

**СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ФАЗ В СИСТЕМЕ  $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{6,5\pm\delta}$  ( $M=Sn, Fe$ ).**

**Н.А. ЭЮБОВА**

*Сектор Радиационных Исследований АН Азербайджана  
370143, Баку, пр. Г. Джавида, 31А*

Методом твёрдофазного спекания синтезированы и исследованы сверхпроводящие керамические соединения в системе  $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{6,5\pm\delta}$  ( $M = Sn-0 \leq x \leq 0,4; Fe - 0,01 \leq x \leq 0,1$ ). При замещении меди оловом при  $x=0+0,4$  образцы являются сверхпроводниками с  $T_c = 85+91$  К. При  $x=0,2$  получена новая сверхпроводящая керамика  $YBa_2Cu_{2,8}Sn_{0,2}O_{6,5\pm\delta}$  с  $T_{пл}=1493$  К;  $T_c = 91$  К;  $\Delta T = 3$  К;  $\rho_{100}=7 \times 10^{-3}$  Ом·см. При замещении меди железом  $T_c$  монотонно понижается с 87 К ( $x=0$ ) до 84 К ( $x=0,1$ ).

В настоящее время нельзя выделить лидирующее направление экспериментальных поисков в физике высокотемпературной сверхпроводимости. Тем не менее, наблюдается определенная концентрация усилий вокруг нескольких проблем. Одной из таких проблем является изучение роли замещения в слоях (или линии) медь – кислород. Хорошо известно, например, что именно в плоскости Cu-O осуществляется проводимость в иттриевых металлокерамиках. Поэтому представляется особенно важным проследить, как изменяются физические свойства сверхпроводящих оксидных систем при замещении меди различными металлами.

Возникновение сверхпроводящего состояния в системе  $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{6,5\pm\delta}$  ( $M=Sn, Fe, x=0; 0,01; 0,1; 0,2$ ) связано с процессом упорядочения кислородных вакансий в цепочках Cu(1)-O-Cu(1) [1-3]. Сверхпроводящая орторомбическая фаза в образцах  $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{6,5\pm\delta}$  ( $M=Sn, Fe, x=0; 0,01; 0,05; 0,4$ ), синтезированных нами [4,5] с критической точкой в области температур 85-91К, наблюдалась при содержании кислорода  $\delta = 0,55-0,35$ , что достигалось отжигом образцов в атмосфере кислорода с последующим охлаждением ниже температуры фазовых превращений. Размеры зерен полученных образцов керамик  $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{6,5\pm\delta}$  были равны 5-15 мкм, а плотность составляла 4,5 г/см<sup>3</sup>. Для выяснения фазовых соотношений при синтезе керамики проведены дериватографические и рентгенофазовые исследования всех образцов. Кривые ДТА, ДТГ и ТГ показали, что для всех синтезированных составов ДТА-кривые имеют одинаковый вид: 2 экзотермических и 2-3 эндотермических эффекта на кривых нагревания и 1 или 2 экзотермических эффекта на кривых охлаждения (рис.1).

Как видно из рис.1, при замещении меди оловом в  $YBa_2Cu_{3-x}Sn_xO_{6,5\pm\delta}$  в области температур 633-733 К при  $x=0; 0,2$  и 0,4 наблюдается привес в среднем на 1,1-1,57 %. Начиная с 1243 К, происходит ступенчатая потеря массы образца при каждом эндотермическом эффекте и с различной скоростью. Последнее находит своё подтверждение и с данными, приведёнными в работе [6].

Так как в формульной единице исследуемых составов содержание кислорода составляет 6,5, а  $\delta=0$ , то по изменению массы образцов можно определить значение  $\delta$ , как в исходном составе  $YBa_2Cu_3O_{6,5\pm\delta}$ , так и в замещенных оловом составах при любых температурах.

Изменение массы во всех образцах состава  $YBa_2Cu_{3-x}Sn_xO_{6,5\pm\delta}$  ( $x=0,1-0,4$ ) имеет политермический характер. В температурном интервале 633-733 К изменение массы обусловлено изменением стехиометрии по кислороду  $\delta=0,1+0,27$ ; в

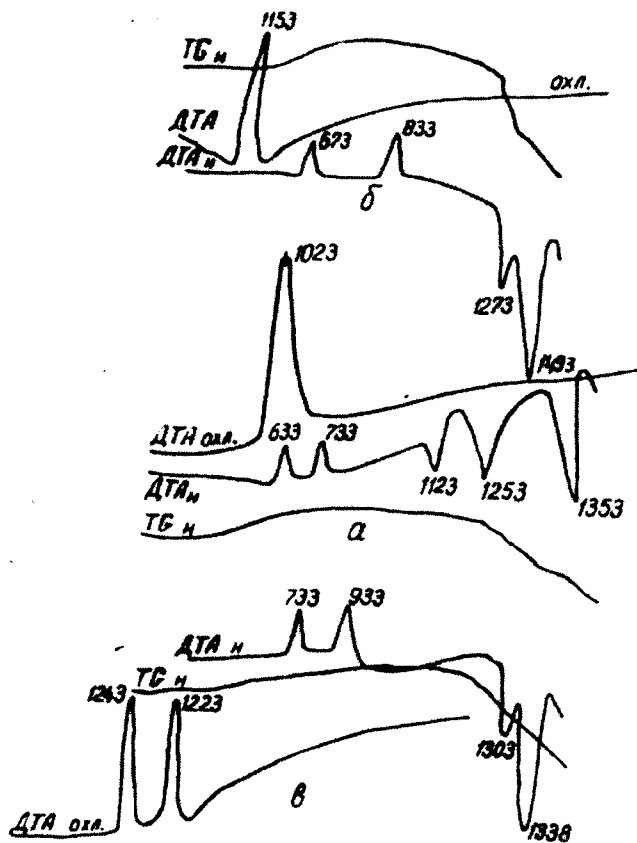


Рис.1. Дериватограммы сверхпроводников  $YBa_2Cu_{3-x}Sn_xO_{6,5\pm\delta}$ : а -  $x=0$ ; б -  $x=0,2$ ; в -  $x=0,4$ .

области более высоких температур (1253-1308 К)  $\delta$  принимает значение от 0,4 до 0,5. В диапазоне 1308-1358 К значения  $\delta$  соответствуют 0,96-1,0, соответственно, что свидетельствует о переходе ромбоэдрической структуры в тетрагональную и, как следствие, это ведет к потере сверхпроводящих свойств.

В системе  $(1-x)YBa_2Cu_3O_{6,5\pm\delta} - xSnO_2$  в области концентрации диоксида олова 20 масс.% получена новая сверхпроводящая керамика состава  $YBa_2Cu_{2,8}Sn_{0,2}O_{6,5\pm\delta}$ , которая плавится с диссоциацией при 1493 К [7,8] с  $T_c = 91$  К;  $\Delta T = 3$  К;  $\rho_{100} = 7 \times 10^{-3}$  Ом·см.

Электросопротивление синтезированных образцов системы  $YBa_2Cu_{3-x}Sn_xO_{6,5\pm\delta}$  измерялось четырёхзондовым методом при токах 27-800 мкА в интервале температур от гелиевой до комнатной. В качестве контактов использовался индий. Температура измерялась медь-константановой термопарой и стабилизировалась посредст-

вом регулятора напряжения РИФ-101 БС и РИФ-101 БР, погрешность измерения температуры не превышала  $\pm 0,5$  К. Допустимая погрешность измерения удельного электро-сопротивления в области сверхпроводящего перехода составляла 8-12 %, а в области температур  $\sim 100$  К - 2-3 % от измеряемой величины.

Аналитическая интерпретация температурной зависимости электро-сопротивления  $\rho(T)$  синтезированных материалов  $YBa_2Cu_{3-x}Sn_xO_{6,5\pm\delta}$  (рис.2) показывает, что при  $0,1 \leq x \leq 0,2$  температура сверхпроводящего перехода  $T_c$  повышается на 5 К. Дальнейшее увеличение концентрации диоксида олова приводит к понижению  $T_c$  и при  $x=0,5$  происходит полная потеря сверхпроводящих свойств керамики  $YBa_2Cu_{2,5}Sn_{0,5}O_{6,5\pm\delta}$ , что согласуется с данными термического анализа и кинетическими расчетами.

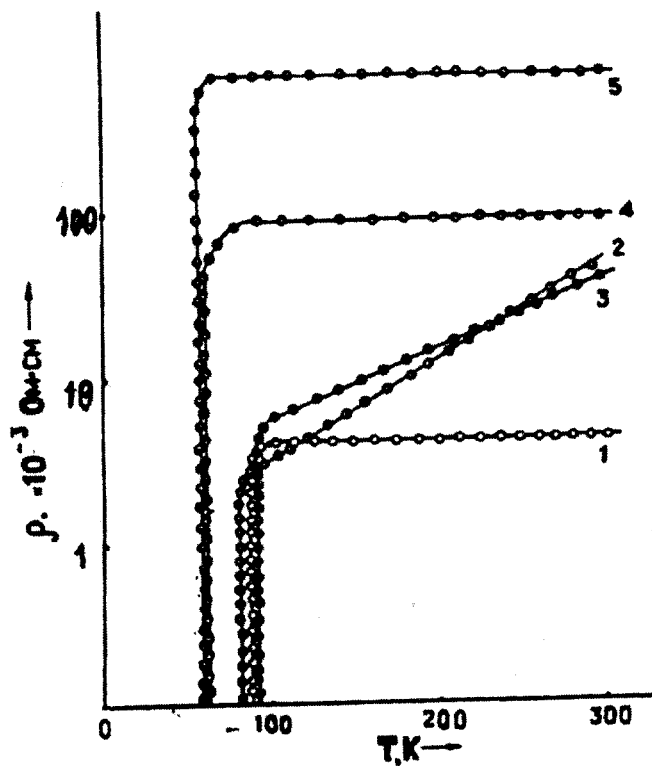


Рис.2. Температурная зависимость удельного электро-сопротивления для образцов состава  $YBa_2Cu_{3-x}Sn_xO_{6,5\pm\delta}$ : 1 -  $x=0,1$ ; 2 -  $x=0,2$ ; 3 -  $x=0,3$ ; 4 -  $x=0,4$ ; 5 -  $x=0,5$  (в логарифмическом масштабе).

Из температурной зависимости термоэдс, полученной нами для нового сверхпроводящего соединения  $YBa_2Cu_{2,8}Sn_{0,2}O_{6,5\pm\delta}$  (рис.3) следует, что именно при приближении к температуре сверхпроводящего перехода  $T_c=91$ К кривая  $\alpha(T)$  круто падает и  $\alpha$  обращается в нуль при  $T_c$ , а это подтверждает наличие сверхпроводящих свойств в синтезированной нами новой сверхпроводящей керамики  $YBa_2Cu_{2,8}Sn_{0,2}O_{6,5\pm\delta}$ . Значения  $\alpha$ , измеренные на только что синтезированном образце и на том же образце спустя 1 месяц, качественно не меняются. В области тем-

ператур выше  $T_c$  эти значения отличаются друг от друга в пределах 5 %.

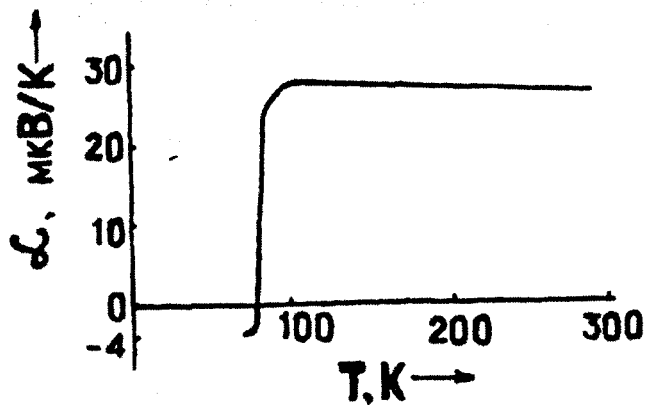


Рис.3. Температурная зависимость термоэдс соединения  $YBa_2Cu_{2,8}Sn_{0,2}O_{6,5\pm\delta}$ .

При замещении меди железом в стехиометрическом составе  $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{6,5\pm\delta}$  при концентрации  $Fe_2O_3$  от 1 до 30 масс.% было установлено, что происходит внедрение ионов железа до 10 масс.% в катионную подрешетку меди. С помощью мессбауэровской спектроскопии [9,10] на ядрах  $Fe^{57}$  исследованы свойства  $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{6,5\pm\delta}$  при  $x=0,01$ ; 0,03; 0,05; 0,1. Из анализа ЯГР-спектра  $YBa_2Cu_{2,9}Fe_{0,1}O_{6,5\pm\delta}$  при 300 К можно предположить, что атомы железа замещают в матрице барий-иттриевой керамики два кристаллографически отличных места атомов меди. Каждое из неэквивалентных положений дает вклад в спектр в виде дублета. С ростом концентрации  $Fe^{57}$  температура сверхпроводящего перехода  $T_c$  монотонно понижается с 87 К ( $x=0$ ) до 84 К ( $x=0,1$ ). Сверхпроводящий переход в образцах  $YBa_2Cu_{2,9}Fe_{0,1}O_{6,5\pm\delta}$  сопровождается перераспределением интенсивности дифракционных максимумов в интервале углов  $2\theta$ : 37-38°; 57-58°; 66-68°; 72-76°, соответствующих отражениям от плоскостей типа (100); (200); (213); (206), соответственно.

В оксидных соединениях R-M-Cu-O ионы металла повышают валентность меди от двух до трех ( $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{3+}$ ). Это приводит к тому, что 3d-оболочки ионов меди поляризуются в комплексах Cu-O. Кроме того, в этих системах имеются вакансии кислорода, поэтому их можно замещать элементами, увеличивающими перекрытие оболочек.

Благодаря наличию разных слоев в соединении  $YBa_2Cu_3O_{7,8}$ , почти пустых по кислороду, последний может достаточно быстро диффундировать и при сравнительно низких температурах. Это и позволяет получать образцы с высоким содержанием кислорода, высокой однородностью и эффектом Мейснера, близким к идеальному.

Вместе с этим выявление взаимосвязи и влияния замещающего металла на сверхпроводящие свойства керамики дает возможность управления физическими свойствами и расширяет области их применения.

[1] Y. Nakazana, M. Ishikana. Physica C., 1989, v. 158, p. 381-384.  
 [2] O.F.Lima, R.F.Gardinu, S.Gama, I.Torriani. IEEE Transactions on magnetics, 1989, v. 25, № 2, p. 2171-2174.

[3] S.M.Sorgensen, M.D.Beno, O.G.Hinks et al. Phys. Rev. B., 1987, v.36, p.3608-3616.  
 [4] X.M. Пашаев, P.M. Сардарлы, Н.А. Эюбова и др. Ж. СФХТ, 1992, т.5, №4, с. 719-723.

- [5] *R.M. Sardarly, N.A. Eyubova, E.I. Mardukhaeva.* "Physics of multicomponent semiconductors", Baku, 1992, Booklet of Abstracts, p.56.
- [6] *M. Edward, A. Engler.* R. Y. Chemistry, 1987, №7, p.8-32.
- [7] *С.А. Панахзаде, Н.А. Эюбова, Ш.Х. Салманова.* "Физико-химия и технология высокотемпературных сверхпроводящих материалов". Труды I Всесоюз. Сов. М., 1989, с. 164-165.
- [8] *Х.М. Пашиев, М.А. Аяджанов, С.Г. Гумбатов, А.И. Джабаров, М.Т. Касумов, С.А. Панахзаде, Ш.Х. Салманова, Н.А. Эюбова.* Препринт №269, Баку, 1988, ИФАН Азерб. Респ., с.23.
- [9] *К.Г. Буниатов, В.А. Алиев, И.Г. Намазов, Р.М. Сардарлы, Н.А. Эюбова, С.С. Алиев, Г.Г. Исфандияров, Р.Н. Шхалиев.* Международный семинар "Применение ЯГРС в исследованиях аморфных сплавов и высокотемпературных сверхпроводящих материалов", Алма-Ата, 1990, с. 35-39.
- [10] *B.V. Boiko, F.P. Korshunov, G.V. Gatalskii.* Phys. Stat. Sol. (a), 1988, v. 107, p. K139-K144.

N.A. Eyubova

## $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{6,5\pm\delta}$ ( $M = Sn, Fe$ ) SİSTEMİNDƏ İFRATKEÇİRİCİ FAZALARIN XÜSUSİYYƏTLƏRİ

Bərk faza bəşirmə üsulu ilə ifratkeçirici  $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{6,5\pm\delta}$  ( $M = Sn - 0 \leq x \leq 0,4$ ;  $M=Fe - 0,01 \leq x \leq 0,1$ ) birləşmələr alınmış və tədqiq edilmişdir. Misi qalayla əvəz etdikdə nümunələr  $x$ -in 0-dan 0,4 qiymətinə qədər ifratkeçiricidir və onların faza keçidi temperaturu  $T_c = 85 \div 91$  K intervalındadır.  $X$ -in 0,2 qiymətində yeni ifratkeçirici  $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{6,5\pm\delta}$  keramikası alınmışdır:  $T_c = 91$  K;  $\Delta T = 3$  K;  $\rho_{100} = 7 \times 10^{-3}$  Om-sm.  $T_{\text{melt}} = 1493$  K-ə bərabərdir. Misi dəmir ilə əvəz etdikdə faza keçidi temperaturu 87 K-dən ( $x=0$ ) 84 K-ə ( $x=0,1$ ) qədər monoton olaraq azalır. Messbauer spektrinə əsasən  $x \leq 0,05$  olduqda aşkar atomun yaxınlığında bir neçə klaster əmələ gəlir.

N.A. Eyubova

## THE SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF PHASES IN THE $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{6,5\pm\delta}$ ( $M = Sn, Fe$ ) SYSTEM

The ceramics compositions of  $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{6,5\pm\delta}$  ( $M = Sn - 0 \leq x \leq 0,4$ ;  $M=Fe - 0,01 \leq x \leq 0,1$ ) were prepared by solid state reaction. The substitution of Cu by Sn at  $x=0$  to  $x=0,4$  the obtained samples are superconductors with  $T_c = 85 \div 91$  K. The new superconductive ceramic compound  $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{6,5\pm\delta}$  with  $T_c = 91$  K;  $\Delta T = 3$  K;  $\rho_{100} = 7 \times 10^{-3}$  Om-sm  $T_{\text{melt}} = 1493$  K has been found. It is noted that the temperature of superconducting transitions monotone decreases at the substitution of Cu by Fe from 87 K ( $x=0$ ) to 84 K ( $x=0,1$ ). In accordance to spectra of the Messbauers at  $x \leq 0,05$  the atom impurity has been formed some regions of clusters.