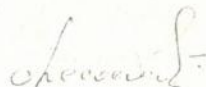


На правах рукопису

МЯСОЄДОВ  
Юрій Миколайович



УДК 537.312.62, 537.638.212,

ВПЛИВ ДЕФЕКТІВ  
НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ  
РТУТНОВМІСНИХ МЕТАЛОКСИДНИХ КУПРАТІВ

01.04.10- фізика напівпровідників і діелектриків  
01.04.13- фізика металів

АВТОРЕФЕРАТ  
дисертації на здобуття вченого ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

ЛЬВІВ 1996



621. 815. 59  
534. 226  
669.017  
Дисертацією є рукопис  
Роботу виконано на кафедрі фізики та металознавства Львівського  
державного університету ім. Івана Франка

Науковий керівник : кандидат фіз.-мат. наук, професор  
Луців Роман Васильович

Офіційні опоненти: доктор фіз.-мат. наук, професор  
Оболенський Михайло Олександрович  
кандидат фіз.-мат. наук, наук. співроб.  
Швайка Андрій Михайлович

Провідна організація: Інститут металофізики НАН України

Захист відбудеться 18 грудня 1996 р. о 15<sup>15</sup> год. на засіданні спеціалізованої Ради (Д.04.04.08) при Львівському державному університеті ім. І. Франка за адресою: 290005, м. Львів, вул. Драгоманова 50, аудиторія № 1, фізичний факультет.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Львівського державного університету ім.І.Франка (м. Львів, вул. Драгоманова, 5)

Автореферат розіслано "18" листопада 1996 р.

Вчений секретар  
Спеціалізованої вченої ради  
доктор фіз.-мат. наук професор

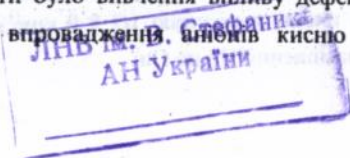
Л. Блажівський Л.Ф.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми досліджень. Сімейство металооксидних купратів  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  (НВССО або  $\text{Hg-12}(n-1)n$ , де  $n=1,2,3,\dots$ ) є надзвичайно цікавим в науковому плані і перспективним з точки зору практичного застосування. Стехіометричні і бездефектні НВССО є діелектриками, які при заповненні кисневих позиції в площині  $\text{HgO}_8$  виявляють металеві властивості, а при збільшенні концентрації дірок в шарі  $\text{CuO}_2$  переходять в надпровідний стан. НВССО не тільки володіють найвищими на даний час температурами переходу з нормального в надпровідний стан ( $T_c=97; 125$  і  $134\text{K}$  відповідно для  $\text{Hg-1201}$ ,  $\text{Hg-1212}$  і  $\text{Hg-1223}$ ), але і виявляють ряд специфічних властивостей як в нормальному, так і надпровідному станах. Зокрема, вони характеризуються широкою областю легування дірками і значним зростанням  $T_c$  під дією тиску, яке майже вдвічі перевищує встановлене для полікристалів  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  значення.

Структура ртутновмісних металооксидних купратів в основних рисах добре вивчена. Але незаясваними залишаються питання впливу на електрофізичні і магнітні властивості дефектів заміщення  $\text{Hg}$  на  $\text{Cu}$  і впровадження кисню в позицію  $1/2\ 0\ 0$  ртутної площини. Крім того, існують розбіжності в даних різних авторів, які пов'язані з наявністю легкого компонента  $\text{Hg}$  в структурі нових металооксидів. Практичне застосування НВССО стримується також відсутністю даних по деградації НВССО. Особливий характер будови площини ( $\text{HgO}_8$ ) з дефектною кисневою позицією свідчить про можливість формування змішаного шару ( $\text{Hg}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{1-\delta}$ ), який може бути майже повністю окисленим, коли іони  $\text{Hg}$  заміщені на катіони з більшою валентністю. Це дозволить не тільки оптимізувати концентрацію дірок в  $\text{CuO}_2$  площині і температуру переходу в надпровідний стан, але і підвищити стабільність НВССО.

**Мета роботи.** Метою даної роботи було вивчення впливу дефектів заміщення катіонної підсистеми та впровадження кисню на



електрофізичні та магнітні властивості ртутновмісних металооксидних купратів, дослідження закономірностей в зміні намагніченості гранульованих полікристалів на їх основі.

При цьому вирішувались задачі : твердофазного синтезу власнодефектних ртутновмісних купратів  $(\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{Ba}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  та дослідження впливу їх структурних дефектів на виникнення надпровідного переходу; впливу "хімічного стиснення" кристалічної ґратки при частковому заміщенні катіонів Ba на Sr на її стабільність в нормальному стані і температуру переходу в надпровідний стан  $(\text{Hg}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})(\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y)\text{CuO}_{4+\delta}$  з  $y=0.1, 0.2, 0.4$ ; дослідження умов відпалу на електрофізичні і магнітні властивості полікристалів  $(\text{Hg}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ; дослідження впливу гідростатичного тиску на зміну властивостей  $(\text{Hg}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})\text{-1223}$ ; вивчення особливостей зміни комплексної динамічної магнітної сприйнятливості Hg-вмісних купратів в залежності від температури і магнітних полів  $\chi=f(T, H_{AC}, H_{DC})$ ; встановлення кореляцій між температурою переходу і потенціалами Маделунга для дірок в сполуках NBCCO.

Для вирішення поставлених задач було: розроблено методику дослідження структурних дефектів в Hg-вмісних металооксидних купратах; виготовлено автоматизовану установку для вимірювання температурних і магнітопольових залежностей динамічної магнітної сприйнятливості та створено пакет програм для керування процесом вимірювання і обробки експериментальних даних; проведено вимірювання намагніченості полікристалічних зразків  $(\text{Hg}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  в температурному діапазоні  $150 \geq T \geq 4\text{K}$  і магнітних полях до 12 Т.

**Наукова новизна.** Наукова новизна роботи полягає в тому, що внаслідок проведених досліджень:

- вперше отримана сполука  $(\text{Hg}_{0.83}\text{Cu}_{0.17})\text{Ba}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  з початком переходу з парамагнітного в діамантний стан при  $T_{\text{ons}}=125\text{K}$ ;
- показано, що в результаті твердофазного синтезу утворюються власнодефектні тверді розчини  $(\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{Ba}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ , в яких додаткове впровадження кисню в позицію  $1/2 \ 0 \ 0$  кристалічної ґратки обумовлено дефектами заміщення Hg на Cu;

- отримано тверді розчини  $(\text{Hg}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_{4+8}$  з "хімічним стисненням" кристалічної ґратки при частковому заміщенні катіонів Ba на Sr і стабілізацією фази Hg-1201 при 20% заміщенні Hg на Pb;
- для полікристалів  $(\text{Hg}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+8}$  виявлено область аномального гістерезису магнітної сприйнятливості і густини струму, досліджено магнітопольові і температурні залежності коефіцієнту гармонік, за якими побудовано H-T діаграму стану;
- показано, що сила пінінгу магнітного потоку в полікристалах  $(\text{Hg}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})\text{-1223}$  є вдвічі більшою, ніж в Bi- і Tl- металооксидних купратах, але в 1.5 рази меншою, ніж в полікристалах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ ;
- вперше для полікристалів  $(\text{Hg}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})\text{-1223}$  спостерігалось збільшення густини критичного струму в залежності від гідростатичного тиску;
- в рамках іонної моделі, для гомологічного ряду  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+8}$  ( $n=1,2,3$ ) встановлена кореляція між температурою переходу з нормального в надпровідний стан і різницею потенціалів Маделунга для дірок на позиціях іонів кисню в площинах  $(\text{CuO}_2)$  і  $(\text{BaO})$ .

**Практична цінність.** Науково-практичне значення роботи полягає в тому, що отримані експериментальні результати і проведені розрахунки підтверджують виняткову роль структурних дефектів у формуванні надпровідних властивостей в ртутьвмісних металооксидних купратах.

Структурні параметри отриманих сполук можуть бути використані при розрахунках густини електронних станів, а дані по стабільності і магнітним властивостям - при практичному застосуванні.

#### **Положення, що виносяться на захист.**

1. Незвичайно велике значення  $T_{\text{ons}}=125\text{K}$  для одношарової по  $\text{CuO}_2$  сполуки  $(\text{Hg}_{0.83}\text{Cu}_{0.17})\text{Ba}_2\text{CuO}_{4+8}$  пояснено збільшенням ступеня заселеності позиції  $1/2 \ 0 \ 0$  в площині  $(\text{HgO}_8)$  іонами кисню.

2. В результаті твердофазного синтезу утворюються власнодефектні тверді розчини  $(\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{Ba}_2\text{CuO}_{4+8}$ , в яких додаткове впровадження кисню в позицію  $1/2 \ 0 \ 0$  кристалічної ґратки обумовлено збільшенням кількості дефектів заміщення Hg на Cu.

3. Одночасна заміна Hg на Pb і Ba на Sr стабілізує фазу Hg-1201 в сполуці  $(\text{Hg}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_{4+6}$ .
4. Побудова H-T фазової діаграми стану для полікристалів (Hg,Pb)-1223 за температурною та магнітопольовою залежністю їх намагніченості.
5. Встановлення кореляції між температурою переходу в надпровідний стан і різницею потенціалів Маделунга для дірок на позиціях кисню апікального і в площині  $\text{CuO}_2$  для ртутьвмісних металооксидних купратів.

**Апробація роботи.** Результати досліджень доповідались на 13 міжнародних конференціях: III Всесоюзн. совещ. по ВТСП, Харків, 15-19 априля 1991; Europ. Workshop on HTSC single crystals Growth and Physical properties, Kharkow, 14-20 Oct. 1991; Intern. conference ICEC & ICMC-14, Kiev, 8-12 June 1992; Ukrainian-French Symp. Condensed Matter.: Science & Industry, Lviv, 20-27 Febr. 1993; Ampere Workshop on magnetic resonances and microwave absorption in the high-Tc supercond. materials, Poznan, 10-13 April 1994; VII Europhys.conf. on defects in insulating mater., EURODIM-94, Lion, 5-8 July 1994; Powder diffraction and crystal chemistry, St. Petersburg, 20-23 June 1994; 4 Intern. Conf. "M2S-HTSC", Grenoble, 5-9 Yuly 1994; VIII Trilateral German-Russian-Ukrainian Seminar on High Temperature Superconductivity, L'viv, Sept 1995; Intern. workshop MSU-HTSC IV, Moskow, 7-12 Oct. 1995; VI Intern. conf. "Chemistry of intermetallic compound", Lviv 26-28 Sept. 1995; Международ. конфер. СФА-95, Харків, 25-28 Сент. 1995; международ. конфер. Материаловедение ВТСП, Харків, 26-29 Сент. 1995.

**Публікації.** Основні результати опубліковані у 9 друкованих працях, 5 з яких у реферованих виданнях. Отримано одне авторське свідоцтво на винахід.

**Структура роботи.** Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти глав, висновків та списку цитованої літератури, викладених на 171 сторінці, які включають 119 сторінок машинопису, 51 рисунок, 8 таблиць, 110 бібліографічних посилань.

**Особистий внесок автора.** Автором самостійно виконані експерименти, проведена інтерпретація отриманих результатів, сформульовані основні

положення і висновки. Дослідження під гідростатичним тиском проводились спільно з співавторами Донецького ФТІ НАН України, вимірювання в великих магнітних полях - в Інституті фізики ПАН (м. Варшава).

### КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми дисертації, сформульовані мета і задачі роботи, наукова новизна, практична цінність результатів і положення, що виносяться на захист, коротко викладено зміст роботи по розділах.

Перша глава містить огляд робіт, присвячених вивченню впливу структурних дефектів на електрофізичні та магнітні властивості ртутно-вмісних металооксидних купратів. Підкреслюється, що стехіометричні бездефектні сполуки ртутного ряду є діелектриками, які набувають металеві і надпровідні властивості лише при збільшенні концентрації дірок на  $\text{CuO}_2$  площину, що пов'язують із збільшенням заповнення іонами кисню позиції  $1/2 \ 1/2 \ 0$  в ртутній площині. Це відображається в зміні електрофізичних (інверсія знаку термо е.р.с з від'ємного на додатний, зменшення електроопору) і магнітних (виникнення переходу від парамагнітного в діамагнітний стан) властивостей полікристалів  $\text{HgCCO}$ . Проаналізовано зміну електромагнітних властивостей в залежності від температури, тиску і магнітних полів. Порівняно термодинамічні параметри сполук  $\text{Hg-1201}$ ,  $\text{Hg-1212}$  і  $\text{Hg-1223}$ .

В другій главі описано застосування рентгенівських методів для дослідження дефектів структури і деградації досліджуваних сполук. Підкреслюються переваги розробленого безконтактного автоматизованого методу дослідження температурних і польових залежностей динамічної магнітної сприйнятливості для визначення електрофізичних параметрів з використанням гармонічного аналізу спектру електромагнітної хвилі, яка поглинається в полікристалічних зразках металооксидних купратів. Приведено опис кріомагнітної частини установки, в якій для усунення температурного дрейфу, зменшення вібраційних шумів і наводок, а також збільшення амплітуди змінного магнітного поля використано систему коаксіально розташованих котушок і дюарів, заповнених рідким азотом.

Для збільшення достовірності і одночасного вимірювання декількох параметрів виготовлено багатоканальний IBM сумісний модуль з АЦП, компаратором напруги і підсилювачем, опис якого наведено у додатку.

В третій главі в рамках іонної моделі показано, що існує кореляція між температурою переходу в надпровідний стан і різницею потенціалів Маделунга  $\Delta V_{a-p}$  для дірок на позиціях апікального  $O_a$  і кисню  $O_p$  в площині  $CuO_2$ . При зміні в кристалічній ґратці кількості  $CuO_2$  площин від  $n=1$  до  $n=3$  різниця потенціалів  $\Delta V_{a-p}$  оптимально легованих ртутно-вмісних металооксидів лінійно зростає від 7.44 до 9.75 еВ, що корелює із збільшенням  $T_c$  від 95 до 133К. Перехід із нормального в надпровідний стан виникає в  $HgBa_2CuO_{4+\delta}$  при  $\delta \geq 0.05$  внаслідок досягнення енергетичним рівнем апікального кисню положення, при якому  $\Delta V_{a-p}=6.3$  еВ. Збільшення ступеню зайнятості кисневих позицій ( $\delta$ ) в  $HgO_8$  площині і концентрації дірок ( $p$ ) до значення  $\delta=p=0.15$  на  $CuO_2$  площину корелює із зростанням  $\Delta V_{a-p}$  до 7.25 еВ, а  $T_c$  до 97К. З порівняння параболічних залежностей  $T_c(\delta)$  і  $T_c(\Delta V_{a-p})$  для Hg-1201 встановлено область легування дірками  $CuO_2$  площини  $\Delta p=p^{max}-p^{min}=2\sqrt{97}=0.203$ , що відповідає зміні  $\Delta V_{a-p}$  в межах 2 еВ. Виключна роль енергетичного положення іонів апікального кисню свідчить на користь моделей, за допомогою яких описується динаміка дірок введених в  $(CuO_2)$  площину.

В четвертій главі наведено результати дослідження впливу дефектів заміщення катіонної підсистеми сполуки  $HgBa_2CuO_{4+\delta}$  на її електрофізичні властивості. За результатами рентгеноструктурного аналізу усі зразки безпосередньо після синтезу виявились власнодефектними з частковим заміщенням Hg на Cu. Збільшення дефектів по Hg і кисню в результаті короткотривалого додаткового відпалу при  $T=600^\circ C$  привело до отримання сполуки складу  $(Hg_{0.83}Cu_{0.17})Ba_2CuO_{4+\delta}$ , в якій заселеність позицій  $1/2 \ 0 \ 0$  атомами кисню була вдвічі більшою, ніж в вихідному зразку. Різниця також спостерігалась в координаційних характеристиках статистичної суміші  $(Hg_{1-x}Cu_x)$ . В  $(Hg_{0.83}Cu_{0.17})Ba_2CuO_{4+\delta}$ , крім позицій атомів  $O_2$ , які відповідають гантельному оточенню атомів Hg, заповненої

на 78%, виявилась запозненою на 26% одна з можливих позицій впровадження  $1/2\ 0\ 0$ , яка забезпечує загальну октаедричну координацію при сумісній присутності всіх атомів в позиції  $0\ 0\ 0.221$  в елементарній комірії. Найбільш реальною представляється гіпотетична модель, в якій позиції  $1/2\ 0\ 0$  заповнені атомами кисню лише тоді, коли відбувається заміщення атомів Hg на Cu. Підтвердженням цього є значення віддалі між дефектом заміщення і дефектом впровадження  $1.9376\ \text{Å}$ , яке характерне для зв'язку Cu-O1 в плоско-квадратній координатії площини  $\text{CuO}_2$ . Наявність статистичних фрагментів з октаедричною координацією міді в доповнення до основних шарів квадратів  $\text{CuO}_2$ , тобто наявність двох таких шарів в усередненій елементарній комірії, дозволяє пояснити підвищення  $T_c$  від 94K до 120K, яке характерне для двошарових по  $\text{CuO}_2$  структур. Збільшення  $T_c$  в таких сполуках контролювалось двома незалежними методами: за температурною залежністю динамічної магнітної сприйнятливості (перехід з парамагнітного в діаманітний стан) і оптичної генерації другої гармоніки.

За зміною параметрів тонкої структури кристалітів при кімнатній температурі визначена стабільність фази  $(\text{Hg}_{0.89}\text{Cu}_{0.11})\text{Ba}_2\text{CuO}_{4+8}$ . Апроксимація часової залежності зміни профілю обраного рентгенівського піку добре описується кривою експоненційного розкладу, яка виходить на насичення на 11 ліб і при подальшому експонуванні кристалітів на повітрі лишається незмінною на протязі 1 місяця. Показано, що стабільність фази Hg-1201 збільшується при заміщенні 20% Hg на Pb і 5% Ba на Sr. Температура переходу при цьому залишається майже оптимальною (93K), а перше критичне поле зростає до 150 Oe. При 20% заміщенні Ba, кількість фази Hg-1201 в зразках і  $T_c$  зменшуються.

П'ята глава присвячена вивченню макроскопічних властивостей полікристалів, які представляють собою слабкозв'язане середовище із гранул фази Hg-1223. В першій частині цієї глави показано, що заміщення 20% Hg на Pb стабілізує утворення високотемпературної фази Hg-1223,  $\text{CuO}_2$  площина якої є в перелегованому стані. Про це свідчить від'ємне значення термо е.р.с. в області температур 120-295K і низька температура пере-

ходу в надпровідний стан  $T_c=125\text{K}$ , які змінюються при послідовних відпалах в атмосфері кисню і аргону (див. рис.1).

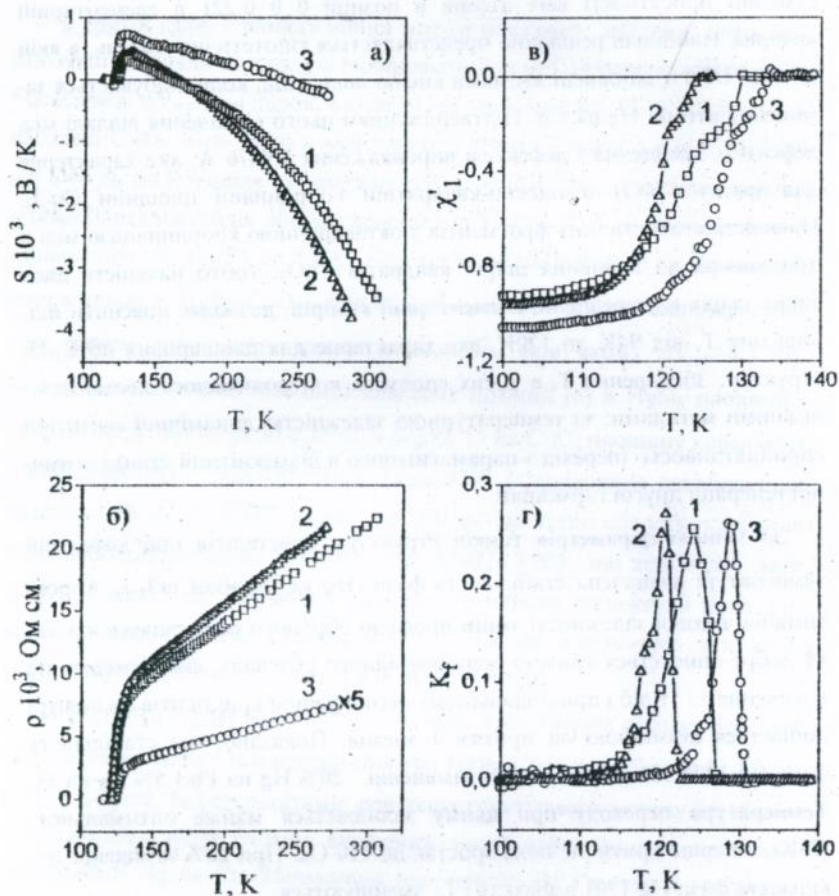


Рис.1. Температурні залежності термо е.р.с. (а), питомого опору (б), дійсної частини динамічної сприйнятливості (в), коефіцієнту гармонік (г) для полікристалів (Hg,Pb)-1223 після синтезу (1) та послідовних відпалів в атмосфері  $\text{O}_2$  (2) і Ar (3).

В другій частині глави за температурною і магнітопольовою залежністю динамічної магнітної сприйнятливості (див. рис.2 а і б) розраховано параметри стану фази (Hg,Pb)-1223 і міжгранульного середовища, за якими побудовано діаграму магнітне поле - температура (див. рис 2 в). Закріплення магнітного потоку в (Hg,Pb)-1223 в порівнянні з іншими металооксидними купратами розраховано за лінією необоротності, яка побудована на рис.2 г в координатах  $(H_{irr}) - (1-T/T_{irr})$ . Сила пінінгу в полікристалах ртутновмісних купратів є вдвічі більшою ніж в Bi-2223 і (Tl, Pb) - 1223, оскільки показник  $m$  в залежності  $(H_{irr}) \sim (1-T/T_{irr})^m$  для (Hg,Pb)-1223 є вдвічі меншим.

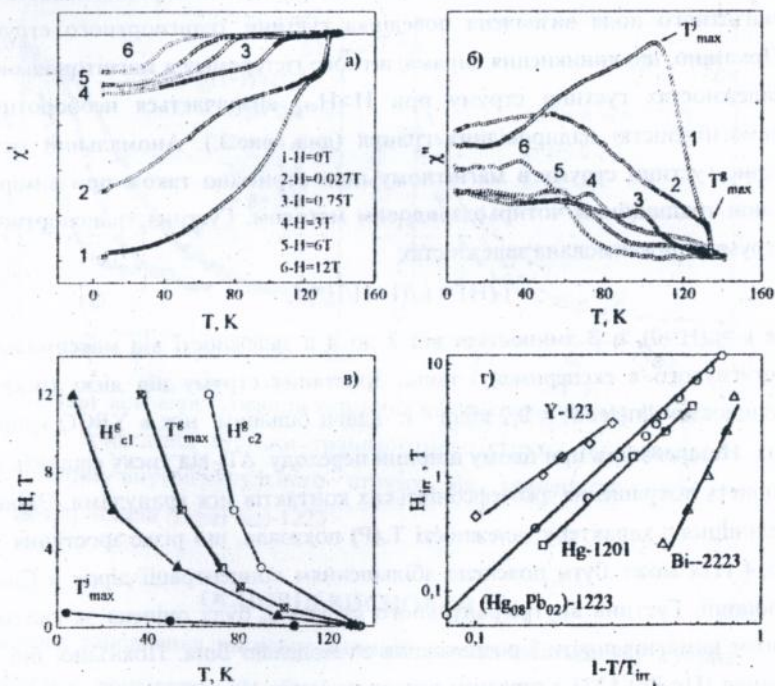


Рис.2. Температурні залежності реальної (а) і уявної (б) частин динамічної сприйнятливості в функції магнітного поля і H-T діаграма стану в) для (Hg,Pb)-1223; г) лінії необоротності.

В другому підрозділі глави показано, що безпосереднє вимірювання часової залежності намагніченості в функції температури і магнітного поля може бути використано для побудови Н-Т фазової діаграми за зміною коефіцієнта гармонік. При руйнуванні слабкозв'язаних струмових контурів магнітним полем або температурою випромінювання накопиченої енергії відбувається на всіх частотах кратних основній, і тому сумарний внесок від всіх гармонік підвищує чутливість і достовірність у визначенні температури фазової когерентності.

В третьому підрозділі приведені дані по дослідженню температурних залежностей непарних гармонік намагніченості полікристалів (Hg,Pb)-1223. За залежністю непарних гармонік динамічної сприйнятливості від магнітного поля визначена поведінка густини транспортного струму. Показано, що виникнення парамагнітного гістерезису в магнітопольових залежностях густини струму при  $H > H_{c1g}$  визначається необоротною намагніченістю надпровідних гранул (див. рис.3.). Аномальний гістерезис густини струму в магнітному полі отримано також при вимірюванні традиційним чотирьохзондовим методом. Густина транспортного струму апроксимована залежністю:

$$j_c(H) = j_{c0} / (1 + H/H^*)^\beta, \quad (1)$$

де  $j_{c0} = j_c(H=0)$ , а  $\beta$  змінюється від 2 до 4 в залежності від максимально досягнутого в експерименті поля. Зростання струму під дією тиску з швидкістю  $d \ln(j_c) / dP = 0,2 \text{ кбар}^{-1}$  є вдвічі більшим ніж в YBCO купратах. Незалежність при цьому ширини переходу  $\Delta T_c$  від тиску свідчить на користь покращення джозефсонівських контактів між гранулами. Оцінка нелінійного характеру залежності  $T_c(P)$  показала, що різке зростання  $T_c$  до 4 ГПа може бути пояснено збільшенням концентрації дірок в  $\text{CuO}_2$  площині. Густина внутрігранульного струму  $J_c$  була оцінена за гістерезисом намагніченості і розрахована за моделлю Біна. Показано, що  $J_c$  гранул (Hg,Pb)-1223 з середнім розміром зерна 10 мкм спадає при зміні температури від 4 до 30К по експоненційному закону:

$$J_c(T) = A(H) \exp(-T/T_0), \quad (2)$$

від  $3 \cdot 10^6 \text{ А/см}^2$  до  $5 \cdot 10^5 \text{ А/см}^2$  в полі 0.5 Т.

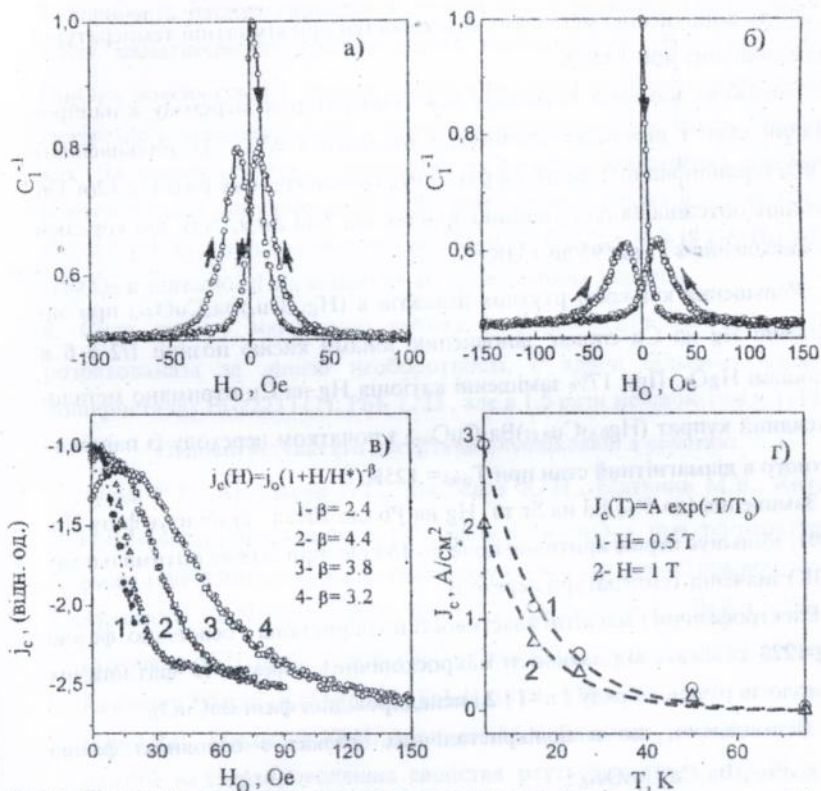


Рис. 3. Польові залежності першої гармоніки магнітної сприйнятливості (а і б), приведені густини транспортного струму (в); залежність густини внутрігранульного струму від температури (г) для полікристала  $(\text{Hg}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})_{1-223}$

## ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

1. Додаткове заповнення кисневих позицій в металооксидному купраті  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  приводить до збільшення іонного заряду кристалічної ґратки і різниці потенціалів Маделунга  $\Delta V_{a-p}$  для дірок на позиціях кисню апікального і в мідній площині, зростанню концентрації дірок в площині

CuO<sub>2</sub> та виникненню металевих властивостей при кімнатній температурі і надпровідних при T < 95K.

2. Показано, що існує кореляція між температурою переходу в надпровідний стан і різницею потенціалів Маделунга  $\Delta V_{a-p}$ . Із збільшенням CuO<sub>2</sub> площин від n=1 до n=3 в ртутному гомологічному ряді Hg-12(n-1)pn різниця потенціалів  $\Delta V_{a-p}$  лінійно зростає від 7.44 до 9.75eВ, що корелює із збільшенням T<sub>c</sub> від 95 до 133K.

3. Збільшення кількості ртутних дефектів в (Hg<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)Ba<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> при заміщенні Hg на Cu сприяє заповненню іонами кисню позиції 1/2 0 0 в площині HgO<sub>δ</sub>. При 17% заміщенні катіонів Hg на Cu отримано металооксидний купрат (Hg<sub>0.83</sub>Cu<sub>0.17</sub>)Ba<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> з початком переходу із парамагнітного в діамангнітний стан при T<sub>cons</sub> = 125K.

4. Заміщення (до 5%) Ba на Sr та Hg на Pb (до 20%) стабілізує фазу Hg-1201, збільшує перше критичне поле до 150 Oe при майже оптимальному (93K) значенні температури переходу.

5. Електрофізичні і магнітні властивості полікристалів з основною фазою Hg-1223 залежать від наявності макроскопічних дефектів із фаз нижчих гомологів ртутного ряду з n=1 і 2 і ненадпровідної фази BaCuO<sub>2</sub>.

6. Встановлено, що в полікристалічних зразках з основною фазою (Hg<sub>0.8</sub>Pb<sub>0.2</sub>)Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub>:

- густина транспортного струму зменшується в магнітному полі за законом  $j_c = j_{c0}(1 + H/H^*)^{-\beta}$ , де постійна складова H\* змінюється від 15 до 56 Oe, а коефіцієнт β – від 2.4 до 3.2 в залежності від величини захопленого магнітного потоку. Збільшення густини струму під тиском з швидкістю  $d \ln(j_c) / dP = 0.2$  кбар<sup>-1</sup>, що вдвічі більше ніж в YBCO купратах, і незалежність ширини переходу  $\Delta T_c$  від тиску свідчать про покращення джозефсонівських контактів між гранулами;

- густина критичного струму в надпровідних гранулах зменшується з температурою по експоненційному закону  $A(H) \exp(-T/T_0)$  від  $3 \cdot 10^6$  А/см<sup>2</sup> (T=4K) до  $5 \cdot 10^5$  А/см<sup>2</sup> (T=30K) в полі H=0,5T і від  $2 \cdot 10^6$  А/см<sup>2</sup> до  $2 \cdot 10^5$  А/см<sup>2</sup> в полі 1T.

7. Наявність парних гармонік в спектрі Фур'є розкладу часової залежності намагніченості гранульованих полікристалів  $(\text{Hg}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  пояснюється в рамках моделі контурних струмів, а аномальний гістерезис в залежності  $j_c(H)$  - існуванням поверхневого бар'єру в гранулах. За температурною і польовою залежністю коефіцієнту гармонік намагніченості побудовано Н-Т діаграму стану і розраховано критичні параметри, які змінюються в межах:  $H_{c1j} = 1\text{-}5 \text{ Oe}$ ,  $H_{c2j} = 2\text{-}10 \text{ Oe}$ ,  $H_{c1g} = 50\text{-}100 \text{ Oe}$  в залежності від кількості макроскопічних дефектів.

8. Сила пінінгу магнітного потоку в  $(\text{Hg}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ , яка розрахована за лінією необоротності, є вдвічі більшою ніж в полікристалах  $\text{Bi-}2223$  і  $(\text{Tl}, \text{Pb})\text{-}1223$ , але в 1.5 рази меншою ніж в  $\text{Y-}123$ .

#### Основні результати дисертації опубліковані в роботах:

1. Луцив Р.В., Аксельруд Л.Г., Мясоєдов Ю.Н., Матвиив М.В., Китык И.В. Сверхпроводимость в  $(\text{Hg}_{0.83}\text{Cu}_{0.17})\text{Ba}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  при температурах выше 120К // Физика низких температур.-1994.-20.-№6.-С.606-609.
2. Myasoedov Yu.N., Lutcv R.V., Kityk I.V., Davydov V.N., Bojko Ya. V. Increasing of  $T_c$  in the new HTSC  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  promoted by defects// Radiation Effects and Defects in Solids.-1995.- 137.-P.347-349.
3. Луцив Р.В., Мясоєдов Ю.Н., Матвиив М.В. Влияние условий синтеза и отжига на сверхпроводящие свойства ртутьсодержащих ВТСП материалов // Физика низких температур.-1996.- 22.- С.590-592.
4. Луцив Р.В., Мясоєдов Ю.Н., Аксельруд Л.Г., Матвиив М.В., Китык И.В. Дефекты и сверхпроводимость в  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ // Функциональные материалы.-1994.- 1.- №1.- С.56-61.
5. D'yachenko A.I., Tarenkov V.Yu., Abalioshev A.V., Lutcv R.V., Myasoedov Yu.N., Boiko Ya. V. Magnetic-field and high-pressure dependences of  $T_c$  and critical current in the polycrystalline  $\text{HgBaCaCuO}$  system// Physica C.- 1995.- 251.- P.207-215.
6. Мясоєдов Ю.Н., Луцив Р.В., Аксельруд Л.Г., Сарин В.А. Давыдов В.Н. Кристаллическая структура, магнитная восприимчивость, намагниченность и критические токи  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{10.5}$ . В материалах III

- Межгосударственной конференции: Материаловедение высокотемпературных сверхпроводников, с.35-36, т.3, Харьков, 5-9 апреля 1993.
7. Lutsiv R.V., Myasoedov Yu.N., Matviiv M.V., Bojko Ya.V. Effect of substitution of Hg for Cu on properties of Hg based HTSC. In proceedings 2 Intern. Symphos. High-Tc superconductivity tunneling phenomena, p.116-120, Donetsk, 3-6 Sept. 1994.
  8. Tarenkov V.Yu., Abalioshev A.V., Lutsiv R.V, Myasoedov Yu.N., Boiko Ya. V. Magnetic-field and high-pressure dependences of T and critical current in HgBaCaCuO system. In proceedings 2 Intern. Symphos. High-Tc superconductivity tunneling phenomena, p.166-168, Donetsk, 3-6 Sept.1994.
  9. Сорока М.В., Мясоєдов Ю.М., Яриш І.Л. Особливості намагнічування нового високотемпературного надпровідника  $\text{Hg}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  у слабких магнітних полях// Вісник ЛДУ.- 1995.- С.72-75.
  10. Гладышевский Р.Е., Мясоєдов Ю.Н., Луцив Р.В. Способ обработки высокотемпературной металлоксидной керамики.- Авт. свид.СССР. - 1992.- № 1769631.

**Myasoedov Yu.N. Investigation of the defects influence on the electrophysical and magnetic properties of the Hg-containing metaloxide cuprates.**

*Thesis on search of then scientific degree of candidate of physical and mathematical sciences, speciality 01.04.10 - physical of semiconductors and dielectrics, 01.04.13- physica of metals. Lviv State University, Lviv, 1996.*

9 scientific papers containing studies of the structure defects influence on the electrophysical and magnetic properties of the Hg-containing compounds  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ . It is found that the increasing of the defects number such as substitution Hg by Cu in compounds  $(\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{Ba}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  series leads to the fulling of 1/2 0 0 positions in the  $\text{HgO}_\delta$  plane by oxygen. It leads to the holles concentration changing and superconducting transition temperature increasing. Magnetization behaviour of polycrystals with  $(\text{Hg,Pb})\text{-1223}$  as a main phase in the static (to 12T) and alternative (to 20 Oe) magnetic fields in the temperature range from 4 to 150K was studied. In the framework of the ionic model the correlation between Madelung potentials difference for holles on the oxygen positions in the crystal frame of the Hg-containing compounds and the superconducting transition temperature was found.

**Мясоедов Ю.Н. Исследование влияния дефектов на электрофизические и магнитные свойства ртути содержащих металлооксидных купратов.**

*Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальностям 01.04.10- физика полупроводников и диэлектриков, 01.04.13- физика металлов. Львовский государственный университет им. Ивана Франка, Львов, 1996.*

Защищаются 9 научных работ, содержащих исследование влияния структурных дефектов на электрофизические и магнитные свойства соединений ртутного гомологического ряда  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+6}$ . Установлено, что увеличение количества дефектов замещения Hg на Cu в соединениях  $(\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{Ba}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  способствует заполнению ионами кислорода позиции  $1/2\ 0\ 0$  в плоскости  $\text{HgO}_6$ , что приводит к изменению концентрации дырок в медной плоскости и увеличению температуры сверхпроводящего перехода. Изучено поведение намагниченности поликристаллов с основной фазой (Hg, Pb)-1223 в постоянных (до 12Т) и переменных (до 20 Ое) магнитных полях при изменении температуры от 4 до 150К. В рамках ионной модели установлена корреляция между разностью потенциалов Маделунга для дырок на позициях кислорода в кристаллической решетке соединений ртутного ряда и температурой перехода в сверхпроводящее состояние.

**Ключові слова:** ртутновмісні металлооксидні купрати, структурні дефекти, намагніченість, динамічна магнітна сирійнятливість, ґратка.

Підписано до друку 13.11.96. Формат 60x84/16. Папір друк. №1.  
Друк офсетн. Умови друк. арк. 1,25. Обл.-вид. арк. 1,25.  
Умови фарб. відб. 1,3. Тираж 100. Зам. 286.

Машинно-офсетна лабораторія Львівського держуніверситету  
Ім. Івана Франка. 290602 Львів, вул. Університетська, 1.

434/36

**AB 36.056**