

Графік залежності x — T_c в цьому випадку буде мати вигляд наведений на рис. 2б. Таким чином, статистичні розрахунки також підтверджують, що при $x > 0,5$ надпровідність у системі визначається не фазою 2212, а лише фазою 2201.

Розглядаючи зміну електронегативності можна відмітити, що у випадку заміщення іонів кальцію на іони кадмію відбувається суттєве збільшення її значення у даній кристалографічній позиції.

Оскільки зміна значень іонних радіусів, електронегативностей та ступеня окиснення іонів у певних кристалографічних позиціях за методом їх визначення відбуваються відповідно до зміни ступеня заміщення то й регресивні залежності T_c від іонних радіусів та T_c від електронегативності будуть нагадувати регресії залежностей T_c від ступеня заміщення, які було розглянуто вище.

Отже статистичні розрахунки є ще одним підтвердженням утворення твердих розчинів у вивчених системах на основі Bi-2212 ВТНП фази в межах в межах $0 \leq x \leq 0,5$.

Висновки

В результаті експерименту було визначено межі гомогенності, фазовий склад, параметри елементарної комірки та резистивні характеристики зразків складу $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ $0 \leq x \leq 1$

Показано, що ізовалентне заміщення бісмуту на кадмій відбувається в досить широких межах ($x \leq 0,5$), але і в цьому випадку спостерігається поступове погіршення надпровідних властивостей.

Література

1. E.Sudhakar Reddy, G.J. Schmitz. // Supercond. Sci. Technol. — 2002. — V. 15. — P. L21–24.
2. Антонова Н.В. Химическая деградация висмутосодержащей высокотемпературной сверхпроводящей керамики / Н.В. Антонова, М.Н. Воловик, С.А. Неділько // Укр. хим. журнал. — 1991. — Т. 57, № 7. — С. 705–707.
3. Гудилин Е.А. Химические принципы получения металлоксидных сверхпроводников. / Е.А. Гудилин, Ю.Д. Третьяков // Успехи химии. — 2000. — Т. 69, № 1. — С. 1–34.
4. Можаяев А.П. Методы синтеза высокотемпературных сверхпроводников / А.П. Можаяев, В.И. Першин, В.П. Шабатин // Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И.Менделеева. — 1989. — Т. XXXIV, № 4. — С. 504–508.
5. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование: Пер. с нем. / Шварценбах Г., Флашка Г. — М.: Химия, 1970. — 360 с.

© Неділько С.А., Наумова Д.Д., 2011

Надійшла до редколегії 2.03.2011 г.

УДК 546. 65' 56' 41' 42' 817

О. Г. Зенькович (Київський національний університет імені Тараса Шевченка)

НАДПРОВІДНІ РЬ-ВМІСНІ КУПРАТИ

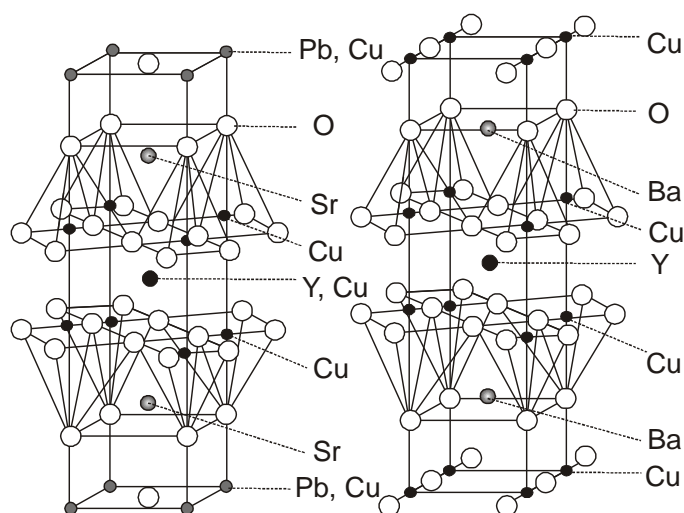
Проведено порівняльний аналіз літературних даних по синтезу та заміщенням різних типів для оксидних надпровідних матеріалів, зокрема Рь-вмісних надпровідних купратів.

Ключові слова: високотемпературна надпровідність, оксид міді, перовскіт, кристалічна ґратка.

Вступ. З часу відкриття високотемпературної надпровідності в оксидній кераміці типу $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ Беднорцем і Мюллером [1] знайдено значну кількість типів високотемпературних надпровідних сполук. Одними з найбільш важливих сполук є сполуки типу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (або 123-фаза). Подальший синтез нових ВТНП на основі оксидів міді з температурою переходу в надпровідний стан вище температури кипіння рідкого азоту був пов'язаний з пошуками різних варіантів катіонних заміщень в цих уже відомих матеріалах.

При заміщенні Ba на Sr в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ можна легко одержати $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Менший іонний радіус Sr^{2+} (порівняно з Ba^{2+}) призводить до стабілізації $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ структури і її одержують звичайним керамічним методом [2–5]. $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ має більш виражену тетрагональну структуру, ніж $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ з укороченими параметрами a та c [5]. Менший об'єм комірки $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ призводить до більш компактною структури з відповідно більш високим ступенем окиснення міді. Завдяки цьому $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ хімічно більш стабільна сполука [5–7].

Спочатку припускалося, що для Sr-вмісних Y-123 при частковій заміні міді на свинець можна буде одержати сполуки $\text{YSr}_2(\text{Cu}_{3-y}\text{Pb}_y)\text{O}_{7-\delta}$. Але виявилось, що Pb не заміщує Cu у CuO шарах, як очікувалось, а формує нову кристалічну



структуру. Іони плюмбуму адаптуються у блоках по типу NaCl краще, ніж у перовскітній структурі. В новій кристалічній будові відбувається трансляція кисневої позиції в структурі Y-123 на $(\frac{1}{2}, 0, 0)$. Тим самим відбувається формування нового кристалічного шару, який схематично зображений на рис. 1.

Цю нову фазу і назвали 1212-фазою. Її записують як $(\text{Pb}_{1-y}\text{Cu}_y)\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ або інколи як (Pb,Cu)-1212. Таким чином, структуру Y-123 можна розглядати як окремий випадок

Рис.1. Схема шару (Pb,M)O в структурі 1212 фази [8]

1212-структури $\text{CuO-YSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_6$. Вперше ці сполуки номінального складу $(\text{Pb}_{0,69}\text{Cu}_{0,31})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ [9] та $(\text{Pb}_{0,71}\text{Cu}_{0,29})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0,73}\text{Ca}_{0,27})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ [10] були синтезовані майже одночасно двома групами вчених. Важливо відмітити, що ці сполуки не мали надпровідних властивостей.

Пошуки нових високотемпературних оксидних сполук призвели до відкриття надпровідності у системі Pb-Sr-Y-Ca-Cu-O. В цій системі було знайдено щонайменше сім різних фаз, деякі з яких мають надпровідні властивості [11–15]. Однією з таких фаз є, надпровідник складу $\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_{2,5}\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ (так звана 1212 фаза) [16-18]. Вперше вони були синтезовані і дослідженні Маедой із співавторами [12]. Фази Y-123 та Pb-1212 мають багато спільного у кристалічній будові. В першу чергу це тетрагональні піраміди CuO_5 , квадратні основи яких і проводять надпровідний струм. CuO_5 — основа перовскітного блоку. По обидва боки цього блоку знаходяться шари, які містять іони лантаноїдів не зв'язаних безпосередньо з киснем. В Y-123 фазах ці шари містять Ba та Y, а в Pb-1212 фазах — Sr та Y/Ca. Тому надпровідники типу $(\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x)\text{Sr}_2(\text{Ln}_y\text{Ca}_{1-y})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ (M — метал) можуть стати альтернативою

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ сполукам, завдяки схожості їх кристалічної будови, та відсутності іонів Ba^{2+} в їх структурі.

Структури ВТНП оксидів — шаруваті, обов'язково їх елементом є наявність площин CuO_2 (рис. 1). Шари CuO_2 вважаються активними компонентами у високотемпературних надпровідниках. Виділяють три різних типи Cu-O координації: квадрати CuO_4 , піраміди CuO_5 та октаедри CuO_6 , що містять кисень у вершинах, а також над та під шаром CuO_2 .

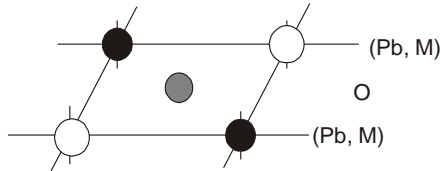


Рис.2. Кристалічні структури $\text{Pb}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ (а) та $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (б)

На рис. 2 показана кристалічні ґратки Pb-1212 та Y-123 фаз. Для Y-123 характерна наявність площин, які складаються з CuO_2 -ланцюгів. Саме цей блок визначає властивості Y-123 . Саме тут знаходиться лабільний кисень, який визначає перехід від тетрагональної структури до надпровідної орторомбічної. Іони Cu в CuO_2 -ланцюгах хімічно відрізняються від іонів міді, що знаходяться в пірамідах CuO_5 . Вони більш легше піддаються заміщенню. Саме наявність CuO_2 -ланцюгів забезпечує зростання T_c в Y-123 фазі.

У порівнянні з 123-фазою ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$) (рис. 2) Pb-1212 фаза має один шар перовскітного типу і один шар типу NaCl . Функції цих шарів такі ж самі, як і в 123-фазі : CuO_2 -шари перовскітного типу є відповідальними за пересування носіїв заряду, а блок типу NaCl і Y,Ca -шар генерують додаткові дірки в CuO_2 -ланцюгах. В Pb-1212 фазі відсутні CuO -ланцюги, які є в 123-фазі , але за наявністю надлишку кисню фрагменти таких ланцюгів можуть виникнути, бо надлишковий кисень займає саме ті місця, що й ланцюговий кисень в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (рис. 2). Взагалі автори ретельно вивчили будову $(\text{Pb,Cu})\text{-1212-фазу}$ нейтронографічним методом і довели, що її будова дещо відрізняється від ідеальної, так, наприклад, атоми Pb і Cu в шарі типу NaCl трохи зміщені зі своїх ідеальних місць.

В подальшому були синтезовані сполуки, які мали надпровідні властивості, а саме: $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7+\delta}$ ($x \leq 0,35$) [12], $(\text{Pb}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{7-\delta}$ [19], $(\text{Pb}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{Sr}_2(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0,2 \leq x \leq 0,5$) [20] та $(\text{Pb}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})(\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y)(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_w$ ($x \leq 0,35$) [21].

Вивчення літератури вказує, що фази Pb-1212 досить важко одержати у чистому вигляді. Дослідження на серіях зразків $(\text{Pb}_{1-y}\text{Cu}_y)\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0,25 \leq y \leq 0,35$; $x \leq 0,8$) [21] та $(\text{Pb}_{0,75}\text{Cu}_{0,25})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x \leq 0,35$) [22] дали можливість висловити припущення, що значення T_c може залежати від вмісту кальцію. Так зразок $(\text{Pb}_{0,75}\text{Cu}_{0,25})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0,2}\text{Ca}_{0,8})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ починає переходити у надпровідний стан при 82 K , а $(\text{Pb}_{0,75}\text{Cu}_{0,25})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0,3}\text{Ca}_{0,7})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ — при 86 K . Головний же висновок цих робіт — сполуки, які не містили кальцію не мали і надпровідних властивостей.

Роульон синтезував кераміку складу $(\text{Pb}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ і зафіксував перехід до надпровідного стану близько 50 K [11,23]. Це надало значного поштовху до вивчення цієї системи досконаліше і невдовзі з'явилися повідомлення, що умовою монофазності зразків є одержання складу $(\text{Pb}_{1+x/2}\text{Cu}_{1-x/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_y$, де $0 \leq x \leq 0,35$, і температура переходу зростає із вмістом кальцію і знижується при відхиленні стронцію від двох.. Авторами [8,18,24–26] було показано, що критичним фактором у контролі надпровідних характеристик є співвідношення катіонів $\text{Ca}^{2+}/\text{Y}^{3+}$, що розташовані між провідними шарами CuO в $(\text{Pb}_{1-y}\text{Cu}_y)\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ зразках. Було зазначено, що варіювання концентрації Ca^{2+} призводить до зміни температури переходу в

надпровідний стан. Введення Ca^{2+} в позиції Y^{3+} призводить до збільшення концентрації дірок і, відповідно, T_c . Найкращі результати показало 50% заміщення [25], але при зміні умов синтезу, змінюється і температура переходу в надпровідний стан. Тому високий рівень заміщення Y^{3+} кальцієм ($\geq 0,5$) вимагає також зменшення кількості Cu^{2+} в $(\text{Pb}, \text{Cu})\text{O}$ шарах, та чіткого контролю в кисневій стехіометрії (що краще досягти шляхом повільного охолодження). В роботі [21] показано, що T_c залежить від концентрації Ca^{2+} та максимальна концентрація кальцію, при якій можливі надпровідні властивості, спостерігається при $x = 0,7$. Ці результати було підтверджено іншими роботами. Варіювання концентрації Ca^{2+} в серії зразків $(\text{Pb}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Cu}_2\text{O}_y$ [27], показало, що максимальна T_c спостерігається при $x = 0,3$, а при $x = 0,6$ надпровідні властивості втрачаються. В [18] повідомляється про оптимальне співвідношення $\text{Ca}^{2+}:\text{Y}^{3+} = 1:1$, а в [28] доводять, що максимальна температура переходу в надпровідний стан спостерігається для зразка, що має склад $(\text{Pb}_{0,75}\text{Cu}_{0,25})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0,4}\text{Ca}_{0,6})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$. Спроби підвищити температуру переходу в

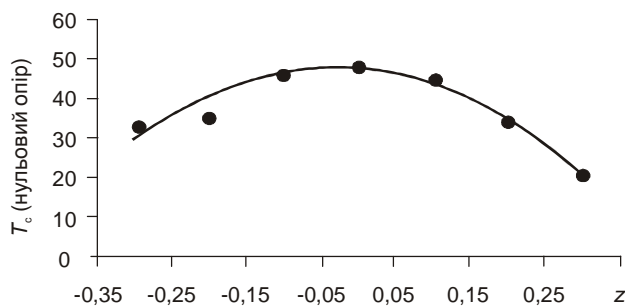


Рис.3. Критична температура переходу в надпровідний стан, як функція z для серії зразків $(\text{Pb}_{0,7}\text{Cu}_{0,3})\text{Sr}_{2+z}(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5-z})\text{Cu}_2\text{O}_y$ [24]

надпровідність в 123-фазі. Першим таке припущення висловив Роульон, зв'язавши розширення переходу до надпровідного стану у магнітному полі з нерівномірним розподілом кисню у зразку. Подальше вивчення впливу кисню на надпровідні властивості $\text{Pb},\text{M}-1212$ кераміки виявило необхідність відпалювання зразків у атмосфері кисню, але надлишковий кисень у фазі руйнує її надпровідні властивості, тому треба дуже обережно підходити до синтезу цієї кераміки, щоб контролювати вміст кисню у зразках. Дослідження показали, що киснева стехіометрія в $(\text{Pb}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0,6}\text{Ca}_{0,4})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ залежить від режиму охолодження після прожарювання при 940°C . Для збереження кисневої стехіометрії потрібно проводити загартування зразків від високих температур. Значення $T_c \sim 10$ К спостерігається для зразків, охолоджених зі швидкістю менше ніж $10 \text{ K}_{\text{min}}^{-1}$, а $T_c \sim 67$ К — для зразків, охолоджених у режимі швидкого охолодження — 10 K min^{-1} . Низькі значення T_c повільно охолоджених зразків пов'язують із зменшенням лабільного кисню при охолодженні. Виходячи з того, що синтез проводять в кисневій атмосфері, ймовірно за все валентність плюмбуму та купруму в $(\text{Pb}_{0,7}\text{Cu}_{0,3})\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{7+\delta}$ може бути +4 та +2, відповідно. Припускаючи, що $\delta=0$ в $(\text{Pb}_{0,7}\text{Cu}_{0,3})\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{7+\delta}$, валентність купруму дорівнює приблизно +1,8 [29]. Це наводить на думку, що збільшення валентності Cu до +2,1–+2,2 може призвести до збільшення температури переходу в надпровідний стан (T_c). Ці припущення були зроблені Liu R.S. [20,30], який одержав надпровідні зразки $(\text{Pb},\text{Cu})-1212$ фази, синтезуючи їх в атмосфері кисню під тиском.

надпровідний стан шляхом зміни співвідношення кальцію зі стронцієм [15,18,24] не дали позитивних результатів. Зміна концентрації стронцію в той чи інший бік призводить до падіння T_c (рис. 3). Тому, мабуть, слід вважати, що стехіометричний індекс «2» для Sr^{2+} є оптимальним.

Надпровідність у фазі $\text{Pb}-1212$ виявилась також залежною від вмісту кисню, як і

Велика кількість робіт присвячена вивченню питання співвідношення п्लумбуму та купруму в $(\text{Pb,Cu})\text{-}1212$ зразках [8,28,31,32]. Аналіз літературних даних показав, що найкращі надпровідні властивості в системі $(\text{Pb}_{1-y}\text{Cu}_y)\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$, спостерігаються при $0,25 \leq y \leq 0,35$.

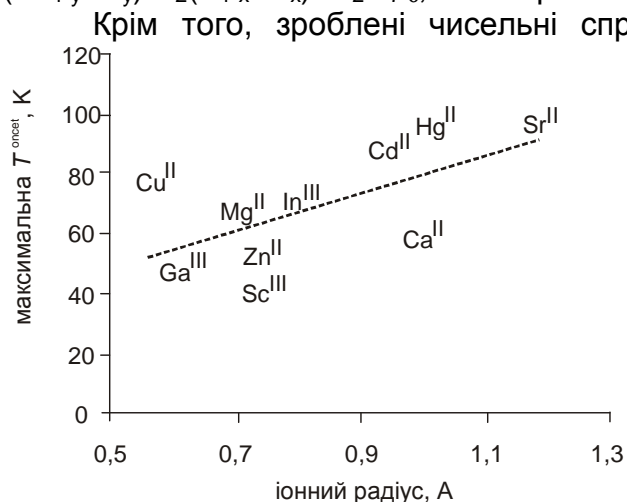


Рис. 4. Графік залежності температури початку надпровідного переходу для ряду сполук $(\text{Pb,M})\text{-}1212$ від ефективного іонного радіуса $\text{M}^{\text{n+}}$ [8]

Крім того, зроблені чисельні спроби стабілізувати надпровідну фазу шляхом заміщення міді в $(\text{Pb,Cu})\text{O}$ шарах, тобто синтезувати серію зразків $(\text{Pb}_{1-y}\text{M}_y)\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_{1-\delta}$ [8,11,27,29,30]. При цьому в позиції "М" використовували як s, p так і d елементи. Встановлено кореляцію між ефективним радіусом іона $\text{M}^{\text{n+}}$ та максимальною $T_{\text{c}}^{\text{onset}}$ в $(\text{Pb}_{1-y}\text{M}_y)\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ серії [8] (рис. 4).

Заміщення Cu^{2+} металами 2 групи, за результатами робіт останніх років [8], дозволило одержати надпровідні сполуки $(\text{Pb,Ca})\text{-}1212$ та $(\text{Pb,Sr})\text{-}1212$. Але умови синтезу вимагають високого тиску кисню при прожарюванні

зразків. Температура переходу в надпровідний стан в Sr^{2+} та Ca^{2+} заміщених зразках значно нижче за T_{c} в $(\text{Pb,Cu})\text{-}1212$.
Заміна купруму на d-елементи показала більш цікаві результати. Повідомлялось про синтез серії зразків $(\text{Pb}_{0,5}\text{M}_{0,5})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{M} = \text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$, $0,0 \leq x \leq 0,5$) [8, 29, 33]. Виявлено, що додавання кадмію ефективно впливає на ВТНП властивості та призводить до збільшення температури переходу в надпровідний стан. Крім того, заміщення Cu^{2+} на Cd^{2+} дозволило одержати зразки з надпровідними властивостями навіть у системі $(\text{Pb}_{0,5}\text{Cd}_{0,5})\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{7-\delta}$, тоді як зразки $(\text{Pb}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{7-\delta}$ та $(\text{Pb}_{0,5}\text{Zn}_{0,5})\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{7-\delta}$ не переходять в надпровідний стан навіть при високому тиску кисню.

Дослідження систем, де М — р-елементи (Sb, In, Bi, Ta) [8, 33, 34], показали, що головним фактором, який впливає на T_{c} у такого роду системах, є співвідношення катіонів $\text{Pb}:\text{Cu}:\text{M}$. Часткова заміна Pb на In в $(\text{Pb}_{0,75}\text{Cu}_{0,25})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ призводить до збільшення критичної температури переходу в надпровідний стан від 45 К до 60 К у зразку $(\text{In}_{0,2}\text{Pb}_{0,55}\text{Cu}_{0,25})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ [30].

Заслужують увагу роботи по стабілізації ВТНП сполук на основі п्लумбуму шляхом заміщення Y^{3+} іншими лантаноїдами [28, 35–39]. Результати такого роду досліджень вказують на лінійну залежність параметрів елементарної комірки $(\text{Pb,Cu})\text{-}1212$ фази від іонного радіуса лантаноїду. Спостерігається зниження температури переходу в надпровідний стан при збільшенні іонного радіуса та, відповідно, підвищення T_{c} при його зменшенні.

Подальші дослідження шаруватих Pb-вмісних купратів привели дослідників до висновку, що всіх їх можна об'єднати в одну серію з загальною формулою $\text{Pb-}12(n-1)n$ [29]. Першими членами цього гомологічного ряду є сполуки $\text{PbSr}_2\text{CuO}_{5+\delta}$ (Pb-1201) ($T_{\text{c}} \approx 40$ К) [40] та $\text{Pb}_{0,6}\text{SrLaCu}_{1,5}\text{O}_y$, ($T_{\text{c}} = 25$ К) [41]. Наступними — найбільш досліджені сполуки Pb-1212, які тісно пов'язані надпровідними 123 купратами [42].

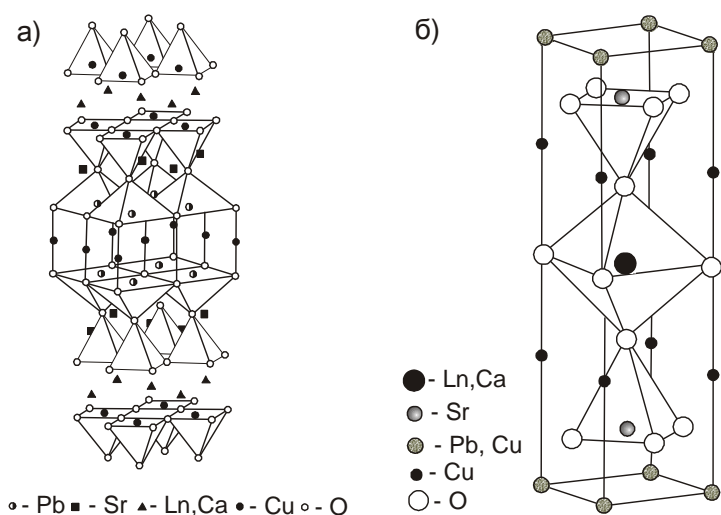


Рис.5. Моделі структур (а) — Pb-2213 фази [46],
(б) — Pb-1212 фази [8]

Атоми пльумбуму, що розташовані в тетрагональних пірамідах, пов'язані один з одним через загальні ребра. Наявність неподіленої електронної пари у Pb^{2+} обумовлює стійкість такого оточення (ψ -октаедр).

Висновки

Сполуки загального складу $\text{Pb-12}(n-1)n$ викликають зацікавленість дослідників. Фази Pb-1212 досить важко одержати у чистому вигляді. Показано, що умовою монофазності зразків є одержання складу $(\text{Pb}_{1+x/2}\text{Cu}_{1-x/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$, де $0 \leq x \leq 0,35$, а температура переходу в надпровідний стан змінюється із вмістом кальцію і знижується при відхиленні стронцію від двох. Критичним фактором у контролі надпровідних характеристик є співвідношення катіонів $\text{Ca}^{2+}/\text{Y}^{3+}$, що розташовані між провідними шарами CuO в $(\text{Pb}_{1-y}\text{Cu}_y)\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ зразках. Досліджено також вплив на надпровідні властивості фаз Pb-1212 ізо- та гетеровалентного заміщення широкого ряду елементів в різних кристалографічних положеннях.

Література

1. Bednorz J Possible high T_c superconductivity in the barium-lanthanum-copper-oxygen system / J. Bednorz, K.A. Muller // Z.Phys. B64,P.189–193, 1986.
2. Wada T. Substitution effect of strontium for barium of high- T_c superconducting yttrium barium copper oxide ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) ceramics / T. Wada, S. Adachi, T. Mihara, R. Inaba // Jpn. J. Appl. Phys. — 1987. — V. 26, № 5. — P. L706–708.
3. Ono A. Superconductivity in barium strontium yttrium copper oxide ($\text{Ba}_{2(1-x)}\text{Sr}_{2x}\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$) / A.Ono, T. Tanaka, H. Nozaki, Y. Ishikawa // Jpn. J. Appl. Phys. — 1987. — V. 26, № 10. — P. L687–L1689.
4. Veal B.W. Superconductivity in yttrium barium strontium copper oxide ($\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) / B.W.Veal, W.K. Kwok, A.Umezawa et al. // Appl. Phys. Lett. — 1987. — V. 51, № 4. — P. 279–281.
5. Sunshine S.A. Stabilization of strontium analog of barium yttrium cuprate perovskites via chemical substitution / Sunshine S.A., Schneemeyer L.F., Siegrist T. et al. // Chem. Mater. — 1989. — V. 1, № 3. — P. 331–335.
6. Ohta M. Enhancement of T_c in lead-based cuprate superconductors prepared at high oxygen-pressure / Ohta M., Tsutsumi M., Yoshimoto J. et al. // Physica C. — 1991. — V. 185–189 (Pt.1). — P. 667–668.
7. Den T. Preparation and properties of $\text{YSr}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_y$ (M = lithium, aluminium, titanium, vanadium, chromium, iron, cobalte, gallium, germanium, molybdenum, tug sten and rhenium) / Den T., Kobayashi T. // Physica C. — 1992. — V. 196, № 1–2. — P. 141–152.

8. Beals T.P. Properties and substitutional chemistry of layered lead cuprate superconductors / T.P. Beals // *J. Mater. Chem.* — 1998. — V. 8, № 1. — P. 1–12.
9. Subramanian M.A. Superconductivity near liquid nitrogen temperature in the lead-strontium-R-calcium-copper-oxygen system (R = Y or rare-earth) / Subramanian M.A., Golppalakrishnan J., Torardi C.C. et al. // *Physica C.* — 1989. — V. 157, № 1. — P. 124–130.
10. Lee J.Y. The crystal structure of the 1212 nonsuperconductor phase lead copper strontium yttrium calcium oxide $[(\text{Pb}_{0.71}\text{Cu}_{0.29})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.73}\text{Ca}_{0.27})\text{Cu}_2\text{O}_7]$ / Lee J.Y., Swinnea J.S., Steinfink H. // *J. Matter. Res.* — 1989. — V. 4, № 4. — P. 763–769.
11. Rouillon T. Superconductivity up to 100 K in lead cuprates: a new superconductor $\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ / Rouillon T., Provost J., Hervieu M. et al. // *Physica C.* — 1989. — V. 159. — P. 201–209.
12. Maeda T. Substitution effects of calcium for strontium in lead-based layered copper oxides, lead copper strontium yttrium calcium cuprate $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7+\delta}$ / Maeda T., Sakuyama K., Isava K. S. et al. // *Physica C.* — 1991. — V. 185–189 (Pt.1). — P. 687–688.
13. Dabkowski A. Growth and characterization of superconducting single crystals of layered 1212 PbSrYCaCu oxide / Dabkowski A., Dabkowski H., Greedan J.E. et al. // *J. Cryst. Growth.* — 1993. — V. 126, № 2–3. — P. 471–479.
14. Недилько С.А. Синтез и исследование монокристаллов сверхпроводящего купрата PbSrYCaCuO фазы 1212 / С.А. Недилько, А.Л. Мороз // *Укр. хим. ж.* — 1996. — Т. 62, № 9. — С. 7–9.
15. Мороз А.Л. Синтез и исследование сверхпроводящих купратов на основе PbSrYCaCuO фазы 1212 / А.Л. Мороз, С.А. Недилько // *Журн. неорган. химии.* — 1997. — Т. 42, № 2. — С. 181–183.
16. Maeda T. Oxide superconductor and its manufacturing method / Maeda T., Sakujama K., Koriyama S. et al. // *International Superconductivity Technology Center* 14 Jun. — 1990. — 19 p.
17. Cava R.J. Superconductivity near 70 K in a new family of layered copper oxides / Cava R.J., Baltogg B., Craewcki J.J. et al. // *Nature.* — 1988. — V. 336, № 6196. — P. 211–214.
18. Adachi S. Study on annealing treatment and Sr/Ca for Pb-Sr-Y-Ca-Cu-O ceramics with “1212” structure / Adachi S., Adachi H., Setsune K. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 1991. — V. 30, № 4B. — P. L690–L693.
19. Tokura Y. A superconducting copper oxide compound with electrons as the charge carriers / Tokura Y., Takagi H., Uchida S. // *Nature (London).* — 1989. — V. 337, № 6205. — P. 345–347.
20. Maignan A. Oxygen pressure, the key factor for optimization of superconductivity in the 1212-phase $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Cu}_{2+x}\text{O}_{7-\delta}$ / Maignan A., Rouillon T., Groult D., Provost J., Hervieu M., Michel C., Raveau B., Liu R.S., Edwards W.W. // *Physica C.* — 1991. — Vol. 177. — P. 461–468.
21. Koriyana S. Superconducting lead cuprates $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y)(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_w$ / Koriyana S., Macda T., Sakuyama K., Yamauchi H., Tanaka S. // *Phys. Rev. B. Condens. Matter.* — 1992. — V. 45, № 13. — P. 7424–7429.
22. Naqvi S.H.H. The Pb-Sr-Y-Ca-Cu-O superconducting system: preparation and characteristics / Naqvi S.H.H., Boyad J.V. // *Physica C.* — 1993. — V. 213. — P. 161.
23. Rouillon T. A “1212” superconductor involving mixed calcium lead $(\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_\infty$ monolayers: $\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_x\text{Y}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ / Rouillon T., Maignan A., Hervieu M. et al. // *Physica C.* — 1990. — Vol. 171. — P. 7–13.
24. Adachi S. Studies on Sr/Ca ratio and in substitution in $(\text{Pb}/\text{Cu})\text{Sr}_2(\text{Ca}/\text{Y})\text{Cu}_2\text{O}_y$ / Adachi S., Adachi H., Setsune K. et al. // *Physica C.* — 1991. — Vol. 185–189. — P. 671–672.
25. Hu S.F. Optimization of superconducting transition temperature in $(\text{Pb}_{0.7}\text{Cu}_{0.3})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_{7+z}$ / Hu S.F., Jefferson D.A., Liu R.S. et al. // *J. Of Solid State Chemistry.* — 1992. — Vol. 96. — P. 455–460.
26. Лукина М.М. Получение и исследование сверхпроводящих монокристаллов в системе Pb-Sr-Y-Ca-Cu-O / М.М. Лукина, В.Н. Милов, В.В. Мощалков и др. // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника.* — 1990. — Т. 3, № 12. — С. 2767–2771.
27. Lee H.K. Synthesis and superconductivity of a new type of Pb-1212 phase $(\text{Pb},\text{V})\text{Sr}_2(\text{Ca},\text{Y})\text{Cu}_2\text{O}_z$ / Lee H.K. // *Physica C.* — 1998. — Vol. 308. — P. 289–293.
28. Adachi S. Substitution effect of rare earth elements for Y in Pb-Sr-Y-Ca-Cu-O with “1212” structure / Adachi S., Adachi H., Setsune K. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 1991. — Vol. 30, № 6B. — P. L1099–L1101.
29. Kanehashi K. Superconductivity and valence analysis of Pb and Cu of the $(\text{Pb},\text{Cd})\text{-}12(n-1)n$ ($n=1, 2$) cuprate superconductors / Kanehashi K., Kikuchi M., Tokuno H. et al. // *Physica C.* — 1998. — V. 304. — P. 96–104.

30. Liu R.S. Bulk new high- T_c superconductors in the $(\text{Pb,Cu})\text{Sr}_2(\text{Ca,Y})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ and $(\text{In,Pb,Cu})\text{Sr}_2(\text{Ca,Y})\text{Cu}_2\text{O}_{7-z}$ systems / Liu R.S., Hu S.F., Gameson I. et al. // *Physica C*. — 1991. — Vol. 190. — P. 99–101.
31. Неділько С.А. Моно- и поликристаллические ВТСП на основе фазы 1212 в системе Pb-Sr-Y-Cu-O / С.А. Неділько, И. В. Голубева, Е.Г. Зенькович, А.А. Мороз // *Укр. хим. журнал*. — 1999. — Т. 65, № 4. — С 84–86.
32. Неділько С.А. Високотемпературні надпровідні сполуки в системі Pb-Sr-Ln-Ca-Cu-O / С.А. Неділько, І.В. Голубева, Ю.О. Галаган // *Вісник Київського університету*. — 2002. — Вип. 38. — С. 10–12.
33. Неділько С.А. ВТНП купрати $\text{Pb}_{1-x}\text{A}_x\text{Sr}_2\text{Y}_{0,55}\text{Ca}_{0,45}\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($\text{A} = \text{Ag, Zn, In}$) / С.А. Неділько, І.В.Голубева, О.Г. Зенькович, А.Л. Мороз, Ю.О. Галаган // *Вісник Київського університету*. — 2001. — Вип. 37. — С. 5–7.
34. Неділько С.А. Вплив заміщення різних типів на надпровідні властивості Pb-1212 купратів / С.А. Неділько, О.Г. Зенькович, І.В. Голубева, А.Л. Мороз, Л.Ф. Неділько // *Фізика і хімія твердого тіла*. — 2001. — Т. 2, № 3. — С. 425–433.
35. T. Maeda, T. Mizobuchi, M. Nagayama, K. Takeuchi, M. Kamakura, Y. Nishimori Synthesis and characterization of $(\text{Pb,Cu})\text{Sr}_2(\text{RE,Ca})\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($z = 7$; RE: Sm, Eu or Gd) *Physica C* 468 (2008). P. 166–1168.
36. Liu H.B. Eight rare-earth-substituted Pb-based 1:2:1:2 superconducting compounds: $(\text{Pb,Cu})\text{Sr}_2(\text{Ca,R})\text{Cu}_2\text{O}_7$ ($\text{R}=\text{Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm}$) / Liu H.B., Morris D.E. // *Physical Review B*. — 1991. — Vol. 44, № 10. — P. 5369–5372.
37. Jin H. Ion size effect on the charge transfer and Raman spectrum of the $(\text{Pb}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})\text{Sr}_2(\text{R}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_y$ compound / Jin H., Ruan K.Q., Wang C.Y. et al. // *Physica C*. — 1997. — V. 292. — P. 211–217.
38. Неділько С.А. Вплив рідкісноземельних елементів на надпровідні властивості свинецьвмісної кераміки / С.А. Неділько, О.Г. Зенькович, Ю.О. Галаган // *Укр. хим. ж.* — 2006. — Т. 72, № 12. — С. 71–74.
39. Неділько С.А. Статистичний аналіз залежності температури переходу в надпровідний стан від хімічного складу системи $(\text{Pb}_{1-y}\text{M}_y)\text{Sr}_2(\text{R}_x\text{Ca}_{1-x})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ / С.А. Неділько, О.Г. Зенькович, Ю.О.Галаган, Т. Войтенко, О. Головченко // *Вісник Київського національного ун-ту. Сер. Хімія*. — 2006. — № 43. — С. 7–10.
40. S. Karimoto, and M. Naito New superconducting lead cuprates prepared by molecular beam epitaxy *Physica C: Superconductivity*. Volume 338, issues 1-2, August 2000, P. 92–95.
41. S. Adachi, K. Setsune, K. Wasa. Superconductivity in “1201” Lead Cuprate. *J. Appl. Phys.* 29 (1990) P. L890–L892.
42. Hu S. F. Superlattice structures in solid solution of high- T_c $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and $(\text{Pb,Cu})\text{Sr}_2(\text{Ca,Y})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ superconductors / Hu S. F., R. S. Liu, D. A. Jefferson // *J.Phys.Chem. Solids*. — 2001. — V. 62, № 9–10. — P. 1847–1859.
43. T. Tamura, S. Adachi, X. -J. Wu, T. Tatsuki and K. Tanabe Pb-based cuprate superconductor with the 1234 structure synthesized using a high-pressure technique 1997(8).
44. Staub U. Structural disorder in the $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ cuprates / U. Staub, L. Soderholm, S. Skanthakumar, P. Pattison, K. Conder // *Phys. Rev.* — 1998. — B 57. — P. 5535–5540.
45. Bukowska E. Growth and thermogravimetric study of $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($\text{R}=\text{Y, Tb}$) single crystals / E. Bukowska, Z. Bukowski, T. Plackowski, A.J. Zaleski // *J. Cryst. Growth*. — 2005. — V. 273, № 3–4. — P. 504–509.
46. Marezio M. The crystal structure of $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_{8+\delta}$ with $\delta = 1.32, 1.46, 1.61, 1.71$, by powder neutron diffraction / Marezio M., Santoro A., Cava R.J. et al. // *Physica C*. — 1992. — V. 199. — P. 365–374.
47. Fujishita H. Crystal structures of $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($\delta=0$ and 1.67) / Fujishita H., Yamagata S., Sato M. // *J. Physical of Japan*. — 1991. — V. 60, № 3. — P. 913–920.
48. Chaillout C. The structure of superconducting $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Cu}_3\text{O}_8$ by single-crystal neutron diffraction / Chaillout C., Chmaisson O., Capponi J.J. // *Physica C*. — 1991. — V. 175. — P. 293–300.

© Зенькович О.Г., 2011

Надійшла до редколегії 2.03.2011 з.