

УДК 549.5+546.42'43'56'64+538.945+621.317.331

## СИНТЕЗ ТА НАДПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕДИХ РОЗЧИНІВ



Фесич І.В., Дзязько О.Г., Неділько С.А., Голубцов В.А., Булачок А.С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна  
E-mail: fesych@univ.kiev.ua

Твердофазним методом синтезовано нові надпровідні складні купрати ітрію  $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ). Однофазність зразків в досліджуваному концентраційному інтервалі підтверджена рентгенофазовим аналізом (РФА). Встановлено, що заміщені купрати ітрію кристалізуються в орторомбічній сингонії (пр. гр.  $Pmm2$ ). Знайдено, що при частковому ізовалентному заміщенні Ba/Sr відбувається незначне збільшення параметрів елементарної комірки, загального кисневого індексу, середнього ступеня окиснення купруму та процентного вмісту  $Cu^{3+}$ . Провідність Sr-заміщених твердих розчинів при кімнатній температурі зростає, а температура переходу в надпровідний стан  $T_c(on)$  понижується на відміну від купрату з  $x = 0$ . Аналіз графічних залежностей питомого опору показав, що ширина надпровідного переходу  $\Delta T_c$  для твердих розчинів  $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) збільшується симбатно до вмісту стронцію.

**Ключові слова:** купрати ітрію, ізовалентне заміщення, питомий опір, надпровідні властивості.

### ВСТУП

Характерною особливістю кристалічної структури високотемпературних надпровідних (ВТНП) купратів є наявність шарів, утворених площинами  $CuO_2$  [1, 2]. Кількість останніх, як відомо, досить суттєво корелює із температурою переходу в надпровідний стан ( $T_c$ ). Наприклад, в системі Bi-Sr-Ca-Cu-O знайдено три надпровідні фази з різною кількістю  $CuO_2$ -площин, а саме Bi-2201 (одна  $CuO_2$ -площина), Bi-2212 (дві  $CuO_2$ -площини) та Bi-2223 (три  $CuO_2$ -площини) з критичними температурами 20К, 85К і 110К, відповідно [3].

Незважаючи на існування інших ВТНП з вищими  $T_c$ , купрати ітрію мають ряд переваг, серед яких простота одержання (менша енергозатратність), відсутність у складі більш токсичних та легких оксидів Hg, Bi, Tl та Pb (екологічно безпечні), можливість відносно легко вирощувати монокристали з хорошими магнітними і мікроструктурними властивостями. До того ж, ВТНП на основі Bi, Tl та Hg мають, як правило, кілька надпровідних фаз із однаковою шаруватою структурою, що вносять додаткові труднощі при відтворюваності синтезів та ідентифікації кристалічних структур [4].

В системі Y-Ba-Cu-O на сьогоднішній день відомо чотири сполуки з надпровідними властивостями:  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (Y-123),  $YBa_2Cu_4O_8$  (Y-124),  $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$  (Y-247) та  $Y_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$  (Y-358), які характеризуються шаруватою перовскітоподібною будовою з різною кількістю  $CuO_2$ -площин та CuO-ланцюгів [5-

6]. Так, Y-123 ( $T_c = 92\text{K}$ ) має дві площини  $\text{CuO}_2$  і один ланцюг  $\text{CuO}$ , що проходить перпендикулярно до  $c$ -вісі [7]. Y-124 ( $T_c \approx 80\text{K}$ ), на відмінну від Y-123, має додатковий  $\text{CuO}$ -ланцюг, утворюючи здвоєний  $-\text{CuO}$ -ланцюг, і є послідовним сполученням структурних фрагментів Y-123-фази вздовж  $z$ -напрямку [8]. Кристалічна структура Y-247 ( $\delta = 0$ ;  $T_c = 92\text{K}$ ) має одну  $\text{CuO}_2$ -площину, один  $\text{CuO}$ -ланцюг та один здвоєний ланцюг  $-\text{CuO}-$  [9]. Неодноразові спроби багатьох дослідників синтезувати купрат ітрію з більшою кількістю  $\text{CuO}_2$ -площин привели до відкриття нового надпровідника  $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18+\delta}$  (Y-358) з  $T_c = 100\text{--}102\text{K}$  [6, 10 – 12], що на даний час є абсолютним рекордом для даної системи. Запропонована авторами [13] кристалічна структура утворена п'ятьма площинами  $\text{CuO}_2$  та трьома ланцюгами  $-\text{CuO}-$  таким чином, що три  $\text{CuO}_2$ -площини відокремлені від інших двох площин шарами  $-\text{BaO}-$ . Однак, наведені в літературі структурні моделі для даної сполуки є досить суперечливими з огляду на неоднозначну та суперечливу інтерпретацію даних порошкової дифракції.

Отже, можна констатувати, що збільшення кількості площин  $\text{CuO}_2$  та положення ланцюгів позитивно впливає на підвищення критичної температури в Y-вмісних ВТНП купратах. З іншого боку, точна роль атомів барію в Y-358 практично не встановлена. Відомості стосовно часткового заміщення барію на інші лужноземельні метали в Y-123 свідчать про помітне зниження  $T_c$  симбатно до концентрації замісника, пов'язане із зміною внутрішнього хімічного тиску на Ba-Sr або Ba-Ca площини [14–16]. Цей факт вказує на важливу роль барію в ітрієвих надпровідних купратах.

Таким чином, мета даної роботи полягала у встановленні впливу ізовалентного заміщення Ba/Sr на кристалографічні та надпровідні властивості твердих розчинів  $\text{Y}_3\text{Ba}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{18+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ).

## МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Синтез полікристалічних зразків в системі  $\text{Y}_3\text{Ba}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{18+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) проводили за стандартною твердофазною методикою. Як вихідні сполуки використовували карбонати стронцію та барію, а також купрум (II) та ітрій оксиди. Чистота всіх реагентів відповідала кваліфікації «хч». Взяті у відповідних стехіометричних співвідношеннях оксиди та карбонати ретельно перетирали в агатовій ступці під шаром ізопропанолу впродовж 60 хв.

Одержану шихту поміщали у фарфорові тиглі та прожарювали при температурі 1123 К впродовж 24 год. в муфельній печі типу СНОЛ-1,6.2,5.1/9-И5. Після цього порошок повторно перетирали, пресували на таблетки при тиску 100 МПа та піддавали термообробці впродовж 36 год. при  $\sim 1173\text{K}$  на повітрі з послідовним проміжним перетиранням та пресуванням.

Межі ізовалентного заміщення Ba/Sr в складних купратах ітрію визначали методом рентгенівської порошкової дифракції на дифрактометрі ДРОН-3 з геометрією Брегга-Брентано ( $\text{Cu}_{K\alpha}$  – випромінювання з Ni-фільтром,  $\lambda = 1,54178\text{ \AA}$ , діапазон кутів  $11 \leq 2\theta \leq 72^\circ$ ) при кімнатній температурі. Зйомку проводили зі швидкістю  $1^\circ/\text{хв}$ . При ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS PDF-2). Індексуння

рентгенограм, визначення просторової групи та розрахунок кристалографічних параметрів проводили за допомогою програми INDEX та X-Ray.

Вміст надстехіометричного кисню та середній ступінь окиснення купруму визначали за допомогою йодометричного титрування [17].

Питомий електричний опір  $\rho$  полікристалічних купратів вимірювали чотирьох-контактним методом на приладі Pillar-1UM в інтервалі температур 300-77 К [17].

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

За результатами рентгенофазового аналізу (РФА) сполук в системі  $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) встановлено, що всі зразки в досліджуваному концентраційному інтервалі є однофазними. Вони кристалізуються в орторомбічній симетрії (пр. гр.  $Pmm2$ ) з параметрами, наведеними в табл. 1.

Таблиця 1

Фазовий склад, параметри елементарної комірки та результати йодометричного титрування зразків системи  $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ )

Ступінь заміщення $x$	Параметри елементарної комірки				Кисневий індекс $18+\delta$	$Cu^{n+}$	$Cu^{3+}$ , %
	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>			
0	3,848(2)	3,923(2)	31,055(9)	468,7(5)	18,30(2)	2,20	19,9
0,05	3,853(8)	3,923(1)	31,025(2)	469,0(7)	18,25(2)	2,19	18,8
0,10	3,867(7)	3,924(1)	30,978(1)	470,1(5)	18,36(2)	2,22	21,6
0,15	3,858(2)	3,924(1)	31,103(2)	470,8(8)	18,42(2)	2,23	23,0
0,20	3,855(9)	3,925(4)	31,121(5)	471,0(5)	18,60(2)	2,27	27,5

В межах області гомогенності відбувається незначне зростання параметрів елементарної комірки, загального кисневого індексу, середнього ступеня окиснення купруму та процентного вмісту  $Cu^{3+}$  в твердих розчинах  $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) (табл. 1). Розраховані значення  $a$  та  $b$  для Y-358 та твердих розчинів на його основі є дуже близькими до відповідних значень періодів ґратки для Y-123, а значення параметру  $c$  відрізняється приблизно втричі більші, що добре узгоджується з літературними даними [13].

Враховуючи, що при частковому ізовалентному заміщенні Ba/Sr не відбувається перерозподілу зарядів ні в катіонній, ні в аніонній підґратках, можна припустити, що зростання кисневого індексу, а відповідно й вмісту  $Cu^{3+}$  в твердих розчинах  $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) реалізується за рахунок вбудовування надлишкового кисню повітря в структуру нестехіометричних за киснем купратів.

На рис. 1 наведено графік залежності питомого опору однофазних зразків даної системи від температури. Крім того на кожному з них позначено основні характеристики надпровідного переходу: початкову  $T_c(on)$  та кінцеву критичну

температуру переходу в надпровідний стан  $T_c(\text{off})$ , а також температуру, при якій відбувається зменшення опору на 50% –  $T_c(50\%)$ .

Слід зазначити, що спроби одержати за тією ж твердофазною методикою надпровідний купрат із повним заміщенням атомів барію на стронцій виявилися невдалими: його опір при кімнатній температурі був приблизно в 1000 разів більшим, а ефект Мейснера (левітація магніту над зразком, який охолоджений до температури рідкого азоту) взагалі не спостерігався.

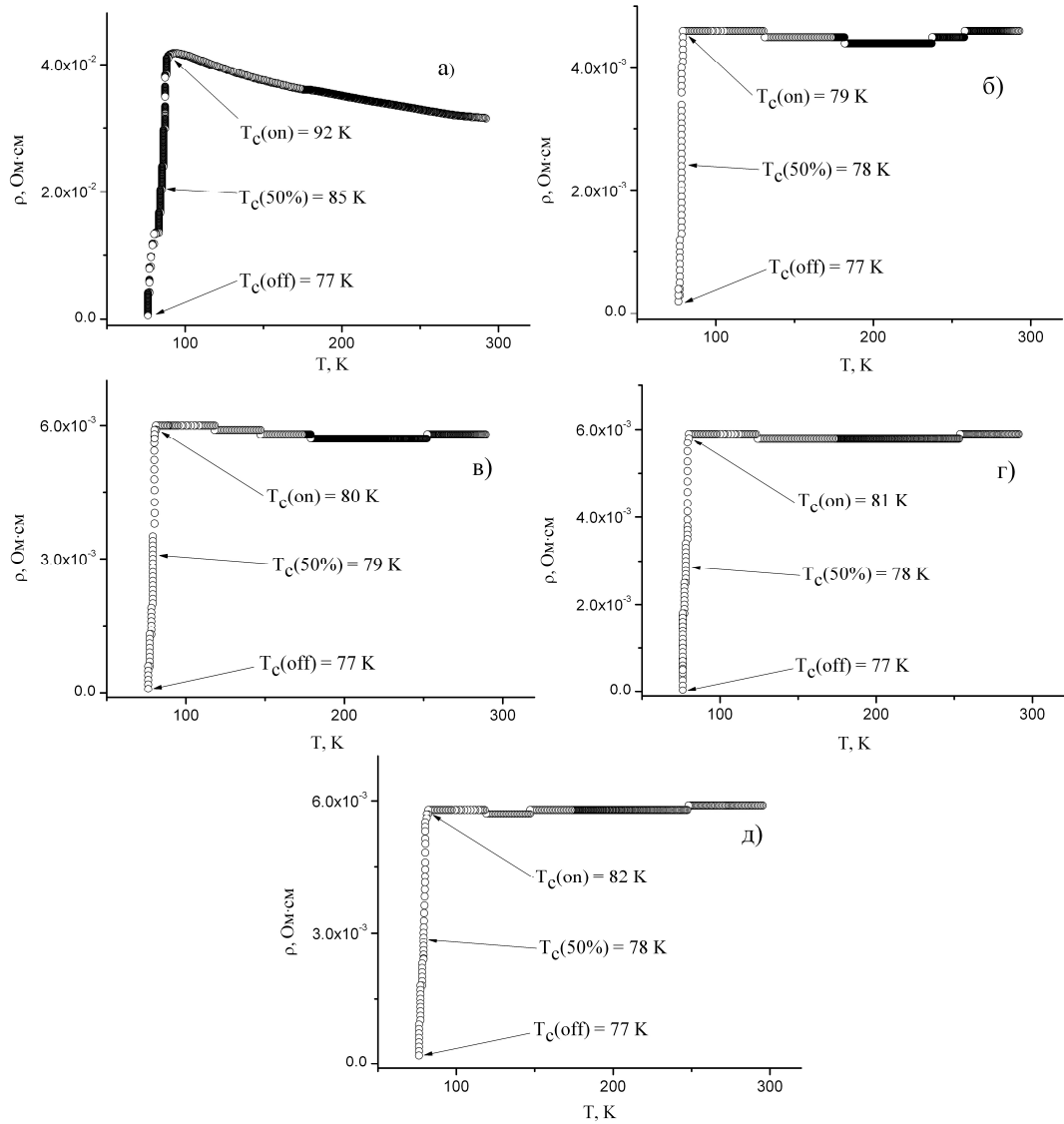


Рис. 1. Температурні залежності питомого електричного опору твердих розчинів  $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ).

В нормальному стані питомий опір складних оксидів змінюється від 31,5 мОм·см ( $x = 0$ ) до 4,6 мОм·см ( $x = 0,05$ ). Зменшення опору на один порядок і відповідно електропровідності заміщених купратів може бути пов'язано з більш ефективним перекриттям енергетичних зон внаслідок заміщення барію на менший за розмірами стронцій. В області існування твердих розчинів величина  $\rho$  збільшується від 4,6 мОм·см ( $x = 0,05$ ) до 5,9 мОм·см ( $x = 0,2$ ). Крім того, зміна кисневого індексу ( $18+\delta$ ) з  $x$  має аналогічний характер (див. табл. 1), що підтверджує безпосередній вплив величини надстехіометричного кисню на електричні властивості купратів. Таким чином, часткове заміщення барію на стронцій спочатку сприяє зростанню провідності зразків при кімнатній температурі на відміну від купрату з  $x = 0$ , але при подальшому збільшенні кількості стронцію вона дещо зменшується.

Дані низькотемпературного вимірювання електроопору свідчать про те, що температура переходу в надпровідний стан  $T_c(\text{on})$  Sr-заміщених купратів є значно нижчою в порівнянні з чистим Y-358. Таким чином, варто констатувати, що надпровідні властивості зразків погіршуються при частковому заміщенні барію на стронцій. Аналогічна тенденція зміни  $T_c$  спостерігалася раніше іншими дослідниками для Sr-заміщених купратів на основі Y-123 [15, 16]. Однак слід зауважити, що при збільшенні ступеня заміщення  $x$  від 0,05 до 0,20 критична температура  $T_c(\text{on})$  зростає від 79 К до 82 К.

При аналізі графічних залежностей питомого опору було знайдено, що величина  $\Delta T_c = T_c(\text{on}) - T_c(\text{off})$  для твердих розчинів  $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) збільшується симбатно до вмісту стронцію і є меншою, ніж у випадку незаміщеного Y-358. Тобто ізовалентне заміщення Ba/Sr покращує інший електрофізичний параметр досліджуваних зразків, а саме ширину надпровідного переходу  $\Delta T_c$ , приблизно на 10 К.

## ВИСНОВКИ

1. Синтезовано нові надпровідні Sr-заміщені тверді розчини купратів на основі фази Y-358.
2. З допомогою РФА охарактеризовано їх фазовий склад та розраховано параметри елементарної комірки. Встановлено, що при ізовалентному заміщенні Ba/Sr орторомбічність ґратки зберігається. В межах області гомогенності зафіксовано незначне зростання об'єму комірки та середнього ступеня окиснення купруму.
3. Знайдено, що при збільшенні ступеня заміщення  $x$  в досліджуваних зразках відбувається зменшення критичної температури  $T_c(\text{on})$ , а надпровідний перехід стає вужчим в порівнянні з незаміщеним Y-358.

## Список літератури

1. Superconducting Materials – A Topical Overview in Frontiers in Superconducting Materials / [R. Hott, R. Kleiner, T. Wolf, G. Zwicknagl]; A. V. Narlikar (Ed.). – Berlin: Springer-Verlag, 2004. – 70 p.
2. Antipov E.V. Structural design of superconductors based on complex copper oxides / E.V. Antipov, A.M. Abakumov // Physics-uspekhi. – 2008. – Vol. 51, No 2. – P. 180-190.

- Hazen R. M. Superconductivity in the high-Tc Bi-Ca-Sr-Cu-O system: Phase identification / R. M. Hazen, C. T. Prewitt, R. J. Angel [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1988. – Vol. 60, No 12. – P. 1174-1177.
- Киселев Ю. М. Вопросы безопасности при производстве ВТСП-керамики / Ю. М. Киселев, Л. П. Шабалина, В. С. Спиридонова // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т. 34, №4. – С. 112-118.
- Кузьменко В. В. Согласование термодинамических свойств и расчет некоторых фазовых равновесий в системе иттрий-барий-медь-кислород: автореф. дисс. на соиск. учен. степени канд. хим. наук: спец. 02.00.04 “Физическая химия” / В. В. Кузьменко. – М., 2001. – 22 с.
- Topal U. Further increase of Tc in Y-Ba-Cu-O superconductors / U. Topal, M. Akdogan // J. Supercond. Nov. Magn. – 2011. – Vol. 24, No 5. – P. 1815-1820.
- Wu M. K. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure / M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng [et al.] // Phys. Rev. Lett. 58, 908–910 (1987) Issue 9.
- Park C. Structures of high-temperature cuprate superconductors / C. Park, R. L. Snyder // J. Am. Ceram. Soc. – 1995. – Vol. 78, No 12. – P. 3171-3194.
- Tallon J. L. R2Ba4Cu7O15-d: A 92-K bulk superconductor / J. L. Tallon, D. M. Pooke, R. G. Buckley [et al.] // Phys. Rev. B. – 1990. – Vol. 41, No 10. – P. 7220-7723.
- Aliabadi A. A new Y-based HTSC with Tc above 100 K / A. Aliabadi, Y.A. Farshchi, M. Akhavan // Physica C – 2009. – Vol. 469, No 22. – P. 2012-2014.
- Tavana A. How Tc can go above 100 K in the YBCO family / A. Tavana, M. Akhavan // Eur. Phys. J. B. – 2010. – Vol. 73, No 1. – P. 79-83.
- Udomsamuthirun P. The new superconductors of YBaCuO materials / P. Udomsamuthirun, T. Kruaehong, T. Nilkamjon [et al.] // J. Supercond. Nov. Magn. – 2010. – Vol. 23, No 7. – P. 1377-1380.
- Gholipour S. Structural phase of Y358 superconductor comparison with Y123 / S. Gholipour, V. Daadmehr, A.T. Rezakhani [et al.] // J. Supercond. Nov. Magn. – 2012. – Vol. 25, No 7. – P. 2253-2258.
- Vieira V. N. The effects of Sr and Ca on the magnetic irreversibility and fluctuation conductivity of YBCO-123 / V. N. Vieira, P. Pureur, J. Schaf // Physica C. – 2001. – Vol. 353, No 3-4. – P. 241-250.
- Licci F. Structural and electronic effects of Sr substitution for Ba in Y(Ba1-xSrx)2Cu3Ow at varying w / F. Licci, A. Gauzzi, M. Marezio [et al.] // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 58, No 22. – P. 15208-15217.
- Ying X. N. Tc reduction in Sr-substituted Y(Ba1-xSrx)2Cu3O7-δ investigated by 63,65Cu nuclear quadrupole resonance / X. N. Ying, B. Q. Li, Y. H. Liu [et al.] // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 66, No 1. – P. 012506-012509.
- Фесич І. В. Вплив гетеровалентного заміщення Y/Cs на властивості та кисневу нестехіометрію складних купратів ітрію / І. В. Фесич, С. А. Неділько, О. Г. Дзязько [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 4. – С. 977-982.

**Фесич І.В. Синтез и сверхпроводящие свойства твердых растворов  $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) / И.В. Фесич, А.Г. Дзязько, С.А. Неділько, В.А. Голубцов, А.С. Булачок // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С.313-319.**

Синтезированы новые сверхпроводящие сложные купраты иттрия  $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) с использованием метода твердофазного синтеза. Однофазность образцов в исследуемом концентрационном интервале подтверждена рентгенофазовым анализом (РФА). Установлено, что замещенные купраты иттрия кристаллизуются в орторомбической сингонии (пр. гр. Pmm2). Найдено, что при частичном изовалентном замещении Ba/Sr происходит незначительное увеличение параметров элементарной ячейки, общего кислородного индекса, средней степени окисления меди и процентного содержания  $Cu^{3+}$ . Проводимость Sr-замещенных твердых растворов при комнатной температуре возрастает, а температура перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c(on)$  снижается в отличие от купрата с  $x = 0$ . Анализ графических зависимостей удельного сопротивления показал, что ширина сверхпроводящего перехода  $\Delta T_c$  для твердых растворов  $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) увеличивается симбатно содержанию стронция.

**Ключевые слова:** купраты иттрия, изовалентное замещение, удельное сопротивление, сверхпроводящие свойства.

SYNTHESIS AND SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF SOLID SOLUTION  
 $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ )*Fesyeh I.V., Dzyaz'ko O.G., Nedilko S.A., Golubtsov V.A., Bulachok A.S.**Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine  
E-mail: fesych@univ.kiev.ua*

Polycrystalline samples in the system of  $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) have been obtained with a solid-phase method. Strontium and barium carbonates as well as copper and yttrium oxides were used as precursors. It has been found according to X-ray analysis, that the cuprates are single-phase in the investigated concentration interval. They crystallize in orthorhombic symmetry (space group  $Pmm2$ ). The parameters of the elementary cell, total oxygen index, average oxidation degree of copper and  $Cu^{3+}$  amount increase insignificantly within the homogeneity field. The parameters  $a$  and  $b$ , which have been calculated for Y-358 and solid solutions based on this compound, are close to correspondent values of lattice periods for Y-123,  $c$  parameter differs approximately in three times.

Since no charge redistribution occurs neither in cationic nor in anionic sublattice under partial isovalent Ba/Sr substitution, it is possible to assume, that increase of oxygen index and  $Cu^{3+}$  content in  $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) solid solutions is due to introduction of air oxygen excess into the structure of the cuprates, which are non-stoichiometric towards oxygen.

Resistivity of complex oxides ( $\rho$ ) changes from 31,5 ( $x = 0$ ) to 4,6 ( $x = 0,05$ ) mOhm-cm at the normal state. Decrease of resistance by one order of magnitude (increase of conductivity) of the substituted cuprates can be caused by more effective overlapping of energetic zones due to substitution of barium to smaller strontium. The  $\rho$  value increases from 4,6 ( $x = 0,05$ ) to 5,9 ( $x = 0,2$ ) mOhm-cm in the field of solid solutions. Moreover a change of oxygen index ( $18+\delta$ ) with  $x$  is similar indicating the influence of non-stoichiometric oxygen on electric properties of the cuprates. Thus the substitution of barium to strontium provides increase of electrical conductivity of the samples in contrast to unsubstituted cuprate Y-358. However further increase in strontium amount causes a decrease of the  $T_c$  value.

The results of low-temperature measurements of electrical resistance show, that the temperature of superconducting transition  $T_{c(on)}$  of Sr-substituted samples is essentially lower comparing with pure Y-358. Thus it should be confirm, that superconducting properties of the samples decline under partial substitution of barium to strontium. At the same time, critical temperature  $T_{c(on)}$  grows from 79 K to 82 K with an increase of substitution degree  $x$  from 0,05 to 0,20. As has been found according to analysis of specific resistance plots, the  $\Delta T_c = T_{c(on)} - T_{c(off)}$  value for  $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) solid solutions increases symbatically to strontium content. It is less in a comparison with that for unsubstituted Y-358. Thus isovalent substitution of Ba/Sr improves other electrophysical parameter of the samples, namely a width of superconducting transition ( $\Delta T_c$ ), approximately by 10 K.

**Keywords:** yttrium cuprates, isovalent substitution, resistivity, superconducting properties.

*Поступила в редакцію 26.08.2013 з.*