

ЗАМЕЩЕНИЕ Y НА Yb, Er, Ho В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ И ВЛИЯНИЕ γ -ОБЛУЧЕНИЯ НА ИХ СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА

Н.А.ЭЮБОВА

*Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана
AZ 1143, Баку, пр.Г.Джавида 31а*

Замещение Y на Yb, Er, Ho в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ произведено методом твердофазного спекания и исследовано ДТА, TG анализами. Температурные зависимости электросопротивления $\rho(T)$ показали, что по мере увеличения ионного радиуса замещаемого редкоземельного элемента от 0,868Å (Yb) до 0,901Å (Ho) происходит увеличение значения температуры сверхпроводящего перехода соединений соответственно от 90 до 95К. γ -облучение в кислородной среде образцов дозой до 4МГр приводит к уменьшению значения температуры их сверхпроводящего перехода на 0,5÷2К и потере кислородной стехиометрии, связанной с выходом оксид-иона O^{2-} .

Роль кислородной нестехиометрии в формировании свойств высокотемпературных оксидных сверхпроводников (ВТСП) была выявлена уже на ранних этапах их изучения [1]. Имеющиеся литературные данные как по равновесному содержанию кислорода, так и по его влиянию на структуру и сверхпроводящие свойства различаются между собой [2].

В этом аспекте целью настоящей работы является: изучение кислородной нестехиометрии в оксидном сверхпроводнике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при замещении в нем редкоземельного иона Y^{3+} другим меньшим (Yb, Er) и большим (Ho) по размеру ионами; установление взаимосвязи между температурой сверхпроводящего перехода T_c и радиусом замещаемого редкоземельного иона; установление изменения температуры сверхпроводящего перехода T_c образцов $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (R=Y, Ho) в зависимости от дозы γ -облучения.

Сверхпроводники $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (R=Y, Yb, Er, Ho) нами были синтезированы методом твердофазного спекания из оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) и меди с углекислым барием в стехиометрическом составе. Отпрессованные таблетки отжигались при температуре 1123÷1223К в атмосфере кислорода до достижения фазового равновесия. Рентгеновский анализ, выполненный на дифрактометре ДРОН-1 на Cu K_α -излучении с Ni-фильтром, подтвердил, что в пределах погрешности эксперимента синтезированные нами сверхпроводники являются однофазными составами $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (R=Y, Yb, Er, Ho) и при комнатной температуре имеют орторомбическую структуру. Микроскопический анализ, проведенный на металлографическом микроскопе ММР-7, показал, что размеры зерен синтезированных сверхпроводников $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ находятся в пределах 5÷15мкм. Пикнометрическая плотность образцов составляла 4,5÷5,2гсм².

Термоаналитическая характеристика образцов $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ исследовалась посредством дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (TG) анализов на Q-дериватографе фирмы MOM (Венгрия).

Температурная зависимость электросопротивления $\rho(T)$ измерялась четырехзондовым методом при токах 27÷800мкА в интервале температур от гелиевой до комнатной (77÷300К).

γ -облучение сверхпроводников $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (R=Y, Ho) проводили от источника ⁶⁰Со типа К-25. Мощность дозы облучения составляла 3МГр/час,

энергия γ -квантов $E=1,25\text{МэВ}$. Облучение проводили в атмосфере кислорода в интервале доз $1\div 4\text{МГр}$ при комнатной температуре.

Поведение всех изучавшихся соединений $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Ho}$) в процессе снятия дериватограмм было в общих чертах сходным. Начиная с $473\div 523\text{K}$ они интенсивно абсорбируют кислород из воздуха, достигая максимального насыщения при температуре различной для разных R, а затем вновь выделяют его. Из хода кривых TG, представленных на Рис.1., следует, что после максимального насыщения кислородом в $\text{R}=\text{Yb}$ (Рис.1., кр.1) начиная с 923K идет увеличение скорости потери массы, достигая максимального значения при $T=1103\text{K}$ и $\delta=0,42$. В $\text{R}=\text{Y}$ (Рис.1. кр.3) от 923 до 1208K потеря массы достигает значения $\delta=1,07$. В $\text{R}=\text{Er}$ (Рис.1. кр.4) в интервале температур $923\div 1103\text{K}$ наблюдается постоянство состава, а затем идет резкое уменьшение массы и $\delta=0,42$ для $\text{R}=\text{Ho}$, а для $\text{R}=\text{Er}$ $\delta=0,7$. Из кинетических расчетов (по кривым ДТА, TG) установлено, что в пределах области гомогенности для всех R содержание кислорода изменяется от $6,9$ до $6,58\text{г-ат.0/моль}$. Энергия абсорбции кислорода для $\text{R}=\text{Y}, \text{Yb}$ равна, соответственно, 50 и 45кДж/моль , а для $\text{R}=\text{Ho}$ $E=25\text{кДж/моль}$, для $\text{R}=\text{Er}$ $E=35\text{кДж/моль}$. Численные значения E свидетельствуют о том, что соединения $\text{R}=\text{Y}, \text{Yb}$ являются кислородно-насыщенными. Температурный интервал постоянства кислородной нестехиометрии для $\text{R}=\text{Yb}, \text{Y}$ соответствует $650\div 850\text{K}$, а для сверхпроводников $\text{R}=\text{Er}, \text{Ho}$ $-750\div 1050\text{K}$.

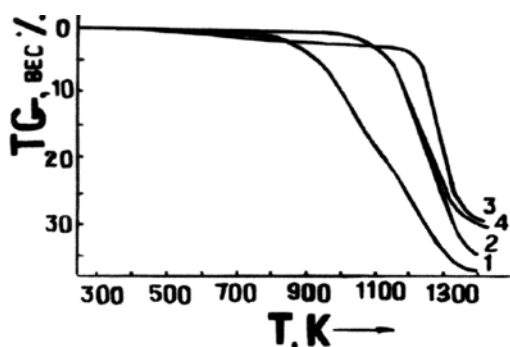


Рис.1.

Термогравиметрические кривые TG соединений $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$:
1- $\text{R}=\text{Yb}$; 2- $\text{R}=\text{Er}$; 3- $\text{R}=\text{Y}$; 4- $\text{R}=\text{Ho}$.

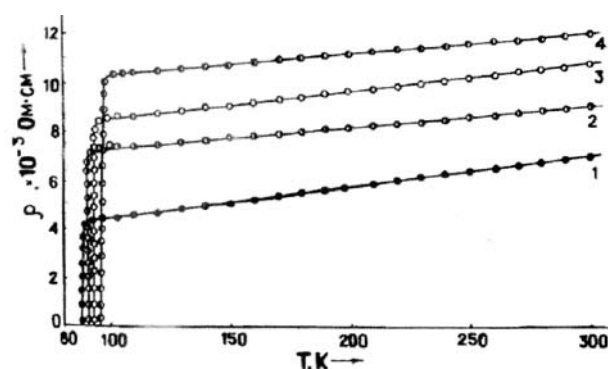


Рис.2.

Температурная зависимость электросопротивления $\rho(T)$ соединений $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с увеличением ионного радиуса R:
1- $\text{R}=\text{Yb}$; 2- $\text{R}=\text{Er}$; 3- $\text{R}=\text{Y}$; 4- $\text{R}=\text{Ho}$

Плавление соединений $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ является инконгруэнтным. Значение температур плавления вместе с общим изменением массы Δm образцов в интервале температур от 723 до 1233K в зависимости от размера ионного радиуса РЗЭ приведено в Таблице 1. Как видно из данных Таблицы 1, с увеличением ионного радиуса соединений $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Ho}$) $T_{\text{пл}}$ существенно повышается: $\text{Yb} < \text{Er} < \text{Y} < \text{Ho}$, что полностью совпадает с данными работы [3]. Относительно большие значения теплот плавления ΔH для $\text{R}=\text{Er}, \text{Ho}$ по сравнению с $\text{R}=\text{Yb}, \text{Y}$ свидетельствуют о высоком содержании кислорода в кристаллической решетке этих соединений и сохранения большего процента сверхпроводящей фазы.

Изучение термоаналитических данных соединений $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Ho}$) позволило нам прийти к следующему заключению: с увеличением размера ионного радиуса РЗЭ в сверхпроводниках повышаются температура плавления и температурный интервал постоянства, как прочно связанного ионного

кислорода, количество которого постоянно и равно 6Γ -атО/моль, так и слабо связанного, на долю которого приходится вся переменная часть индекса δ .

Таблица 1.

Термоаналитические данные соединений $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($R=\text{Y}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Ho}$) в зависимости от размера ионного радиуса РЗЭ.

$R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	$R_{\text{иона}}, \text{\AA}$	$T_{\text{пл}}^{\text{инк}}, \text{K}$	Теплота плавления $\Delta H, \text{кДж/моль}$	Потеря массы в интервале температур 723÷1233К
R=Yb	0.868	1153	108	0.76
Er	0.890	1188	117	0.65
Y	0.900	1233	103	1.05
Ho	0.901	1273	146	0.61

Из температурной зависимости электросопротивления $\rho(T)$, представленной на Рис.2, видно, что при увеличении размера ионного радиуса РЗЭ от 0,868 \AA (Yb) до 0,901 \AA (Ho) для всех соединений наблюдается узкий сверхпроводящий переход с нулевым сопротивлением при 87К (R=Y)-95 К (H=Ho). Для всех R отклонение хода кривой $\rho(T)$ от линейного уменьшения начинается при $T \approx 100\text{K}$. Для R=Er $T_c=93\text{K}$, а для R=Yb $T_c=90\text{K}$. Замещение Y^{3+} (Рис.2., кр.1) другим меньшим Yb, Er (Рис.2., кр. 2,3) и большим Ho (Рис.2, кр.4) по размеру ионом привело к увеличению численного значения температуры сверхпроводящего перехода T_c и нормального состояния удельного сопротивления ρ_{100} . Минимальное значение T_c и ρ_{100} получено для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($T_c=87\text{K}$, $\rho_{100}=4,5 \cdot 10^{-3} \text{ом}\cdot\text{см}$). Эти данные находятся в хорошем согласии с результатами ДТА и TG анализов, подтверждая, что при замещении иттрия гольмием образуется стабильный сверхпроводник $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с равновесным содержанием кислорода.

После проведения измерений электросопротивления $\rho(T)$ образцы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (как кислородно–нестехиометричные) и $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (как с равновесным содержанием кислорода, т.е. кислородно-стехиометричные) подвергли действию γ -лучей до поглощенных доз 1÷4МГр при комнатной температуре. Для этого эти соединения каждое в отдельности помещали в стеклянную ампулу и заполняли кислородом до давления 1атм, а затем подвергали γ -облучению. Учитывая, что облученная кислородная среда более активно взаимодействует с образцом, чем просто кислородная среда, были приготовлены контрольные образцы, которые содержались в ампулах, заполненных кислородом до давления 1атм при комнатной температуре в течении 40 дней.

В Таблице 2 приведены электрофизические характеристики облученных и контрольных соединений $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($R=\text{Y}, \text{Ho}$) в зависимости от дозы облучения. Для контрольных образцов, содержащихся сорок дней в просто кислородной среде, получено увеличение температуры сверхпроводящего перехода T_c на 5К (R=Y) и 3К (R=Ho). Сопротивление нормального состояния также увеличилось на 50% (R=Y) и 30% (R=Ho) по сравнению с исходными данными этих соединений. Из приведенных данных следует, что изменения кислородной стехиометрии в среде кислорода гасит подвижность кислородных дефектов и тем самым повышается температура сверхпроводящего перехода.

γ -облучение образцов в кислородной среде при дозе облучения равной 1МГр приводит к уменьшению температуры сверхпроводящего перехода T_c на 2К (R=Y) и 1К (R=Ho) и увеличению ρ_{100} , соответственно, на 15 и 10% по сравнению с необлученными образцами, содержащимися в просто кислородной среде. При

увеличении дозы облучения образцов до 4МГр T_c продолжает уменьшаться на 1,5К ($R=Y$) и 0,5К ($R=Ho$), а ρ_{100} увеличивается соответственно на 25 и 15% по сравнению с облученным образцом при дозе 1МГр. Основываясь на данных Таблицы 2, можно утверждать о значительно слабой связи нестехиометрического кислорода с решеткой $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ по сравнению с $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Таблица 2.

Электrofизические характеристики соединений $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($R=Y, Ho$) в зависимости от дозы γ -облучения.

Состав $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	Исходные данные		D=0		D=1МГр		D=4МГр	
	T_c, K	ρ_{100}	T_c, K	ρ_{100}	T_c, K	ρ_{100}	T_c, K	ρ_{100}
R=Y	87	$4,5 \cdot 10^{-3}$ ом.см	92	Увел. на 50%	90	Увел. на 15%	88,5	Увел. на 25%
Ho	95	$10,2 \cdot 10^{-3}$ ом.см	98	Увел. на 30%	97	Увел. на 10%	96,5	Увел. на 15%

Уменьшение температуры сверхпроводящего перехода T_c образцов при γ -облучении дозой 1÷4МГр, по-всей видимости, связано с деструкцией Cu-O цепочек, при которой происходят потери слабосвязанных атомов кислорода и смещение атомов меди. В то же время, кислородные потери частично восстанавливаются за счет кислородных молекул, содержащихся в ампуле, и устанавливается некоторое равновесие между потерей и обогащением кислородом керамики, особенно в приповерхностных слоях. Следовательно, за счет частичного восстановления кислородных потерь в приповерхностных слоях кислородная среда ускоряет диффузионные процессы направленные на установление оптимальной концентрации кислорода, а это, в свою очередь, приводит к усиленной миграции слабосвязанного кислорода в поле γ -облучения. В результате этого наблюдается незначительное уменьшение температуры сверхпроводящего перехода в облученных соединениях $R=Y, Ho$ на 1,5÷3,5К.

Увеличение же численного значения T_c в необлученных образцах, содержащихся в просто кислородной среде, на 3÷5К можно объяснить взаимодействием абсорбированного кислорода с ближайшим окружением, в которое не входят другие абсорбированные атомы кислорода, приводящим к изменению T_c . Значит, за счет частичного восстановления кислородная среда препятствует деградации сверхпроводящих свойств сверхпроводника.

Увеличение же сопротивления нормального состояния ρ_{100} в облученных образцах $R=Y, Ho$ измеренное при 100К, по-видимому, обусловлено повреждением как зерен, так и межзеренных связей [4]. Однако, поскольку такое увеличение ρ_{100} обнаружено и в контрольных образцах, содержащихся в просто кислородной среде, то увеличение ρ_{100} можно связать с одним кислородным разупорядочением, т.е.с кислородной нестехиометрией.

Вместе с этим, чисто радиационное воздействие, с которым мы связываем уменьшение численного значения T_c в $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($R=Y, Ho$) при γ -облучении в кислородной среде [5] частично может быть связано и с более эффективным воздействием кислородных радикалов O_2^+ , O , O_2^* на керамику по сравнению с воздействием молекул самой среды.

1. Y.Nazarova, M.Ishikawa, *Physica C.*, **158** (1989) 381.
2. В.И.Ильичев, М.А.Савченко, А.В.Стеорфанович, *Обзоры по высокотемпературной сверхпроводимости М.*, вып.1 (1990) 122.
3. O.Neol, L.Parent, *Thermochimica Acta*, **147**, (1989) 109.
4. С.В.Антоненко, О.Н.Головашкин, В.Ф. Еласин, *Письма в ЖЭТФ*, **47** №5 (1988) 260.
5. Х.М.Пашаев, Р.М.Сардарлы, Т.М.Ахмедов, А.И. Алекперов, Н.А. Эюбова, *I Региональная конференция республик Средней Азии и Казахстана, Радиационная физика твердого тела, Самарканд 21-23 мая, II* (1991) 188.

YBa₂Cu₃O_{7-δ}-da Y-ni Yb, Er, Ho-lə ƏVƏZETMƏ VƏ ONLARIN İFRATKEÇİRİCİ XÜSUSİYYƏTLƏRİNƏ γ-ŞÜALARIN TƏSİRİ

N.A.EYUBOVA

YBa₂CuO_{7-δ} birləşməsində Y-ni Yb, Er, Ho-lə əvəzetmələri qızdırılıb bərkfazlı bitişməsi üsulu ilə aparılmışdır. Elektrik müqavimətinin temperatur asılılığından ρ(T) görünür ki, nadir torpaq elementlərinin ion radiusu 0,868 E (Yb)-dən 0,901E (Ho)-nə qədər artdıqca, ifratkeçirici keçid temperatur qiyməti uyğun olaraq 90K-dən 95K-nə qədər artır. Oksigen mühitində γ-şüaları ilə 4MQr-yə qədər şüalanma ifratkeçiricilərdə keçid temperaturasının qiymətini 0,5÷2K-nə qədər azaldır və oksigenin stexiometriyasını pozur, bu da oksid-ionun O²⁻ çıxışı ilə bağlıdır.

Y SUBSTITUTION BY Yb, Er, Ho IN THE YBa₂Cu₃O_{7-δ} AND INFLUENCE OF γ-RAY ON THEIR SUPERCONDUCTING PROPERTIES

N.A.EYUBOVA

Y Substitution by Yb, Er, Ho in the YBa₂CuO_{7-δ} was carried out through the solid-state reaction and analyzed using the DTA, TG analysis. The temperature dependencies of the electrical resistance ρ(T) shows that with ionic radius of the substituted earth elements increasing from 0.868Å (Yb) to 0.901Å (Ho), temperature of superconducting transition increases from 90K to 95K accordingly. γ-radiation of the samples in an oxygen atmosphere at doses up to 4MQr leads to decrease of its temperature of the superconducting transition by 0.5÷2K and to loss of the oxygenous stoichiometry related to the exit of the O²⁻ oxide-ion.

Редактор: М.Алиев