

УДК 546. 65' 56' 431

Ю. А. Шафорост, І. С. Кравченко, В. В. Фатенко, Я. Д. Король

НАДПРОВІДНІСТЬ В СИСТЕМІ $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$

Синтезовано ряд зразків складу $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0.5 \geq x \geq 0$) методом твердофазного синтезу. В кожній системі проведено рентгенографічні дослідження сполук, визначено вміст Оксигену (y) та залежність його вмісту від ступеня заміщення. Одержані результати рентгенографічного аналізу свідчать, що в системах $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0.5 \geq x \geq 0$) утворюються неперервні ряди твердих розчинів. Досліджено характер зміни параметрів кристалічних ґраток $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ від складу. Розрахунок параметрів елементарних комірок показав, що в системах $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ зі збільшенням ступеня заміщення x параметри a , b , c зменшуються, відповідно зменшується й об'єм елементарної комірки кристалічної ґратки. Визначення вмісту Оксигену твердих розчинів заміщення типу Y123 проводили методом йодометричного титрування. Проведені дослідження показали, що значення кисневого індексу для всіх зразків складу $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0.5 \geq x \geq 0$) є однаковими і становлять 6.98. Досліджено електропровідність синтезованих зразків. Показано, що надпровідний перехід при температурі вище 77 K в системах $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ спостерігається для всіх зразків. Визначено, що при збільшенні вмісту стронцію критична температура переходу в надпровідний стан зменшується.

Ключові слова: високотемпературна надпровідність, параметри кристалічної ґратки, киснева стехіометрія, твердофазний синтез, критична температура.

Вступ

Високотемпературні надпровідні купрати типу Y123 є одними із найбільш перспективних класів оксидних матеріалів із структурно-чутливими властивостями. Заміщення окремих позицій іонів в їх структурі може впливати на електронну структуру високотемпературних надпровідників (ВТНП), вміст Оксигену, динамічні властивості кристалічної ґратки. А це в свою чергу впливає на характеристики надпровідного переходу. Особливу увагу в літературі приділяють заміщенню в сполуках типу 123 купрум-іонів, у зв'язку з його визначальним значенням в забезпеченні надпровідних властивостей даних ВТНП [1, 2].

Поряд з проведенням великої кількості робіт по заміщенню купруму в структурі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ на інші катіони, велике значення мають і дослідження, пов'язані із заміщенням барій-іонів. Під час синтезу надпровідника шляхом спікання оксидів завдяки їх відносно великій хімічній стійкості частина вихідних реагентів не вступає в реакцію та залишається в кінцевому продукті як домішки, що значно погіршує його надпровідні властивості. Тому при керамічному методі синтезу як реагенти часто використовують менш стійкі хімічні сполуки, що приводить до утворення більш однорідного за складом продукту. Висока хімічна активність ітрієвої кераміки обумовлена наявністю в ній іонів Ba^{2+} . Тому потрібно вести пошук та розробку таких високотемпературних надпровідних матеріалів, які б не містили хімічно активних барій-іонів, але мали б високі критичні параметри.

Дослідження заміщення компонентів фази Y123 на інші катіони в системах $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ є одним із можливих шляхів для кращого розуміння високотемпературної надпровідності. При заміщенні барію на стронцій в структурі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ можна одержати хімічно більш стабільну сполуку. Менший іонний радіус Sr^{2+} (порівняно з Ba^{2+}) призводить до стабілізації кристалічної структури. Тому нами був використаний цей метод для вивчення зв'язку надпровідних властивостей із хімічним складом, важливих з точки зору практичного застосування ВТНП матеріалів.

Метою даної роботи є синтез високотемпературних надпровідників складу $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0.5 \geq x \geq 0$) та вивчення взаємозв'язку між хімічним складом, кристалографічними параметрами та надпровідними властивостями; визначення кисневого індексу, а також встановлення впливу природи замісників на властивості складнооксидних сполук.

Метод дослідження

Серії зразків було синтезовано твердофазним методом [3–5]. Рентгенографічні дослідження систем $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0.5 \geq x \geq 0$) проведено на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-7 в автоматичному дискретному режимі з кроком сканування 0.1° , $\text{FeK}\alpha$ випромінювання з Mn-фільтром. Дифрактограма оброблена програмою первинної обробки DIFWIN, яка виконала процедуру згладжування спектра, відділення фону й обрахунок параметрів максимумів. Подальші розрахунки одержаних спектрів (віднесення дифрактограм, розрахунок та уточнення параметрів кристалічної ґратки) проводили на ПК, використовуючи програми Match, X-ray та Difwin. При ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS PDF-2). Вміст іонів рідкісноземельних елементів визначався прямим комплексонометричним титруванням з індикатором ксиленоловим оранжевим. Загальний вміст Оксигену визначався методом йодометричного титрування, який засновано на визначенні кількості I_2 , що виділився при взаємодії аналізованого зразка з розчином KI. Питомий електричний опір зразків, які мали форму дисків

діаметром 15 мм та товщину 2.0–2.5 мм, вимірювався чотирьохконтактним методом на приладі Pillar-1UM в інтервалі температур 300–77 К.

Результати та їх обговорення

Властивості металооксидних надпровідних матеріалів в більшості випадків суттєво залежать від технології та умов синтезу. У даній роботі для синтезу високотемпературних надпровідних матеріалів типу Y123 за основу було взято керамічний метод. Суть даного методу полягає у перетиранні суміші вихідних речовин у співвідношенні 1:2:3 та прожарювання отриманої шихти при певних умовах (температура, тривалість, атмосфера) з метою формування складнооксидних матеріалів. Як вихідні речовини для синтезу зразків були використані купрум(II) оксид, ітрій оксид, барій карбонат та стронцій карбонат. Суміш відповідних оксидів, карбонатів металів гомогенізували в агатовій ступці і прожарювали у фарфорових тиглях у муфельній печі протягом 20 годин при температурі 900 °С. При цьому через кожні 5 годин робили проміжне перетирання з метою розкладу карбонатів. Після розкладу карбонатів зразки знову перетирали й пресували в таблетки масою ~0.5 г, діаметром 10 мм і товщиною 1–2 мм, які спікались в печі протягом 15 годин при температурі 900 °С.

Твердофазним методом синтезовано системи складу $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0.5 \geq x \geq 0$). Фазовий склад зразків даної системи визначали за допомогою порошкової рентгенівської дифракції. Одержані результати рентгенографічного аналізу свідчать, що в системах $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) утворюються неперервні ряди твердих розчинів.

На рис. 1 і 2, у якості прикладу, наведені дифрактограми для системи складу $\text{YBa}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Cu}_3\text{O}_y$ та $\text{YBa}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cu}_3\text{O}_y$.

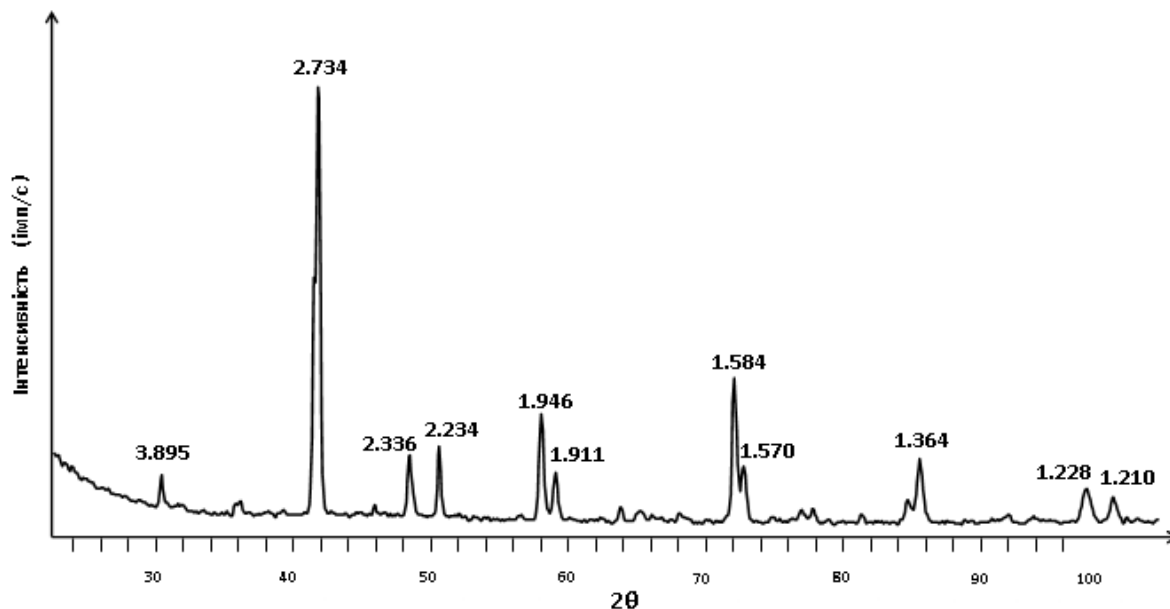
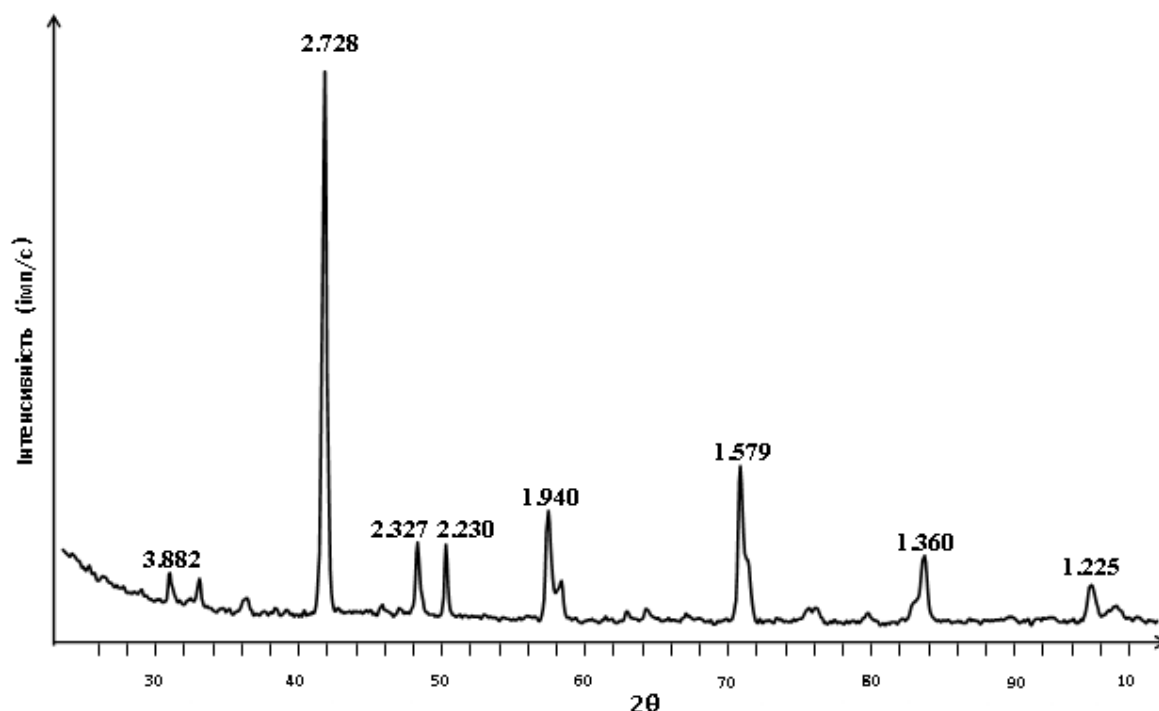


Рис. 1. Дифрактограма системи складу $\text{YBa}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Cu}_3\text{O}_y$

Синтезовані зразки є гомогенними та повністю відповідають фазі 123. Рентгенографічні дослідження показали, що одержані сполуки мають орторомбічну сингонію, просторову групу $P4/mmm$.

Рис. 2. Дифрактограма системи складу $\text{YBa}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cu}_3\text{O}_y$

За даними рентгенофазового аналізу були розраховані параметри кристалічних ґраток. У табл. 1 наведені значення параметрів елементарної комірки для системи $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$).

Розрахунок параметрів елементарних комірок показав, що в системах $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ зі збільшенням ступеня заміщення (x) параметри a , b , c зменшуються, відповідно зменшується й об'єм елементарної комірки кристалічної ґратки, що пояснюється меншим іонним радіусом стронцій-іонів ніж у барій-іонів.

Таблиця 1

Параметри елементарної комірки кристалічної ґратки
для системи $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$

Склад	Параметри кристалічних ґраток			
	$a \pm 0.0001$, нм	$b \pm 0.0001$, нм	$c \pm 0.003$, нм	$V \pm 0.001$, нм ³
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	0.3835	0.3896	1.168	0.174
$\text{YBa}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0.3834	0.3893	1.168	0.174
$\text{YBa}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0.3822	0.3883	1.167	0.173
$\text{YBa}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0.3822	0.3882	1.166	0.173
$\text{YBa}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0.3821	0.3881	1.166	0.173
$\text{YBa}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0.3817	0.3879	1.166	0.173
$\text{YBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0.3816	0.3872	1.166	0.172

У табл. 2 наведені дані загального вмісту Оксигену (y) для твердих розчинів $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) в гомогенних однофазних зразках.

Проведені дослідження показали, що значення кисневого індексу для всіх зразків складу $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) є однаковим і становить 6.98. Отже, заміщення барій-іонів на стронцій-іони в системі $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) на значення кисневого індексу не впливає.

Таблиця 2

Кисневий індекс (y) у системах $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$

Склад	$y \pm 0.02$
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	6.98
$\text{YBa}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Cu}_3\text{O}_y$	6.98
$\text{YBa}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cu}_3\text{O}_y$	6.98
$\text{YBa}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cu}_3\text{O}_y$	6.98
$\text{YBa}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cu}_3\text{O}_y$	6.98
$\text{YBa}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cu}_3\text{O}_y$	6.98
$\text{YBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$	6.98

Резистивні вимірювання зразків сполук у системах $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ в інтервалі температур 77–300 К показали, що надпровідний перехід при температурі вище 77 К спостерігається для всіх сполук типу Y123, критична температура переходу в надпровідний стан яких є в межах 88–76 К.

На рис. 3 наведено графік залежності питомого опору однофазних зразків даної системи від температури. Дані вимірювання свідчать, що температура переходу в надпровідний стан є дещо нижчою в порівнянні з чистим Y–123, але наближена до цих значень.

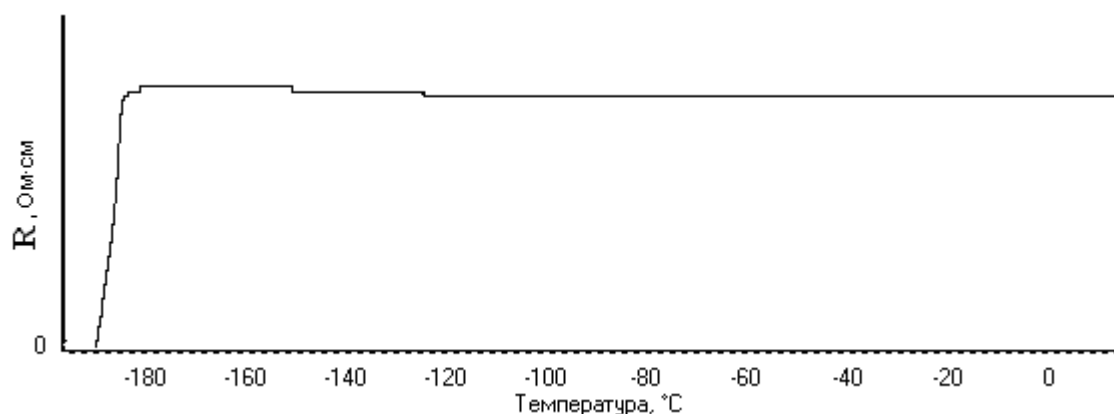


Рис. 3. Температурна залежність питомого електричного опору для однофазних зразків системи $\text{YBa}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$

Визначено, що при збільшенні вмісту стронцію критична температура переходу в надпровідний стан зменшується. З одержаних результатів можна зробити висновок, що введення Стронцію в структури сприяє зменшенню критичної температури.

Висновки

Синтезовано тверді розчини складу $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ в межах $0 \leq x \leq 0.5$ методом твердофазного синтезу. Встановлено, що область існування твердих розчинів системи $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ знаходиться в межах $0 \leq x \leq 0.5$. Для одержання надпровідної кераміки складу $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ визначені умови синтезу: температура 900 °С, час термообробки 35 годин. Показано, що заміщення барій-іонів на стронцій-іони в системі $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) на значення кисневого індексу не впливає. Температура переходу в надпровідний стан для зразків $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) є дещо нижчою в порівнянні з чистим $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ і становить в межах 88–76 К. Показано, що при

збільшенні вмісту стронцію в системі $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ критична температура переходу в надпровідний стан зменшується.

Список використаної літератури

1. Bednorz J. G. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system / J. G. Bednorz, K. A. Muller // Z. Phys. B. – 1986. – Vol. 64, N 2. – P. 189–193.
2. Киселев А. А. Высокотемпературная сверхпроводимость. Фундаментальные и прикладные исследования / А. А. Киселев. – Л.: Машиностроение. – 1990. – Вып. 1. – 686 с.
3. Третьяков Ю. Д. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников / Ю. Д. Третьяков, Е. А. Гудилин // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 1–34.
4. Неділько С. А. Високотемпературна надпровідність: монографія / С. А. Неділько, О. Г. Дзязько, М. А., Зеленько. – К.: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2010. – С. 45–80.
5. Можаяев А. П. Методы синтеза высокотемпературных сверхпроводников / А. П. Можаяев, В. И. Першин, В. П. Шабатин // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. – 1989. – Т. XXXIV, № 4. – С. 504–508.

Одержано редакцією 05.01.2013

Прийнято до публікації 18.01.2013

Аннотация. Шафорост Ю. А., Кравченко И. С., Фатенко В. В., Король Я. Д. **Сверхпроводимость в системе $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$.** Синтезирован ряд образцов состава $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) методом твердофазного синтеза. В каждой системе проведены рентгенографические исследования соединений, определено содержание кислорода (y) и зависимость его от степени замещения. Полученные результаты рентгенографического анализа свидетельствуют, что в системах $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) образуются непрерывные ряды твердых растворов. Исследован характер изменения параметров кристаллической решетки $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ в зависимости от состава системы. Расчет параметров элементарных ячеек показал, что в системах $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ с увеличением степени замещения x параметры a , b , c уменьшаются, соответственно уменьшается и объем элементарной ячейки кристаллической решетки. Определение содержания кислорода в твердых растворах замещения типа Y123 проводили методом йодометрического титрования. Проведенные исследования показали, что значение кислородного индекса для всех образцов состава $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) одинаково и составляет 6.98. Исследована электропроводность синтезированных образцов. Показано, что сверхпроводящий переход при температуре выше 77 K в системах $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ наблюдается для всех образцов. Определено, что при увеличении содержания стронция критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние уменьшается.

Ключевые слова: высокотемпературная сверхпроводимость, параметры кристаллической решетки, кислородная стехиометрия, твердофазный синтез, критическая температура.

Summary. Shaforost Yu. A., Kravchenko I. S., Fatenko V. V., Korol Ya. D. **Superconductivity in the $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ system.** A range of samples from the $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) system has been synthesized by the solid-phase synthesis technique. In each system, we have performed X-ray examination of the compounds and have determined a content of oxygen (y) and also an interdependence between its content and the degree of substitution. Results of the X-ray examination prove the formation of continuous series of solid solutions in the $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) systems.

We have also examined the nature of the content-dependent parameter changes in crystal lattice of $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$. Calculating parameters of the elementary cells we have proved that in the $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ systems an increase of the substitution degree (x) leads to decrease of parameters a , b and c , and therefore, to decrease of the size of elementary cell in

crystal lattice. Content of oxygen in the Y123-type solid substitutional solutions has been determined by iodometric titration. The research has proved that the value of oxygen index for all samples of $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_y$ is the same and is equal to 6.98.

We have also examined the electrical conductivity of the synthesized samples. Examination proved the occurrence of a superconducting transition in all samples of the $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_y$ systems at the temperatures exceeding 77 K. Increase of the Strontium content has been proved to lead to decrease of the critical temperature during transition to the superconducting state.

Key words: *high-temperature superconductivity; parameters of crystal lattice; the oxygen stoichiometry; solid-phase synthesis; critical temperature.*