

Максимальной проводимостью обладает твердый раствор состава  $0,5 \text{ La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 + 0,5 \text{ La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$  ( $\kappa_{\min}=8,85 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ ), минимальной –  $0,75 \text{ La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 + 0,25 \text{ La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$  ( $\kappa_{\min}=1,97 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ ).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Coey J. M. D., Viret M., von Molnar S. Mixed-valence manganites // *Adv. in Physics.*–1999.–Vol. 48, № 2.– P.167–293.
2. Нагаев Э. Л. Манганиты и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением // *УФН.* – 1996. – Т. 166, № 8. – С. 833–858.
3. Изюмов Ю. А., Скрябин Ю. Н. Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов // *УФН.* – 2001. – Т. 171, № 2. – С. 121–148.
4. Башкиров Л.А., Березняцкий А.В., Бутько Т.А., Дудчик Г.П. и др. Кристаллическая структура, намагниченность насыщения, температура Кюри твердых растворов манганитов квазидвойных систем  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ –  $\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$  // *Труды БГТУ. Сер. химии и технологии неорган. в-в.* – 2002. – Вып. X. – С. 69–77.

УДК 538.915 + 54-165

А.И. Клындюк, ст. преподаватель

#### СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ : КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И «ХИМИЧЕСКОЕ СЖАТИЕ»

The influence of oxygen nonstoichiometry and unit cell parameters on the superconductivity of the  $\text{YBa}_{2-x}\text{Me}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  (Me = Sr, Ca) solid solutions is separately analyzed. It is shown that substitution of Ba by Sr in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  results in the increasing of the transition temperature into superconducting state of these solid solutions in comparison with the unsubstituted phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  with the same oxygen content.

Обнаружение Ву с сотрудниками в 1987 г. сверхпроводимости вблизи 90 К у  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  [1] вызвало большой интерес к сложным купратам данного структурного типа. Были предприняты многочисленные попытки повышения температуры перехода в сверхпроводящее состояние ( $T_C$ ) фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ , в том числе путем замещения входящих в состав этой фазы катионов металлов и иона кислорода [2–6]. Оказалось, что сверхпроводящие свойства купратов типа  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  сильно ухудшаются при замещении уже 1–3 ат. % меди другим катионом и слабо изменяются при частичном или полном замещении иттрия редкоземельными элементами (РЗЭ)<sup>1</sup>, а также при частичном замещении кислорода серой или галогенами [2–6]. Представлявшееся первоначально перспективным в плане улучшения сверхпроводимости (за счет «химического сжатия»<sup>2</sup>) изоморфное замещение бария стронцием (или другими щелочноземельными элементами (ЩЗЭ)) привело не к повышению, а к понижению  $T_C$  твердых растворов

<sup>1</sup> Исключая приводящее при высоких степенях замещения к полному исчезновению сверхпроводимости замещение иттрия церием, празеодимом и другими РЗЭ, проявляющими устойчивую степень окисления +4 [3, 5].

<sup>2</sup> Замещение большего по размерам иона бария меньшим ионом стронция должно приводить к уменьшению элементарной ячейки сложного оксида («химическое сжатие»), увеличению степени перекрытия образующих зону проводимости  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$   $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталей ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $2p_{xy}$ -орбиталей ионов  $\text{O}^{2-}$ , увеличению концентрации носителей заряда на уровне Ферми ( $E_F$ ) и, как следствие, к повышению температуры перехода в сверхпроводящее состояние [2–4].

$\text{YBa}_{2-x}\text{Me}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Me = ЩЗЭ) по сравнению с незамещенной фазой [7–12], хотя в ряде работ упоминается о повышении плотности критического тока  $J_c$  [10, 11] и улучшении коррозионной стойкости (по отношению к парам воды) [12] керамики  $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  в отличие от  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Необходимо заметить, что выводы о влиянии изоморфного замещения бария ЩЗЭ на сверхпроводящие свойства твердых растворов  $\text{YBa}_{2-x}\text{Me}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Me = ЩЗЭ) делаются обычно на основании сравнения свойств полученных в идентичных условиях купратов. Такой подход объясним с точки зрения выбора объекта, обладающего оптимальными характеристиками при использовании конкретной, единой методики синтеза<sup>3</sup>, но некорректен с позиций физико-химического анализа, поскольку сравниваются свойства фаз, отличающихся не только катионным, но и анионным составом<sup>4</sup>. Таким образом, чтобы сделать однозначный вывод о влиянии катионного замещения на свойства купратов, необходимо сравнить свойства фаз, обладающих одинаковой кислородной нестехиометрией, что и явилось предметом настоящей работы в отношении сверхпроводящих свойств фаз  $\text{YBa}_{2-x}\text{Me}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Me = ЩЗЭ).

Исходные данные для анализа (структурные и сверхпроводящие характеристики фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и твердых растворов на ее основе  $\text{YBa}_{2-x}\text{Me}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Me = Sr, Ca) с различными значениями  $\delta$ ) были взяты из работ [3, 11]<sup>5</sup>. Как показано на рис. 1 и в таблице, сверхпроводящие свойства синтезированных в одинаковых условиях фаз  $\text{YBa}_{2-x}\text{Me}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Me = Sr, Ca) действительно ухудшаются при увеличении степени замещения бария стронцием или кальцием.

Вместе с тем, как показано в таблице, изоморфное замещение бария стронцием (или кальцием) приводит как к уменьшению параметров элементарной ячейки (повышение  $T_c$  [2–5]), так и к увеличению индекса кислородной нестехиометрии (понижение  $T_c$  [2–6]) фаз  $\text{YBa}_{2-x}\text{Me}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Me = Sr, Ca), т. е. наблюдаемое в данном случае ухудшение сверхпроводящих свойств является результатом противодействия двух указанных факторов. Для разделения этих факторов необходимо учесть влияние кислородной нестехиометрии на  $T_c$   $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

На рис. 2–4 приведены зависимости сверхпроводящих свойств и параметров элементарной ячейки фаз  $\text{YBa}_{2-x}\text{Me}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Me = Ba, Sr, Ca) от  $\delta$ . Как показано на рис. 3–4, при  $\delta < 0.25$  размеры элементарной ячейки фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  практически не изменяются, а  $T_c$  уменьшается на 20 К ( $\delta \approx 0.20$ ) (рис. 2). «Химическое сжатие» ячейки твердых растворов  $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  приводит к тому, что их  $T_c$  в том же интервале  $\delta$  уменьшается всего на 5 К. Зависимости размеров элементарной ячейки и  $T_c$  твердых растворов  $\text{YBa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  от  $\delta$  близки к таковым для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , что, согласно [11], может быть связано с образованием в данном случае «смешанных» твердых растворов  $(\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y)(\text{Ba}_{2-x}\text{Y}_y\text{Ca}_{x-y})\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (за счет совместного замещения  $\text{Ca}^{2+} \Rightarrow \text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+} \Rightarrow \text{Ba}^{2+}$ ).

<sup>3</sup> Температуры и парциальные давления кислорода ( $p_{\text{O}_2}$ ) на отдельных стадиях синтеза.

<sup>4</sup> Замещение бария другими, более электроотрицательными ЩЗЭ приводит к уменьшению индекса кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) твердых растворов  $\text{YBa}_{2-x}\text{Me}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Me = ЩЗЭ) [7–11], величина которого сильно влияет на сверхпроводящие свойства фаз типа  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

<sup>5</sup> Приведенные в [3, 11] данные хорошо согласуются с результатами других работ, например [7–10] и [8] для твердых растворов  $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{YBa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  соответственно.

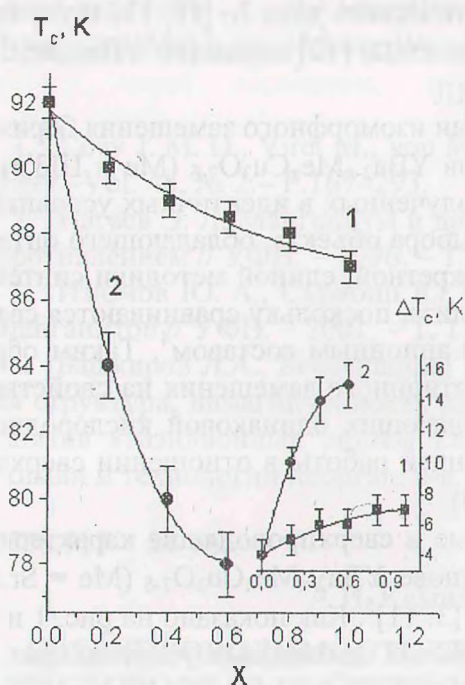


Рис. 1. Зависимость температуры и ширины сверхпроводящего перехода твердых растворов  $\text{YBa}_{2-x}\text{Me}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Sr}$  (1),  $\text{Ca}$  (2)) от состава [11]

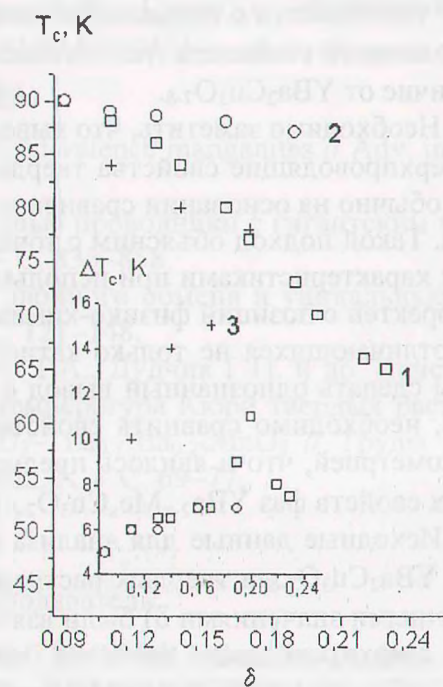


Рис. 2. Зависимость температуры и ширины сверхпроводящего перехода фаз  $\text{YBa}_{2-x}\text{Me}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Ba}$  (1),  $\text{Sr}$  (2),  $\text{Ca}$  (3)) от содержания в них кислорода ( $\delta$ )

Таблица

Параметры ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ , нм) и объем ( $10^3 \cdot V$ , нм<sup>3</sup>) элементарной ячейки, индекс кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ), температура ( $T_c$ , К) и ширина ( $\Delta T_c$ , К) перехода в сверхпроводящее состояние твердых растворов  $\text{YBa}_{2-x}\text{Me}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Sr}$ ,  $\text{Ca}$ ) по данным [11]

Me	x	a	b	c	V	$\delta$	$T_c$	$\Delta T_c$
Sr	0.0	0.3828	0.3886	1.169	173.6	0.07	92	4
	0.2	0.3821	0.3882	1.166	173.0	0.09	90	5
	0.4	0.3815	0.3870	1.165	172.0	0.11	89	6
	0.6	0.3806	0.3870	1.161	171.0	0.13	88.5	6
	0.8	0.3805	0.3859	1.158	170.0	0.16	88	7
Ca	1.0	0.3802	0.3847	1.154	168.8	0.19	87	7
	0.2	0.3830	0.3886	1.168	173.9	0.11	84	10
	0.4	0.3828	0.3892	1.167	174.0	0.14	80	14
	0.6	0.3827	0.3888	1.166	173.6	0.17	78	15
	0.8	0.3819	0.3867	1.164	171.9	0.20	< 77	> 18
1.0	0.3817	0.3876	1.163	172.1	0.23	< 77	> 13	



Рис. 3. Зависимость параметров элементарной ячейки  $a$  (1–3) и  $b$  (4–6) фаз  $YBa_{2-x}Me_xCu_3O_{7-\delta}$  ( $Me = Ba$  (1, 4),  $Sr$  (2, 5),  $Ca$  (3, 6)) от содержания в них кислорода ( $\delta$ )



Рис. 4. Зависимость параметра элементарной ячейки  $c$  купратов  $YBa_{2-x}Me_xCu_3O_{7-\delta}$  ( $Me = Ba$  (1),  $Sr$  (2),  $Ca$  (3)) от содержания в них кислорода ( $\delta$ )

На рис. 5–6 представлены концентрационные зависимости<sup>6</sup> структурных и сверхпроводящих свойств купратов  $YBa_{2-x}Me_xCu_3O_{7-\delta}$  ( $Me = Sr, Ca$ ), из которых ясно видно, что  $T_C$  твердых растворов  $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$  повышается (а не понижается) по сравнению с  $T_C$  незамещенной фазы  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с той же кислородной нестехиометрией, причем отмеченное повышение  $T_C$  обусловлено именно уменьшением размеров элементарной ячейки твердых растворов  $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ , происходящим за счет «химического сжатия».

Таким образом, замещение бария стронцием в  $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$  действительно, как и ожидалось, приводит к улучшению их сверхпроводящих свойств за счет «химического сжатия», хотя это улучшение и не проявляется при сопоставлении свойств синтезированных в одинаковых условиях и содержащих вследствие различия в электроотрицательностях бария и стронция различное количество кислорода купратов.

<sup>6</sup> На рис. 5–6  $T_C^{ss}$ ,  $\Delta T_C^{ss}$ ,  $a^{ss}$ ,  $b^{ss}$ ,  $c^{ss}$  – температура, ширина сверхпроводящего перехода и параметры элементарной ячейки твердых растворов  $YBa_{2-x}Me_xCu_3O_{7-\delta}$  ( $Me = Sr, Ca$ ),  $T_C^{up}$ ,  $\Delta T_C^{up}$ ,  $a^{up}$ ,  $b^{up}$ ,  $c^{up}$  – аналогичные параметры для незамещенной фазы  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с той же, что и у твердых растворов  $YBa_{2-x}Me_xCu_3O_{7-\delta}$  ( $Me = Sr, Ca$ ), величиной индекса кислородной нестехиометрии  $\delta$ .

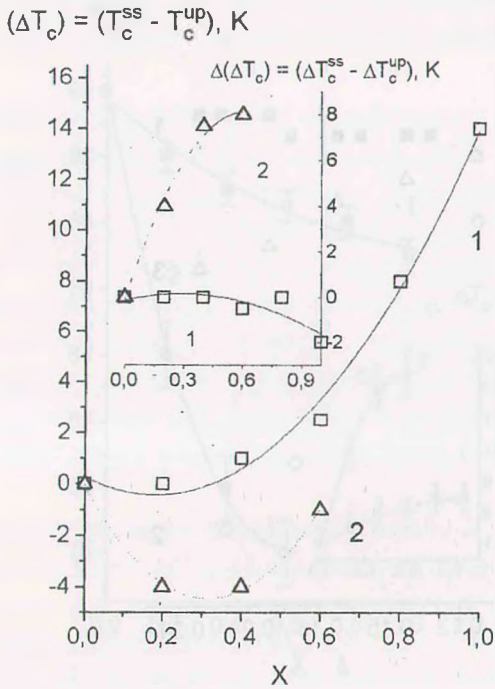


Рис. 5. Зависимость разности температур перехода в сверхпроводящее состояние и разности ширин сверхпроводящего перехода между твердым раствором  $YBa_{2-x}Me_xCu_3O_{7.8}$  ( $Me = Sr$  (1),  $Ca$  (2)) и незамещенной фазой с одинаковым содержанием кислорода от состава

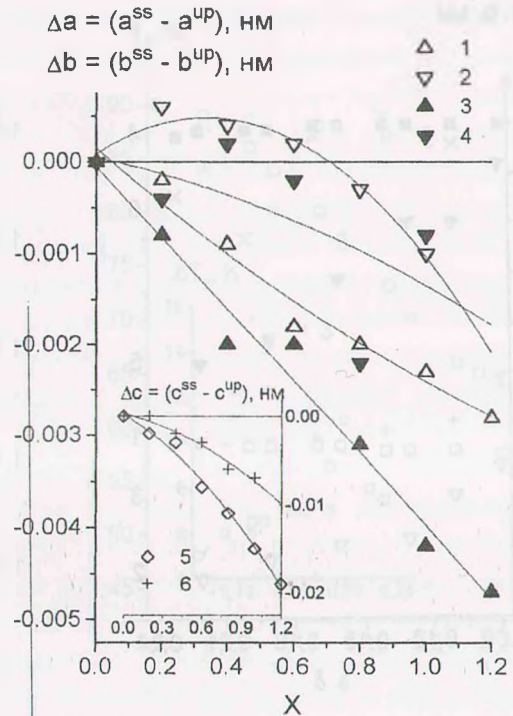


Рис. 6. Зависимость разностей между параметрами элементарных ячеек твердых растворов  $YBa_{2-x}Me_xCu_3O_{7.8}$  ( $Me = Sr$  (1, 3, 5),  $Ca$  (2, 4, 6)) и незамещенной фазой  $YBa_2Cu_3O_{7.8}$  с одинаковым содержанием кислорода от состава:  $\Delta a$  (1, 2),  $\Delta b$  (3, 4),  $\Delta c$  (5, 6)

Учитывая результаты проведенного в настоящей работе анализа, можно ожидать значительного (до 105–110 К в случае аддитивного влияния на  $T_c$  размерного фактора и кислородной стехиометрии, а при синергизме этих факторов – до более высоких температур) повышения  $T_c$  твердых растворов  $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7.8}$  при синтезе их в условиях повышенного ( $\mu_T(O) > \mu_{723}^0(O_2)$ ) химического потенциала кислорода (синтез под высоким давлением  $p_{O_2}$  [13], электрохимическое окисление [14] или окисление образцов атомарным кислородом [15]). Вполне вероятно также, что ранние упоминания о сверхпроводимости при повышенных (по сравнению с 90 К) и даже близких к комнатной [16] температурах стронций-замещенной керамики на основе  $YBa_2Cu_3O_{7.8}$  связаны именно с возможностью образования в ней «переокисленных» нестабильных микрообластей с повышенным (по сравнению с равновесным при  $p_{O_2} \approx 1$  атм) содержанием кислорода.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Wu M. K., Ashburn J. R., Torng C. J. et al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – V. 58. – № 9. – P. 908–910.
2. *Высокотемпературные сверхпроводники* / Под ред. Д. Нелсона, М. Уиттингема, Т. Джорджа. – М.: Мир, 1990. – 400 с.
3. Швейкин Г. П., Губанов В. А., Фотиев А. А., Евдокимов В. А. Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников. – М.: Наука, 1990. – 240 с.
4. *Химия оксидных сверхпроводников* / Под ред. Ч. Н. Р. Рао. – Новосибирск: Институт неорганической химии СО РАН, 1993. – 191 с.
5. Фотиев А. А., Слободин Б. В., Фотиев В. А. Химия и технология высокотемпературных сверхпроводников. – Екатеринбург: УрО РАН, 1994. – 469 с.
6. Третьяков Ю. Д., Гудилин Е. А. Химические принципы получения металлоксидных сверхпроводников // *Усп. химии.* – 2000. – Т. 69. – № 1. – С. 3–40.
7. Murphy D. W., Sunshin S., van Dover R. B. et al. New superconducting cuprate perovskites // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – V. 58. – № 18. – P. 1418–1423.
8. Базуев Г. В., Кирсанов Н. А., Макарова О. В. и др. Высокотемпературная сверхпроводимость в твердых растворах на основе сложного купрата иттрия и бария // *Изв. АН СССР. Сер. неорган. матер.* – 1989. – Т. 25. – № 12. – С. 2042–2046.
9. Пашин С. Ф., Антипов Е. В., Ковба Л. М. Влияние катионного замещения в твёрдых растворах  $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-y}$  на температуру сверхпроводимости // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника.* – 1990. – Т. 3. – № 10. – Ч. 2. – С. 2386–2389.
10. Hanic F., Buchta S., Danielik L. et al. Physical, microstructural and crystallographic properties of superconductive solid solutions  $YBa_{2-y}Sr_yCu_3O_{7-x}$  ( $0 < y \leq 1$ ) // *Electrotech. Cas.* – 1994. – V. 45. – № 8/S. – P. 95–98.
11. Клындюк А. И. Дис. ... канд. хим. наук. – Минск, 2001. – 219 с.
12. Bhalla G. L., Sharma Seema, Trigunayat G. C. Improved Corrosion Resistance of Sr-Substituted  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$  // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 1998. – V. 127. – № 1. – P. 127–130.
13. Okai B. High-Pressure Synthesis of Superconducting  $YSr_2Cu_3O_y$  // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1990. – V. 29. – № 12. – P. 2180–2182.
14. Therese G. H. A., Kamath P. V. Electrochemical Synthesis of Metal Oxides and Hydroxides // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 1195–1204.
15. Желудкевич М.Л. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. – Минск, 2002. – 20 с.
16. Ihara H., Terada N., Hirabayashi M. et al. Possibility of superconductivity at 65°C in Sr-Ba-Y-Cu-O system // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1987. – V. 26. – № 8. – P. L1413–L1415.