

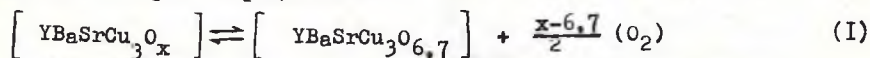
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ 4-КОМПОНЕНТНЫХ
ОКСИДНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

А.И.Волков, О.Н.Комшилова, А.Г.Наливайко, И.А.Ратьковский,
И.М.Жарский, В.Н.Яглов^Ж, А.В.Степаненко^{ЖЖ}
БТИ, БПИ^Ж, АН БССР^{ЖЖ}, Минск

Изучение многокомпонентных оксидных сверхпроводящих систем выполнено нами с использованием комплекса физико-химических методов. Тензиметрическим методом определены термодинамические характеристики процесса установления равновесного давления кислорода над оксидными керамиками в зависимости от температуры.

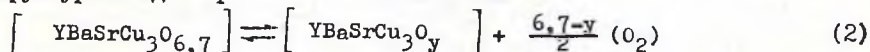
Детальное тензометрическое исследование выполнено нами для керамики $YBaSrCu_3O_x$ ($x=7-8$). В зависимости от давления кислорода, при котором осуществлялся ожог керамики, изменялось и содержание кислорода в ней ($dP/dx=0,7$ - I МПа/моль %). В синтезированной нами керамике максимально достигнутое содержание кислорода отвечало составу с $x=6,86$.

Анализ кривых зависимости $P = f(T)$ позволил установить значения энthalпии и энтропии процесса (1)



$$\Delta H_T^0 = 192,4 \pm 11,2 \text{ кДж/моль } (O_2) \text{ и } \Delta S_T^0 = 212,7 \pm 7,9 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}(O_2).$$

При дальнейшем нагревании образцов удаление кислорода определенным образом меняет состав образующейся тетрагональной фазы без изменения структуры конденсированной части системы:



С использованием полученных экспериментальных данных определены ΔS_T^0 и ΔH_T^0 процесса (2) в зависимости от состава (y). Зависимость $\Delta H_T^0 = f(x, y)$ имеет два характерных излома вблизи составов $x=6,7$ и $y=6,6$. Первый излом ($x=6,7$) отвечает фазовому переходу, второй ($y=6,6$) связан с утратой керамикой сверхпроводящих свойств.

Следует особо отметить, что состав $YBaSrCu_3O_{6,6}$, отвечающий второму излому зависимости $\Delta H_T^0 = f(x, y)$, близок к составу с $y=6,5$, в котором все атомы меди обладают степенью окисления +2. Формально это соответствует переходу $Cu_2^{+3}O_3 \rightarrow Cu^{+2}O$. Как показали термодинамические расчеты, выполненные на основе экспериментальных данных для синтезированного Cu_2O_3 , данный переход становится экзоэргичен при температурах выше $720^\circ C$. Это необходимо учитывать и при синтезе сверхпроводящих керамик. На зависимости $\Delta H_T^0 = f(x, y)$ вышеуказанному второму излому при $y=6,6$ отвечает температура $695-720^\circ C$.

Несомненно, это служит еще одним доказательством, что свойства высокотемпературных сверхпроводящих керамик связаны с разновалентным состоянием меди, в частности, Cu^{+3}/Cu^{+2} . Поэтому дальнейший прогресс в поиске

новых высокотемпературных сверхпроводников, очевидно, представляется возможным связать с необходимостью стабилизации части атомов меди, находящихся в структуре сверхпроводника, в частности, $[Cu(1)O_{1-\delta}O^1]$, в высшей (+3) степени окисления для получения материалов с более высоким T_c .

Это подтверждается изучением керамики $YBa_2(Cu_{0,95}Me_{0,05})_3O_{7-\delta}$, содержащей добавки оксидов различных металлов, например, 3d-элементов. Небольшие (до 0,1 мольной доли) добавки оксидов металлов в высшей степени окисления, как Sc_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 и т.д., не могут существенно изменить ни локальной структуры вокруг Cu атомов в линейной цепи

O-Cu-O, ни высшей степени окисления отдельных атомов меди, что обеспечивает практическое постоянство максимального значения T_c . Присутствие же оксидов металлов в низшей степени окисления, например MnO , Cr_2O_3 , способствует восстановлению данной части атомов меди и T_c понижается на десятки градусов.

Полное замещение атомов иттрия ($LnBa_2Cu_3O_{7-\delta}$) или частичное ($Y_{1-x}Ln_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$) на редкоземельные элементы в большинстве случаев существенно не изменяет T_c , хотя в ряде случаев ($Ln=Eu, Ho, Lu$) отмечалось более значительное ($\Delta T > 3 K$) изменение ширины перехода в сверхпроводящее состояние. Для данных изоструктурных соединений T_c сохраняет высокие значения (87-95 K). В отличие от замещения меди на 2-х валентные 3d-элементы для данного семейства лантаноидной керамики мы не обнаружили внутренней периодичности в изменении значений T_c , замечено лишь уменьшение T_c для структур с более малыми параметрами решетки.

Естественно, что значения T_c сильно чувствительны (1,4-2,2°С/моль%Ln) к более значительным изменениям структурных данных при замещении атомов бария на самарий или неодим, как это имело место для керамики состава $Ln_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$

Изучение системы $Ln(Ba_{1-x}Me_x)_2Cu_3O_{7-\delta}$ показало, что, как и следовало ожидать, замещение бария на стронций значительно менее чувствительно к T_c по сравнению с замещением бария на атомы кальция. Наблюдалась практически линейная зависимость уменьшения значения T_c от содержания замещающего барий стронция (0,18°С/моль% Sr).

Поиск других оксидных сверхпроводящих материалов с высоким значением T_c путем частичного замещения атомов лантаноидов (Eu, Ho) барием, на примере состава $Ln_{1-x}Ba_xCuO_{4-\delta}$, был менее успешен, чем для $Y_{1-x}Ba_xCuO_{4-\delta}$.

Нами отмечены переходы в сверхпроводящее состояние некоторых составов при температурах выше 200 K, которые, однако, не являлись воспроизводимыми.

В связи с обусловленными представлениями в данном сообщении обсуждаются результаты исследования новых оксидных систем Bi-Sr-Ca-Cu-O и Tl-Ba-Ca-Cu-O с высокими значениями температуры перехода в сверхпроводящее состояние.