} - 5,4 \text{ \AA}$ và $c = 30 - 43 \text{ \AA}$, tùy thuộc thành phần các pha trong hợp chất. Cũng có tài liệu cho rằng cấu trúc pha siêu dẫn ở hợp chất này thuộc loại biến dạng xoắn trục hơi rất nhỏ [4]. Hợp chất siêu dẫn $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ có nhiệt độ chuyển pha khác nhau. Trong tài liệu [8], hợp chất $\text{CaBrBiCu}_2\text{O}_x$ chứa các pha: (1112) với $T_c = 105\text{K}$, (2334) với $T_c \approx 73 \text{ K}$ và (3341) với $T_c \approx 35\text{K}$. Tallon và đồng nghiệp cho biết [9] trong $\text{BiCaSrCu}_2\text{O}_x$ có các pha (2111) với $T_c \approx 80 \text{ K}$; (2122) với $T_c \approx 91 \text{ K}$; và (2223) với $T_c \approx 105 \text{ K}$. Ở [6] Huang và đồng nghiệp đã khảo sát về sự tạo thành các pha (1112) với T_c có hai bước là 85 K và 110 K ; pha (1222) có $T_c \approx 85 \text{ K}$ và pha (2223) có $T_c \approx 75 \text{ K} - 80 \text{ K}$.

Nhìn chung, các tài liệu đều thống nhất là hợp chất $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ có hai pha chính với nhiệt độ bắt đầu chuyển pha tương ứng trong vùng $100 \text{ K} - 120 \text{ K}$ gọi là pha siêu dẫn 110 K và ở trong vùng $80 \text{ K} - 90 \text{ K}$ gọi là pha 82 K . Ngoài ra, còn một số pha phụ có nhiệt độ chuyển pha cỡ $\leq 50 \text{ K}$.

Bài báo này công bố các kết quả nghiên cứu hợp chất $\text{BiCaSrCu}_2\text{O}_x$ ở phòng thí nghiệm vật lý nhiệt độ thấp trường Đại học Tổng hợp Hà nội thu được từ năm 1988.

2. THỰC NGHIỆM

Mẫu $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ và $\text{BiCa}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Cu}_2\text{O}_y$ được chế tạo từ các Oxid Bi_2O_3 (3N) SrCO_3 (2N), CaCO_3 (2N), BaCO_3 (2N) và CuO (2N) bằng phương pháp gốm thông thường. Phối liệu ban đầu được nghiền, trộn và ép thành các viên dạng đĩa $\phi 8\text{mm}$ (đầy 1 — 3mm) với áp suất 2 — 4 tấn/cm². Mẫu được xử lý nhiệt trong

môi trường không khí và oxy. Đầu tiên mẫu được nung ở nhiệt độ $800 - 880^{\circ}\text{C}$ trong khoảng 20 giờ trở lên, sau đó các mẫu được ủ ở nhiệt độ $500 - 600^{\circ}\text{C}$ trong thời gian tương tự. Các mẫu chế tạo có thành phần ban đầu giống nhau.

Đã tạo được hơn 20 mẫu theo các chế độ xử lý nhiệt như trên. Có thể chia làm 3 nhóm mẫu sau:

Nhóm A: Các mẫu nung trong không khí sau đó ủ trong oxy

Nhóm B: Các mẫu nung và ủ trong môi trường oxy

Nhóm C: Các mẫu nung và ủ trong môi trường không khí

Riêng các mẫu thuộc hệ $\text{BiCa}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Cu}_2\text{O}_y$ được nung và ủ trong môi trường không khí. Thời gian nung và ủ của các mẫu giống nhau.

Phân tích cấu trúc của mẫu bằng nhiễu xạ Rơnghen được tiến hành tại viện Địa chất khoáng sản (thuộc tổng cục Địa chất Việt nam).

Nhiệt độ chuyển pha siêu dẫn được xác định bằng phép đo điện trở theo phương pháp 4 mũi dò trong bình nitơ lỏng. Độ chính xác của phép đo ước tính cỡ 5%.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Bảng I đưa ra các kết quả thực hiện trên các hệ hợp chất siêu dẫn Bi-Ca-Sr-Ba-Cu-0.

T_{c1} là nhiệt độ bắt đầu và T_{c2} là nhiệt độ kết thúc chuyển pha. Từ bảng I cho thấy hợp chất $\text{BiCaSrCu}_2\text{O}_x$ ($x = 4,5$) được xử lý nhiệt trong cả ba nhóm mẫu A, B, C đều quan sát được chuyển pha 2 bước trên nhiệt độ nitơ lỏng.

Ở hình 1a, nhiệt độ chuyển pha bước 1 thường bắt đầu ở nhiệt độ lớn hơn 110 K và kết thúc ở $T \geq 90$ K. Nếu lấy điểm giữa đường cong điện trở phụ thuộc nhiệt độ ở chuyển pha bước 1 thì nhiệt độ chuyển pha $T_{c1} \approx 110$ K. Đây là pha siêu dẫn 110 K. Nhiệt độ chuyển pha bước 2 thường bắt đầu từ ≈ 90 K và kết thúc ở ≈ 80 K. Pha này là pha siêu dẫn 85 K. Nhiệt độ chuyển pha T_{c1} và T_{c2} được xác định bằng phương pháp ngoại suy. Kết quả cho thấy pha siêu dẫn 85 K khá ổn định. Ở pha này điện trở dư biến mất trong vùng nhiệt độ nhỏ hơn 80 K. Chúng tôi cũng quan sát được chuyển pha của các pha phụ ở vùng nhiệt độ thấp hơn 77K. Trong vùng nhiệt độ cao hơn: $T = 120 \text{ K} - 300\text{K}$, tính chất kim loại được thể hiện rõ: Điện trở phụ thuộc tuyến tính vào nhiệt độ. Tính chất này giống với hợp chất siêu dẫn $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Tỷ số điện trở ở nhiệt độ phòng (300 K) trên điện trở trước khi chuyển pha (120K) nằm trong khoảng 1,3 - 2,5 (bảng I).

Để nghiên cứu thêm về đặc trưng chuyển pha của hợp chất siêu dẫn chứa Bi, chúng tôi thay Sr bằng Ba theo hợp thức $\text{BiCa}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Cu}_2\text{O}_y$ với $x = 0,1; 0,2$ và $0,3$. Kết quả được ghi trong bảng I và hình 1b. Ở đây chúng tôi thấy, chuyển

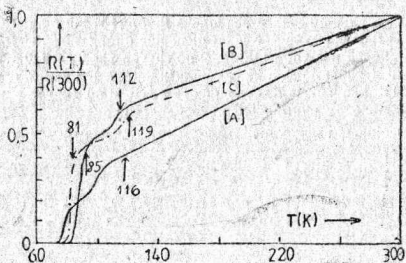
pha 2 bước vẫn tồn tại ở mẫu $x = 0,1$, nhưng độ dốc của chuyển pha giảm đi so với mẫu $x = 0$ ở hình 1a. Nhiệt độ chuyển pha T_{c1} và T_{c2} tương ứng là 110K và 85K. Như vậy, chúng ta thay đổi khi thay thế Sr bằng Ba. Nhưng ở mẫu $x = 0,2$ và $0,3$, ở vùng nhiệt độ khảo sát chỉ quan sát thấy một chuyển pha bắt đầu ở $T < 95K$ và kết thúc ở $T < 77K$. Có thể cho rằng, khi thay Sr bằng Ba với hàm lượng tăng dần đến 30% thì trạng thái có $\rho = 0$ có xu hướng xuất hiện ở nhiệt độ thấp hơn 77K. Tuy nhiên, trên đồ thị điện trở phụ thuộc nhiệt độ (với $x=0,2$ và $0,3$) cho thấy chuyển pha một bước bị nhòe đi (hình 1b).

Việc tạo pha trong hợp chất $\text{BiCaSrCu}_2\text{O}_x$ rất đa dạng. Trong quá trình sử lý nhiệt, hợp thức danh định này có thể hình thành nhiều pha khác nhau. Cho đến nay chưa có tài liệu nào công bố kết quả tổng hợp chất siêu dẫn này ở dạng đơn pha.

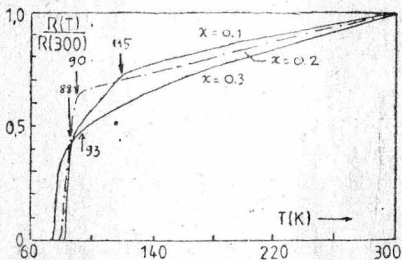
Một số công trình nghiên cứu cấu trúc bằng kính hiển vi điện tử và nhiễu xạ tia x [3, 5, 6, 7] đều cho biết: pha siêu dẫn 85K ở hợp chất $\text{BiCaSrCu}_2\text{O}_x$ là pha $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (2122), còn pha siêu dẫn 110K vẫn chưa xác định được chính xác. Tuy nhiên, có thể cho rằng cấu trúc các pha tạo thành trong quá trình tổng hợp chất siêu dẫn $\text{BiCaSrCu}_2\text{O}_x$ đều có liên quan chặt chẽ với cấu trúc tứ giác của pha $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (2122) và tính chất siêu dẫn của hợp chất phụ thuộc vào các lớp Bi_2O_2 , $(\text{CaSr})\text{O}$ và CuO_2 trong đó các lớp CuO_2 đóng vai trò quan trọng nhất [10].

Kết quả kiểm tra rơnghen của chúng tôi ghi trong bảng I. Nhận thấy, mẫu có cấu trúc tứ giác với $a = 3,824 \text{ \AA}$ và $c = 30,797 \text{ \AA}$ ở nhóm mẫu A, và $a = 3,831 \text{ \AA}$, $c = 30,697 \text{ \AA}$ ở mẫu thay thế Sr bằng Ba. Kết quả này phù hợp với tài liệu [4]. Mẫu nhóm 10% Ba có các hằng số a và c , chỉ thay đổi cỡ % so với mẫu không chứa Ba. Như vậy, các mẫu nghiên cứu có pha chính là pha $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (2122).

Có thể cho rằng ở các mẫu chứa 20% và 30% Ba, mật độ pha siêu dẫn (2122) giảm nhẹ cho nên chỉ quan sát thấy sự tồn tại của pha siêu dẫn 85K.



Hình 1a. Điện trở phụ thuộc nhiệt độ của mẫu $\text{CaSrBiCu}_2\text{O}_y$



Hình 1b. Điện trở phụ thuộc nhiệt độ của mẫu CaBi ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x$) Cu_2O_y (với $x = 0,1; 0,2; 0,3$).

Kết luận: Chế độ xử lý nhiệt giống nhau trong môi trường không khí và oxy ở các nhóm mẫu A, B và C không gây ảnh hưởng đáng kể đến nhiệt độ chuyển pha siêu dẫn trong cả hai pha 110K và 85K.

Khi thay Sr bằng Ba (10%, 20%, 30%) có xuất hiện sự thay đổi nhiệt độ chuyển pha ở pha siêu dẫn 110K. Các vấn đề có liên quan đến vật liệu này đang được tiếp tục xem xét.

Bảng 1.

Mẫu		T_c (K)	T_c (K)	a (Å)	c (Å)	$R(300)/R(120)$
$\text{BiCaSrCu}_2\text{O}_x$	A	116	86	3.824	30.797	2,5
	B	112	85			1,6
	C	119	81			1,7
$\text{BiCa}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Cu}_2\text{O}_y$	$x=0,1$	113	88	3.831	30.697	1,3
	$x=0,2$	90	—			1,4
	$x=0,3$	93	—			1,7

Tài liệu tham khảo

1. J.C. Bednorz, K.A Müller, *2. Phys. B* 64 — 189 (1986)
2. M.K. Wu et al, *Phys. Rev.Lett.* vol 58. 908 (1987)
3. H.W. Zandbergen, et al, *Letters to Nature.* vol 332.620 (1988)

4. J.K.Liang et al. *Modern Phys - lett B*, vol 2.N1.483 (1988)
5. M.Rateau et al. *Int. Conf. Mag. Paris*, Jul (1988)
6. Y.K.Huang et al. *Sub. Jour. Crys. growth* 1154 (1988)
7. M. Hervieq et al. *Modern. Phys. Lett B*, vol 2.N1.491 (1988)
8. Kajitani et al. *Jpn. J. Appl Phys.* 27; 4. L587 (1988)
9. J.L. Tallon et al. *Nature* 338 (12. May. 1988)
10. E. Takayama et al. *Jpn' J.Appl. Phys.* 27.4.1556 (1988)

Nguyen Huy Sinh, Than Duc Hien, Than Hoai Anh

STUDY OF HIGH T_c - SUPERCONDUCTIVITY
Bi - Ca - Sr - Cu - O COMPOUNDS

The nominal composition of the $\text{BiCaSrCu}_2\text{O}_x$ and $\text{BiCa}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{y-z}$ compounds has been studied. The superconducting transition temperatures (T_c), heat treatments and lattice constants of these compounds were shown in this paper.

Phòng thí nghiệm Vật lý Nhiệt độ thấp
Trường Đại học Tổng hợp Hà nội.

Nhận bài 1.3.1989

(Tiếp theo trang 29)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A.K. Sharma and P. Jayama Reddy *Phys.Stat. Sol.* (a) 79, 183, (1983).
2. *Practical methods in electromicroscopy*, Ed. Audrey, M. Glauert, Volume 1 North - Holland Publishing Company - Amsterdam 1972.
3. V. V. Novinkov, *Teoreticheskie osnovu*
4. X. M. Burvenich, *thin Solidfilms*, 27, 129 (1975).
5. M. Lecontellec, j. Richard and j. Heneff. *Thin Solid Films*, 36, 151 (1976).
6. E. Efimov i drugie. *Microelectronika* 199. M 1977
7. Paltnik L. S. *Osnovu Poluprovodnikogo materialovedenia «Energia» M.* 1973.

PHAM VAN NHO

THE INFLUENCE OF DEPOSITIONAL TEMPERATURE ON PROPERTIES OF
FLASH - EVAPORATED InSb FILMS

InSb thin films were prepared by the flash method. The temperature of mica substrate was changed from 140°C to 395°C. Samples were studied by the electron diffraction and electrical measurement. Dependences of structure and Hall mobility on the depositional temperature were determined and discussed.

Khoa Vật lý
Trường Đại học Tổng hợp Hà nội

Nhận bài
Ngày 17. 5. 1988