обжига. Для более полного использования преимуществ ускоренного синтеза требуются, очевидно, достаточно прецизионное технологическое оборудование и качественное сырье.

Литература

1. Фотиев А.А. Химия и технология высокотемпературных сверхпроводников / Фотиев А.А., Слободин Б.В., Фотиев В.А. — Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1994. — 491 с.

2. Высокотемпературная сверхпроводимость: Фундаментальные и прикладные исследования / под. ред. А.А.Киселева. — Л.: Машиностроение, 1990. — Вып. 1. — 686 с.

3. Фотиев А.А. Сравнительный анализ керамических методов синтеза $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / А.А.Фотиев, В.Г. Васильев, Б.В. Слободин // ЖНХ. — 1996. — Т. 41, № 8. — С. 1237–1242.

4. Можаев А.П. Методы синтеза высокотемпературных сверхпроводников / А.П. Можаев, В.И. Першин, В.П. Шабатин // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. — 1989. — Т. 34, № 4. — С. 504–508.

5. Приседский В.В. Расслоение диффузионной реакционной зоны при взаимодействии сложных купратов / В.В. Приседский, И.В. Мнускина // Доклады РАН. — 2002. — Т. 385, № 4. — С. 509–512.

6. Приседский В.В. Особенности развития диффузионных зон в реакциях синтеза оксидов меди и купратов / В.В. Приседский, В.М. Виноградов, Е.И. Волкова, И.В. Мнускина, К.А. Лебедев // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2006. — Вып. 108(8). — С. 25–31.

7. Швейкин Г.П. Электронная структура и физикохимические свойства высокотемпературных сверхпроводников / Швейкин Г.П., Губанов В.А., Фотиев А.А., Базуев Г.В., Евдокимов А.А. — М.: Наука, 1990. — 240с.

© Приседский В. В., Мнускина И. В., Волкова Е. И., 2011

Надійшла до редколегії 28.02.2011 г.

УДК 546. 87’42’56

С. А. Неділько, Д. Д. Наумова (Київський національний університет імені Тараса Шевченка)

ВПЛИВ ЗАМІЩЕННЯ У ВТНП ФАЗАХ $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ КАЛЬЦІЮ НА КАДМІЙ

Досліджено утворення ВТНП сполук складу $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Cd_xCu_2O_{8+\delta}$ де $0 \le x \le 1$, встановлено вплив такого заміщення на кристалічну будову та температуру переходу у надпровідний стан. Рентгенографічні дослідження показали, що в системі $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Cd_xCu_2O_{8+\delta}$ де $0 \le x \le 1$ заміщення відбувається у широких межах. Встановлено, що зразки з заміщенням Ca/Cd мають характерну для металів зміну залежності R/T, але при x=0,6 внаслідок того, що замість фази 2212 утворюється фаза 2201, температура переходу у надпровідний стан різко падає і стає всього лише 11 К.

Ключові слова: купрати, надпровідники, синтез, гетеровалентне заміщення, властивості.

Вступ

Вивчення високотемпературних оксидних надпровідників (ВТНП) є однією з перспективних областей для створення нових матеріалів. На основі оксидних ВТНП-матеріалів ведеться розробка магнітометрів, радіометрів, мікрохвильових резонаторів і т.д. Одним із важливих напрямків дослідження є вивчення взаємозв'язку хімічного складу з електрофізичними і магнітними властивостями [1].

Надпровідні сполуки на основі оксиду бісмуту мають ряд переваг: досить високу температуру переходу в надпровідний стан (90–110К) та відносно високу хімічну стабільність та стійкість до деградації [2]. Матеріали на основі Bi-2212 кераміки вже знайшли своє практичне використання в техніці, зокрема при виготовленні довгомірних виробів — стрічок, дротів [3].

Враховуючи великий вплив на властивості бісмутвмісної ВТНП кераміки співвідношення Ca/Sr, а також те, що іонний радіус восьмикоординованого Cd^{2+} (1,10 Å) досить близький до іонного радіусу восьмикоординованого Ca^{2+} (1,12 Å) у складі ВТНП фази $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$, нами проведено дослідження можливості заміщення іонів кальцію у сполуці $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ іонами кадмію та вивчено вплив такого заміщення на надпровідні властивості фаз Bi-2212.

Експериментальна частина

Одержання зразків ВТНП складу $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Cd_xCu_2O_{8+\delta}$ $(0 \le x \le 1)$ проводили методом керамічного синтезу [4]. На першому етапі суміш стронцій, кальцій карбонатів та купрум(II) оксиду, взятих у стехіометричному співвідношенні 2:1:2, ретельно перетирали у агатовій ступці і відпалювали у фарфорових тиглях у муфельній печі протягом 24 годин при температурі 840°С до зникнення коливань груп CO_3^{2-} на ІЧ-спектрах, одержуючи тим самим прекурсор для подальшого синтезу заданих складів. На другому етапі до одержаного прекурсору додавали розраховану кількість бісмут(III) оксиду та кадмій(II) оксиду, ретельно гомогенізували суміш, пресували в таблетки діаметром ≈10 мм, товщиною ≈1 мм і відпалювали їх у печі протягом 100 годин при 820°С на повітрі. Під час синтезу для покращення контактів між зернами після 24–48 годин прожарювання зразки були декілька раз подрібнені в агатовій ступці і знову сформовані у таблетки.

Загартування зразків проводили при швидкому охолодженні від температури прожарювання до кімнатної температури, поміщаючи одержані зразки у ексикатор.

Всі вихідні речовини були промислового виробництва і кваліфікації не нижче «х.ч.». Всі реактиви, що використовувались для синтезу керамічних матеріалів були проаналізовані на вміст катіону відповідного металу [5].

Рентгенографічні дослідження зразків $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Cd_xCu_2O_{8+\delta}$ проведено на дифрактометрі ДРОН-3М, в автоматичному дискретному режимі з шагом сканування 1°, $Cu_{K\alpha}$ випромінювання з Ni-фільтром. Дифрактограма оброблена програмою первинної обробки DIFWIN, яка виконала процедуру згладжування спектра, відділення фона і обчислення параметрів максимумів. Обробка результатів фазового аналізу включала ідентифікацію основних і домішкових фаз на основі порівняння їх з еталонними дифрактограмами бази даних, визначення їх кількісного вмісту на основі отриманих кривих.

Залежність електроопору від температури, в інтервалі 300-77 К, вимірювали на установці «АСТС» стандартним чотирьохконтактним методом з нанесенням індій-галієвої евтектики зі швидкістю охолодження 3 К/хв.

Результати та їх обговорення

На основі рентгенографічних досліджень можна зробити висновок, що до значення $x \le 0{,}5$ утворюються тверді розчини на основі ВТНП фази 2212, а при $0{,}5 < x \le 1{,}0$ — на рентгенограмах присутні інші домішкові фази. Рентгенографічні дослідження показують, що при $x > 0{,}5$ з'являється фаза 2201, а при $x \ge 0{,}7$ фаза 2212 повністю зникає. Крім бісмутвмісних ВТНП фаз на рентгенограмах присутні також лінії, що відповідають оксидам кадмію, міді(II) та $CaCuO_2$. Таким чином, кількість кадмію (x), який може заміщувати кальцій із збереженням кристалічної структури фази 2212 не перевищує 0,5.

У таблиці 1 наведено номінальні склади вихідної шихти та параметри елементарних комірок одержаних сполук.

Таблиця 1. Результати рентгенографічних і електрофізичних досліджень складів у системі $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Cd_xCu_2O_{8+\delta}$

Вихідний склад	a, Å	c_{2212}, Å	c_{2201}, Å	$T_{c\,ons}$, K	$T_{c\,end}$, K
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$	3,818(2)	30,73(1)	-	84	82
$BiSr_2Ca_{0,9}Cd_{0,1}Cu_2O_{8+\delta}$	3,817(2)	30,72(2)	-	83	80
$BiSr_2Ca_{1,8}Cd_{0,2}Cu_2O_{8+\delta}$	3,816(2)	30,71(2)	-	79	72
$BiSr_2Ca_{0,7}\ Cd_{0,3}Cu_2O_{8+\delta}$	3,814(2)	30,71(2)	-	76	68
$BiSr_2Ca_{0,6}Cd_{0,4}Cu_2O_{8+\delta}$	3,813(3)	30,70(3)	-	75	43
$BiSr_2Ca_{0,5}Cd_{0,5}Cu_2O_{8+\delta}$	3,810(4)	30,69(3)	-	72	39
$BiSr_2Ca_{0,4}Cd_{0,6}Cu_2O_{8+\delta}$*	3,809(4)	30,68(5)	24,62(6)	21	11
$BiSr_2Ca_{0,3}Cd_{0,7}Cu_2O_{8+\delta}$*	3,809(6)	-	24,59(7)	-	-
$BiSr_2CdCu_2O_{8+\delta}$*	3,809(6)	-	24,58(7)	-	-

* гетерогенні фази, які містять домішки інших фаз.

Електрофізичні вимірювання зразків складу $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Cd_xCu_2O_{8+\delta}$ в інтервалі температур 77–300 К наведено на рис. 1.

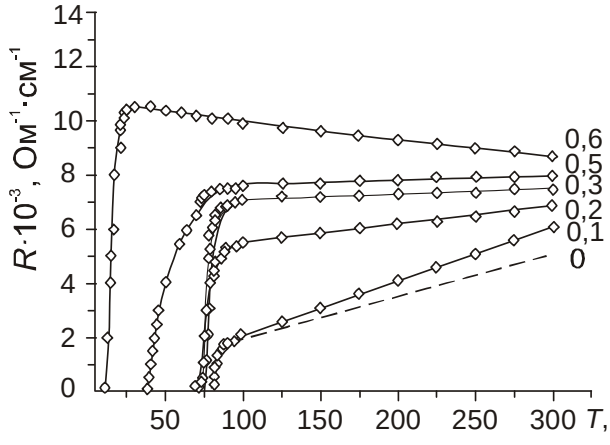

Рис. 1. Залежність електроопору від температури для зразків у системі $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Cd_xCu_2O_{8+\delta}$: 1) x = 0; 2) x = 0,1; 3) x = 0,2; 4) x = 0,3; 5) x = 0,5; 6) x = 0,6

З рисунку видно, що зразки з $0 \le x \le 0{,}5$ мають характерну для металів зміну залежності R/T, але при зростанні x величина опору зразків при кімнатній температурі поступово збільшується, величина T_c зменшується, а ширина надпровідного переходу ΔT_c суттєво збільшується. Коли ж x стає рівним 0,6, то внаслідок того, що замість фази 2212 утворюється фаза 2210, температура переходу у надпровідний стан різко падає і стає всього лише 11 К.

При подальшому зростанні вмісту кадмію ($x > 0{,}6$) речовина втрачає надпровідні властивості, хоча рентгенографічно надпровідна фаза 2201 ще визначається. Відсутність переходу у надпровідний стан пояснюється великою кількість інших не надпровідних фаз.

Також було вивчено систему $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Cd_xCu_2O_{8+\delta}$ за допомогою статистичних розрахунків, так як важливою науковою задачею є проблема прогнозування властивостей ВТНП сполук з метою передбачення оптимальних, наперед заданих, характеристик, тобто знаходження оптимального складу композиції.

Як вихідні дані використовували ефективні іонні радіуси Шеннона, значення електронегативності та значення критичної температури переходу у надпровідний стан.

Критична температура початку переходу у надпровідний стан (T_c^{ons}, K), в більшості випадків, характеризує надпровідні властивості синтезованого матеріалу. Критична температура кінця переходу у надпровідний стан (T_c^{end}, K) характеризує не стільки властивості одержаного надпровідника, скільки наявність домішкових фаз і щільність контактів між зернами надпровідної фази. Критичні температури переходу у надпровідний стан для заміщення кальцію на кадмій у Bi2212 наведено у табл. 1.

Звичайно, критична температура початку переходу у надпровідний стан залежить від багатьох факторів. Але враховуючи, що серія синтезована в однакових умовах залежність T_c^{ons}, K від ступеня заміщення приведена у табл. 2.

Таблиця 2. Статистичні дані, які характеризують залежність T_c від ступеня заміщення у системі $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Cd_xCu_2O_{8+\delta}$

Метал	Рівняння регресії	Коефіцієнт кореляції (*r*)	Критерій Фішера	Рівень значимості (*p*)
A: Cd *0≤x≤0,5*	*T*c = 84,381 – 24,9*x*	-0,988	159,91	0,001
B: Cd *0≤x≤0,6*	*T*c = 93,036 – 76,79*x*	-0,75	6,54	0,05

Для системи $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Cd_xCu_2O_{8+\delta}$ знайдена статистична залежність критичної температури початку переходу у надпровідний стан від ступеня заміщення в межах $0 \le x \le 0,5$. Експериментальні і данні, одержані на основі регресивного рівняння, наведено на рис. 2а.

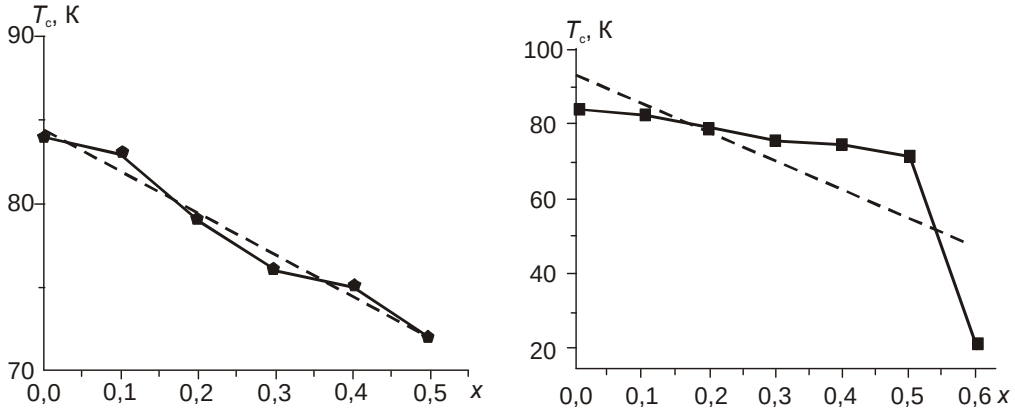

Рис. 2. Зміна критичної температури від ступеня заміщення кальцію на кадмій фазі Bi-2212, (—— експериментальні дані; - - - данні, розраховані на основі рівняння регресії) *а* – заміщення від 0 до 0,5 та *б* – заміщення від 0 до 0, 6

Якщо для системи $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Cd_xCu_2O_{8+\delta}$ при знаходженні кореляції використати всі значення критичної температури початку переходу у надпровідний стан від ступеня заміщення, для яких спостерігалося перехід у надпровідний стан ($0 \le x \le 0,6$,), то рівняння лінійної регресії буде мати вигляд В, що приведений у табл. 2.

Графік залежності x — T_c в цьому випадку буде мати вигляд наведений на рис. 2б. Таким чином, статистичні розрахунки також підтверджують, що при $x > 0,5$ надпровідність у системі визначається не фазою 2212, а лише фазою 2201.

Розглядаючи зміну електронегативності можна відмітити, що у випадку заміщення іонів кальцію на іони кадмію відбувається суттєве збільшення її значення у даній кристалографічній позиції.

Оскільки зміна значень іонних радіусів, електронегативностей та ступеня окиснення іонів у певних кристалографічних позиціях за методом їх визначення відбуваються відповідно до зміни ступеня заміщення то й регресивні залежності T_c від іонних радіусів та T_c від електронегативності будуть нагадувати регресії залежностей T_c від ступеня заміщення, які було розглянуто вище.

Отже статистичні розрахунки є ще одним підтвердженням утворення твердих розчинів у вивчених системах на основі Bi-2212 ВТНП фази в межах в межах $0 \le x \le 0,5$.

Висновки

В результаті експерименту було визначено межі гомогенності, фазовий склад, параметри елементарної комірки та резистивні характеристики зразків складу $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Cd_xCu_2O_{8+\delta}$ $0 \le x \le 1$

Показано, що ізовалентне заміщення бісмуту на кадмій відбувається в досить широких межах ($x \le 0,5$), але і в цьому випадку спостерігається поступове погіршення надпровідних властивостей.

Література

1. E.Sudhakar Reddy, G.J. Schmitz. // Supercond. Sci. Technol. — 2002. — V. 15. — P. L21–24.

2. Антонова Н.В. Химическая деградация висмутсодержащей высокотемпературной сверхпроводящей керамики / Н.В. Антонова, М.Н. Воловик, С.А. Недилько // Укр. хим. журнал. — 1991. — Т. 57, № 7. — С. 705–707.

3. Гудилин Е.А. Химические принципы получения металлоксидных сверхпроводников. / Е.А. Гудилин, Ю.Д. Третьяков // Успехи химии. — 2000. — Т. 69, № 1. — С. 1–34.

4. Можаев А.П. Методы синтеза высокотемпературных сверхпроводников / А.П. Можаев, В.И. Першин, В.П. Шабатин // Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И.Менделеева. — 1989. — Т. XXXIV, № 4. — С. 504–508.

5. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование: Пер. с нем. / Шварценбах Г., Флашка Г. — М.: Химия, 1970. — 360 с.

© Неділько С.А., Наумова Д.Д., 2011

Надійшла до редколегії 2.03.2011 г.

УДК 546. 65' 56' 41' 42' 817

О. Г. Зенькович (Київський національний університет імені Тараса Шевченка)

НАДПРОВІДНІ Pb-ВМІСНІ КУПРАТИ

Проведено порівняльний аналіз літературних даних по синтезу та заміщенням різних типів для оксидних надпровідних матеріалів, зокрема Pb-вмісних надпровідних купратів.

Ключові слова: високотемпературна надпровідність, оксид міді, перовскіт, кристалічна гратка.