

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 $0,868\text{\AA}$ (Yb) до $0,901\text{\AA}$ (Ho) происходит увеличение значения температуры сверхпроводящего перехода соединений соответственно от 90 до 95K. γ -облучение в кислородной среде образцов дозой до 4МГр приводит к уменьшению значения температуры их сверхпроводящего перехода на $0,5\div 2\text{K}$ 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 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Ho}$) в зависимости от дозы γ -облучения.

Сверхпроводники $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Ho}$) нами были синтезированы методом твердофазного спекания из оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) и меди с углекислым барием в стехиометрическом составе. Отпрессованные таблетки отжигались при температуре $1123\div 1223\text{K}$ в атмосфере кислорода до достижения фазового равновесия. Рентгеновский анализ, выполненный на дифрактометре ДРОН-1 на $\text{Cu K}\alpha$ -излучении с Ni-фильтром, подтвердил, что в пределах погрешности эксперимента синтезированные нами сверхпроводники являются однофазными составами $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Ho}$) 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 $5\div 15\text{мкм}$. Пикнометрическая плотность образцов составляла $4,5\div 5,2\text{гсм}^2$.

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 $27\div 800\text{мкА}$ в интервале температур от гелиевой до комнатной ($77\div 300\text{K}$).

γ -облучение сверхпроводников $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Ho}$) проводили от источника ^{60}Co 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 $\text{R}=\text{Er}, \text{Ho}$ $-750\div 1050\text{K}$.

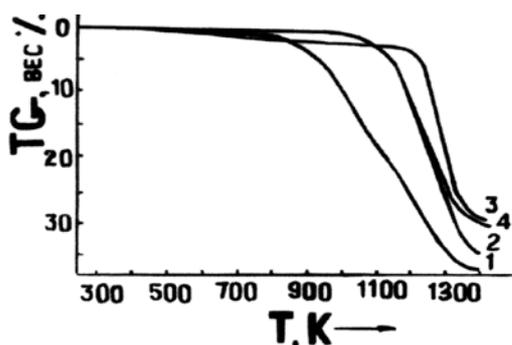


Рис.1.

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- $\text{R}=\text{Ho}$.

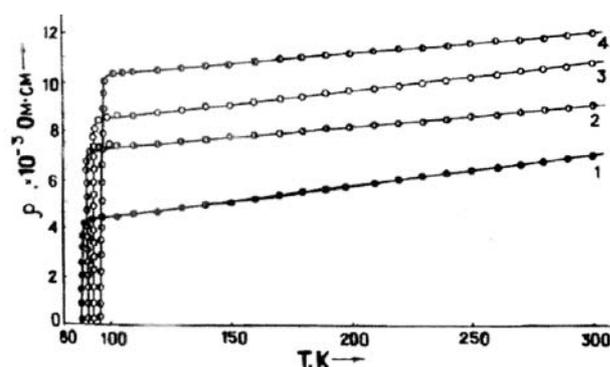


Рис.2.

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 $0,868\text{\AA}$ (Yb) до $0,901\text{\AA}$ (Ho) для всех соединений наблюдается узкий сверхпроводящий переход с нулевым сопротивлением при 87K ($R=\text{Y}$)- 95K ($R=\text{Ho}$). Для всех R отклонение хода кривой $\rho(T)$ от линейного уменьшения начинается при $T \approx 100\text{K}$. Для $R=\text{Er}$ $T_c=93\text{K}$, а для $R=\text{Yb}$ $T_c=90\text{K}$. 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 $1\div 4\text{МГр}$ 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 5K ($R=\text{Y}$) и 3K ($R=\text{Ho}$). Сопротивление нормального состояния также увеличилось на 50% ($R=\text{Y}$) и 30% ($R=\text{Ho}$) 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 2K ($R=\text{Y}$) и 1K ($R=\text{Ho}$) 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ по сравнению с $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Таблица 2.

Электrofизические характеристики соединений $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($R=Y, Ho$) в зависимости от дозы γ -облучения.

Состав $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	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 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($R=Y, Ho$) 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 əvəzətmə və onların ifratkeçirici xüsusiyyətlərinə γ -şüaların təsiri

N.A.EYUBOVA

YBa₂CuO_{7-δ} birləşməsində Y-ni Yb, Er, Ho-lə əvəzətmələri qızdırılıb bərkfazlı bitişməsi üsulu ilə aparılmışdır. Elektrik müqavimətinin temperatur asılılığından $\rho(T)$ 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 $\rho(T)$ 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