ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 2 (2006) С. 265-268

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 2 (2006) P. 265-268

УДК 548.65'431'31'623'831'882'883 + 548.734

ISSN 1729-4428

С.А. Неділько, Ю.О. Галаган, О.Г. Зенькович, О.Г. Дзязько

Композитні матеріали на основі $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
хімічний факультет, вул. Володимирська, 64, Київ, 01033, E-mail: nedilko@univ.kiev.ua

Одержанно композитні матеріали із надпровідними властивостями на основі високотемпературної надпровідної (ВТНП) кераміки складу $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ з добавками оксидів алюмінію, цирконію, ніобію та танталу (добавка - 5 масових %). Розраховані параметри кристалічної гратки в усіх композитних системах. Досліджено вплив композитних добавок на температуру переходу в надпровідний стан та кисневу стехіометрію ітрієвої кераміки.

Ключові слова: висотемпературна надпровідність, композитні матеріали, параметри кристалічної гратки, електричний опір, кисневий індекс.

Стаття поступила до редакції 07.12.2005; прийнята до друку 15.02.2006.

З часу відкриття явища високотемпературної надпровідності однією з найважливіших задач було одержання ВТНП сполук, властивості яких не змінювалися б у часі. Зміна властивостей відбувається внаслідок взаємодії складнооксидних надпровідників з навколишнім середовищем (вуглекислий газ, вода та водяна пара), що призводить до погіршення надпровідних характеристик.

Одним із методів стабілізації надпровідних властивостей ВТНП сполук є одержання композитних матеріалів на основі надпровідної кераміки. Композитні добавки в надпровідній системі можуть сприяти формуванню надпровідних фаз, збільшенню розміру зерен та покращенню контактів між ними. Цей метод направлений на створення в надпровідній матриці дефектів структури, які можуть бути центрами пінінгу магнітного потоку [1]. В літературі є відомості про покращення якості надпровідних оксидів при введенні легуючих добавок. Так, введення невеликої кількості ZrO_2 в ітрієву кераміку [2] підвищує її стійкість у вологій атмосфері, а добавка оксиду плюмбуму в вісмутову кераміку [3] збільшує об'ємну частку фази з більш високою критичною температурою переходу в надпровідний стан.

В даній роботі вивчена можливість одержання композитних матеріалів із надпровідними властивостями на основі ВТНП кераміки складу $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y-123) з добавками оксидів алюмінію, цирконію, ніобію та танталу (5 масових %). Досліджено вплив композитних добавок на температуру переходу в надпровідний стан та кисневу стехіометрію Y-123 ВТНП кераміки.

Досліджувані зразки надпровідної кераміки були синтезовані за керамічною технологією в два етапи. Як вихідні речовини використовували оксиди алюмінію, цирконію, ніобію, танталу, ітрію та міді та карбонат барію. Стехіометричну суміш оксидів та карбонатів металів для одержання Y-123 фази прожарювали протягом 24 годин при температурі 850ºС. Потім додавали композитні добавки і пресували зразки у таблетки діаметром 10 мм та товщиною 1-2 мм. Формування надпровідної фази відбувалось при прожарюванні в струмі кисню при 900ºС протягом 24 годин. Після цього зразки повільно охолоджували в струмі кисню зі швидкістю 1-2 град/хв з ізотермічною витримкою при 400ºС протягом 6 годин.

Фазовий склад зразків контролювали методом РФА на дифрактометрі ДРОН-3 з CuK_α – випромінюванням та Ni – фільтром. Резистивні властивості одержаних зразків вимірювали стандартним чотирьохконтактним методом з використанням індій-галієвої евтектики в інтервалі температур 300-78 К.

Рентгенографічний аналіз досліджуваних зразків показав, що у всіх випадках утворюються гетерогенні системи, склад яких визначався композитною добавкою. При введенні оксиду алюмінію утворюється система, що містить Y-123 фазу, оксид алюмінію та домішки фази Y_2BaCuO_5 (Y-211). Це узгоджується з літературними даними про можливість заміщення на алюміній в Y-123 [4]. У

випадку добавки диоксиду цирконію утворюється фаза Y-123 з домішками Y-211, $BaZrO_3$ та CuO. Таким чином при додаванні ZrO_2 утворюється $BaZrO_3$, що спричинює вилученню барію з системи з утворенням барійдефіцитної фази Y_2BaCuO_5 .

Добавка оксиду ніобію до Y-123 фази як і у випадку ZrO_2 призводить до вилучення барію з Y-123 фази. В цій системі присутня фаза $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $BaNb_7O_9$ та в незначній кількості Y-211 фаза та CuO.

До складу композитного зразка з добавкою оксиду танталу входить фаза Y-123 та домішки Y-211, $Ba(Y_{0,5}Ta_{0,5})O_3$ та CuO.

Розрахунок параметрів кристалічної гратки Y-123 фази в усіх композитних системах показав їх незначну зміну відносно зразка без легуючої добавки (таблиця). Така зміна параметрів може бути обумовлена двома причинами. По-перше – можливістю заміщення іоном металу легуючої добавки одного з іонів металів надпровідної 123 фази. Нажаль, близькість іонних радіусів [5] легуючих металів та металів що входять до складу $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ фази, а також невелика кількість оксидних добавок не дозволяє однозначно встановити наявність таких заміщень. По-друге, причиною зміни кристалічних параметрів може бути збільшення дефектності структури Y-123 фази завдяки наявності домішок.

Таблиця

Параметри кристалічної гратки, кисневий індекс та температури початку переходу в надпровідний стан серії зразків $YBa_2Cu_3O_\delta$ + 5 мас. % A, де A – Al_2O_3, ZrO_2, Nb_2O_5 та Ta_2O_5.

Зразок	T_c^{on} K	T_c^{end} K	*a*±0,003 Å	*b*±0,003 Å	*c*±0,005 Å	*V*±0,1 Å^3	Кисневий індекс
$YBa_2Cu_3O_\delta$	96	94	3,822	3,884	11,728	174,1	6,91
-//- + 5 мас. % Al_2O_3	94	92	3,848	3,885	11,690	174,7	6,79
-//- + 5 мас. % ZrO_2	82	<78	3,824	3,873	11,755	174,1	6,75
-//- + 5 мас. % Nb_2O_5	98	96	3,818	3,884	11,758	174,3	6,84
-//- + 5 мас. % Ta_2O_5	95	93	3,818	3,879	11,772	174,3	6,80

Дослідження залежності електричного опору зразку $YBa_2Cu_3O_\delta/Al_2O_3$ від температури показало незначне зменшення температури переходу в надпровідний стан (T_c^{on}) у порівнянні з нелегованим зразком (рис. 1). При цьому ширина переходу в надпровідний стан ($\Delta T_c = T_c^{on} - T_c^{end}$) практично не змінюється і лишається в межах 2 К. Для композитного зразка $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/ZrO_2$ температура початку переходу в надпровідний стан (T_c^{on}) становить 82 К. Поява декількох домішкових фаз призводить до суттєвого зменшення температури переходу в надпровідний стан T_c^{on} та збільшення ширини надпровідного переходу ΔT_c (рис. 1).

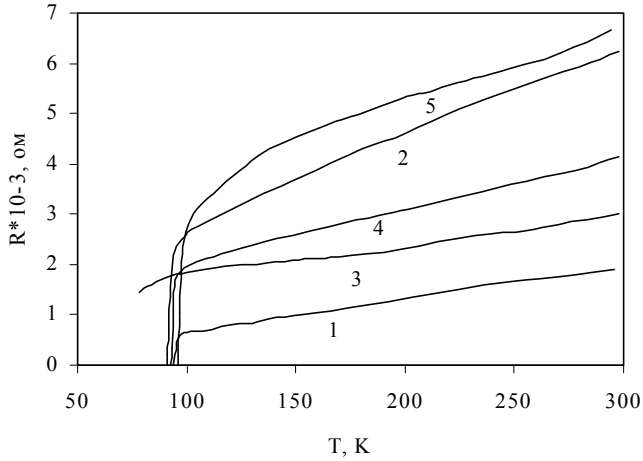

Рис. 1. Температурна залежність електроопору для зразків складу (1) – $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$; (2) - $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ + 5% Al_2O_3; (3) - $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ + 5% ZrO_2; (4) - $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ + 5% Ta_2O_5; (5) -- $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ + 5% Nb_2O_5.

У зразку з оксидом танталу спостерігається зниження T_c на 1 К. Ширина надпровідного переходу ΔT_c не змінюється і становить 2 К. У випадку Y-123 кераміки з добавкою оксиду ніобію температура переходу в надпровідний стан підвищується на 2 К при сталій величині ΔT_c.

Одним з найважливіших факторів, що визначає електрофізичні та магнітні властивості надпровідних матеріалів, є киснева стехіометрія. В зразках $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ вона може змінюватися в інтервалі $0<\delta<1$. Зміна кисневої стехіометрії може бути обумовлена декількома факторами. Серед яких виділяють температуру термічної обробки та парціальний тиск кисню в газовій фазі.

В роботі вивчена залежність вмісту кисню в зразках від складу композитної добавки при сталих температурі термічної обробки та парціальному тиску кисню. Визначення вмісту кисню здійснювали методом йодометрії [6]. Результати визначення вмісту кисню в зразках наведено в таблиці. Значення параметрів кристалічної гратки пов'язані з вмістом кисню в зразках. При збільшенні вмісту кисню у зразках відбувається незначне збільшення параметра *b* (рис. 2).

Для фази Y-123 спостерігається взаємозв'язок орторомбічної деформації та температури переходу в надпровідний стан – T_c. Іншими словами, чим більше кисневий індекс, тим менші орторомбічні деформації 123 фази, та тим більша критична температура переходу в надпровідний стан. Перехід у тетрагональну модифікацію супроводжується зменшенням кисневого індексу та зменшенням T_c. Залежність температури переходу в надпровідний стан для синтезованих зразків від кисневого індексу

наведено на рис.3. Взаємозв'язок між температурою

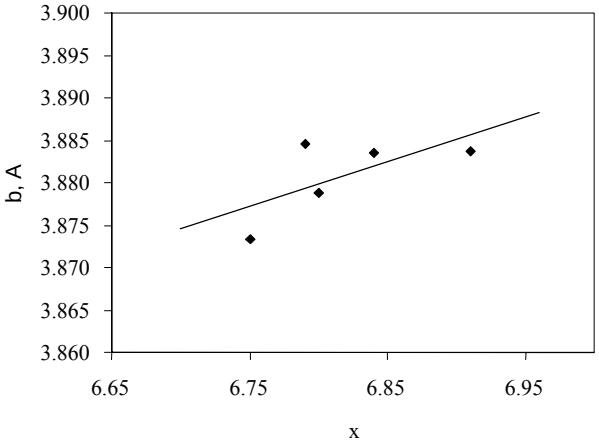

Рис. 2. Залежність параметру *b* від вмісту кисню.

переходу в надпровідний стан та величиною стехіометричного індексу кисню має немонотонний характер. При низьких значеннях кисневих індексів падіння температури переходу в надпровідний стан відбувається з більшою швидкістю. Зміни кисневого індексу в інтервалі $6{,}79 < x < 6{,}91$ несуттєво впливають на T_c. Залежність T_c від вмісту кисню в першому наближенні можна описати поліномом третього ступеня:

$$T_c = 6164{,}3\cdot x^3 - 127531\cdot x^2 + 879460\cdot x - 2\cdot 10^6.$$

Можна вважати, що зміна кисневого індексу в першу чергу пов'язана з валентним станом міді. Вплив легуючих добавок на кисневу стехіометрію може бути обумовлений частковим заміщенням атомами легуючих металів позицій міді. При цьому треба приймати до уваги як здатність металу заміщувати мідь в Y-123 фазі, так і валентність легуючого металу.

Відзначимо, що зменшення кисневого індексу при введені добавок в рівних кількостях для композитів відбувається в ряду: $Nb_2O_5 > Ta_2O_5 > Al_2O_3 > ZrO_2$, в такій же послідовності зменшується і T_c. Композит, що містить 5% ZrO_2 має металевий тип провідності в дослідженому інтервалі температур.

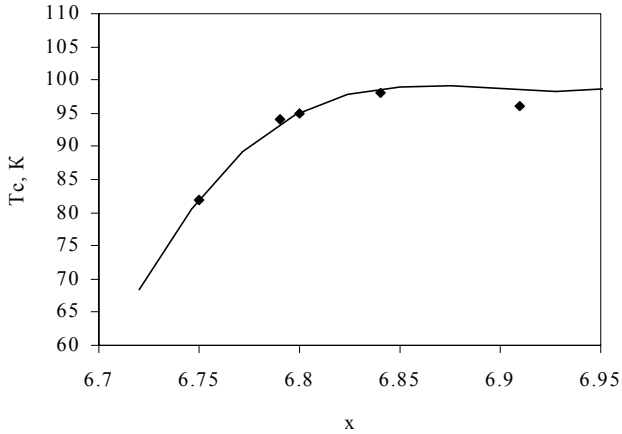

Рис. 3. Залежність температури переходу в надпровідний стан від кисневого індексу.

Таким чином проведені дослідження показали, що при введенні добавок Al_2O_3, ZrO_2, Nb_2O_5 та Ta_2O_5 в Y-123 кераміку утворюються композитні матеріали. При цьому всі добавки крім ZrO_2 не суттєво впливають на температуру переходу в надпровідний стан. Проаналізовано вплив легуючих добавок на кисневу стехіометрію синтезованих зразків та показана залежність критичної температури переходу в надпровідний стан від кисневого індексу.

Неділько С.А. – д.х.н., професор кафедри неорганічної хімії;
Галаган Ю.О. – к.х.н., молодший науковий співробітник;
Зенькович О.Г. – к.х.н., старший науковий співробітник;
Дзязько О.Г. – к.х.н., старший науковий співробітник.

[1] В.В. Полтавец, П.Е. Казин, О.Н. Полтавец и др. Синтез сверхпроводящих композитов в системе Bi-Sr-Ca-Cu-Al-O // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2., Химия*, **39**(4), сс.265-267 (1998).
[2] В.Ю. Бенько, А.Г. Батрак, И.Н. Нечипоренко. Влияние условий синтеза на свойства ВТСП-керамики Zr-Y-Ba-Cu-O системы // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника,* **5**(5), сс. 927-936 (1992).
[3] B.W. Statt, Z. Wang, M.J. G.Lee et al. Stabilizing the high-T_c superconductor $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ by Pb substitution // *Physica C*, **156**, pp.251-255 (1988).
[4] T. Siegrist, L. Schneemeyer, T. Waszczak et al. Aluminium substitution in $Ba_2YCu_3O_7$ // *Phys. Rew. B.*, **36**(16), pp.8365-8368 (1987).
[5] R.D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcohenides // *Acta Cryst.*, **A32**(5), pp.751-767 (1976).
[6] H.S. Tang, J.F. Deng, A.R. Jiang et al. The determination of oxygen and trivalent copper content in Y-Ba-Cu-O superconductors // *Physica C*, **153-155**, pp.826-827 (1988).

S.A. Nedilko, J.A. Galagan, E.G. Zen'kovich, A.G. Dzyazko

The Composite Materials Based up on $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Department of Chemistry National Taras Shevchenko University of Kiev,
64 Volodymyrs'ka St., Kiev, 01033, E-mail: nedilko@univ.kiev.ua

Composite materials with suitable properties based on high temperature superconductor (HTSC) ceramics ($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with impurities of 5 mass % aluminum, zirconium, niobium and tantalum oxides) have been obtained. Parameters of crystal lattice have been calculated for all the composite systems. Effect of the composite impurities on a temperature of superconductivity state transition and oxygen stoichiometry in the yttrium ceramics were investigated.