

УДК 546.643.87.431.42.56

## ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ДОМІШОК СВИНЦЮ І ЗАЛІЗА НА ВЛАСТИВОСТІ РТУТНИХ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ НАДПРОВІДНИКІВ, СИНТЕЗОВАНИХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

М. Васюк, А. Васьків, Р. Грицьків, Ю. Кулик, М. Матвіїв, Б. Садовий

*Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. Драгоманова, № 50, 79005, Львів, Україна  
bayraknemosauron@gmail.com*

Виконано синтез легованих свинцем і залізом керамік  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  з використанням прекурсора з підвищеною гомогенністю і хімічною активністю, який отримано золь-гель методом. Прекурсор та ВТНП матеріал досліджували методом електронної мікроскопії. Вивчено вплив термовідпалу на електричні властивості керамік, проаналізовано мікроструктуру отриманого матеріалу. На підставі вимірювань температурних залежностей електроопору керамік  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  визначено температуру надпровідного переходу та його форму. Під час легування залізом  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  спостережено зниження  $T_c$  і підвищення сили пінінгу.

*Ключові слова:* високотемпературні надпровідники, золь-гель метод, легування, критичний струм, пінінг.

Ртутновмісні високотемпературні надпровідникові матеріали (Hg-ВТНП) мають високі критичні параметри: температуру переходу в надпровідний стан ( $T_c$ ), критичну густину струму ( $J_c$ ) тощо. Ці матеріали утворюють гомологічний ряд з загальною формулою  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ . Проте одним з їхніх недоліків є швидка деградація та втрата надпровідних властивостей. Особливо цікава для дослідження сполука  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  (Hg-1223), яка має найвищу критичну температуру надпровідного переходу 134 К.

Ми дослідили вплив одночасного легування домішками заліза та свинцю на стабільнісні та критичні параметри матеріалу Hg-1223. Вибір заліза як домішки був зумовлений тим, що домішка заліза приводить до утворення додаткових центрів пінінгу [1], а легування свинцем на рівні 15–20 % підвищує стабільність матеріалу [2]. Синтез Hg-1223 проводили за прекурсорною технологією. Легування матеріалу виконували на стадії синтезу прекурсора, який синтезували золь-гель методом [3]. Це дає змогу отримати високогіомогенні розподіли як основних, так і легувальних компонент.

Досліджено вплив температурних умов синтезу на фазовий склад та розмір гранул матеріалу прекурсору. Для цього проведено низку синтезів за різних

температур – 645 , 700 , 750 , 800 , 850 , 910 °С. Відсотковий вміст домішок становив, відповідно, Pb – 20 %, Fe – 1,15 %, час синтезу– 60 год для всіх синтезованих зразків. Фазовий склад визначали на підставі даних рентгеноструктурного аналізу, виконаного на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4-07 (рис. 1).

Таблиця 1

Фазовий склад прекурсорів, синтезованих за різних температур

| Температура синтезу, °С | 645                                                                         | 700                                                                                               | 750                                                                                               | 800                                                                                                              | 850                                                                                                       | 910                                                    |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Фазовий склад матеріалу | BaCO <sub>3</sub><br>CuO<br>Ca <sub>5</sub> Cu <sub>6</sub> O <sub>12</sub> | BaCO <sub>3</sub><br>BaCuO <sub>2</sub><br>CuO<br>Ca <sub>5</sub> Cu <sub>6</sub> O <sub>12</sub> | BaCO <sub>3</sub><br>BaCuO <sub>2</sub><br>CuO<br>Ca <sub>5</sub> Cu <sub>6</sub> O <sub>12</sub> | BaCuO <sub>2</sub><br>CuO<br>Ca <sub>2</sub> CuO <sub>3</sub><br>Ca <sub>5</sub> Cu <sub>6</sub> O <sub>12</sub> | BaCuO <sub>2</sub><br>Ca <sub>2</sub> CuO <sub>3</sub><br>Ca <sub>5</sub> Cu <sub>6</sub> O <sub>12</sub> | BaCuO <sub>2</sub><br>Ca <sub>2</sub> CuO <sub>3</sub> |

Аналіз фазового складу отриманих прекурсорів засвідчує, що матеріал, синтезований у температурному інтервалі 645–750 °С, поряд з фазами BaCuO<sub>2</sub>, Ca<sub>5</sub>Cu<sub>6</sub>O<sub>12</sub> містить BaCO<sub>3</sub> та CuO. Це означає, що реакція синтезу BaCuO<sub>2</sub> не завершена. З підвищенням температури до 800–850 °С фази BaCO<sub>3</sub> нема, тобто процес розпаду цієї фази завершений. За температури синтезу понад 900 °С в прекурсорі наявні лише дві фази: BaCuO<sub>2</sub> та Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> (табл. 1). Тому для синтезу Hg-ВТНП використовували прекурсори, синтезовані за 910 °С.

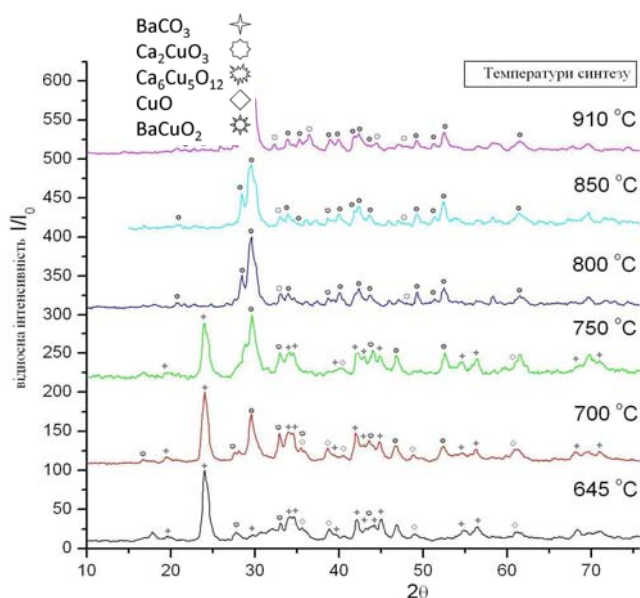


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми матеріалів прекурсора, синтезованого за різних температур

Для визначення впливу домішки заліза на гомогенність прекурсора ми провели низку синтезів прекурсора з вмістом Pb 20 % та з різним вмістом Fe – 0, 0,15, 0,70, 1,15, 2,10, 5,0 %. Досліджено мікроструктуру поверхні електронним мікроскопом-мікроаналізатором РЕММА 102-02 (рис.2, 3).

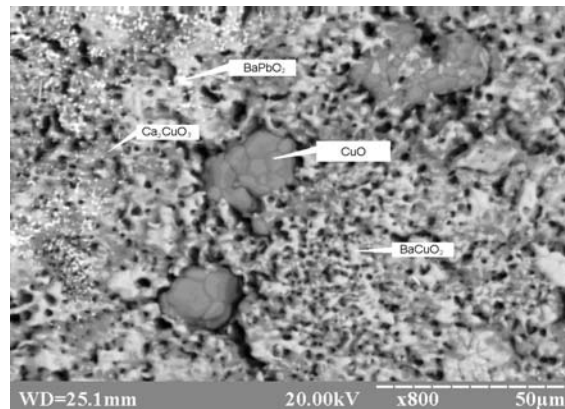


Рис. 2. Фотографія мікроструктури прекурсора, легованого лише свинцем 20 %

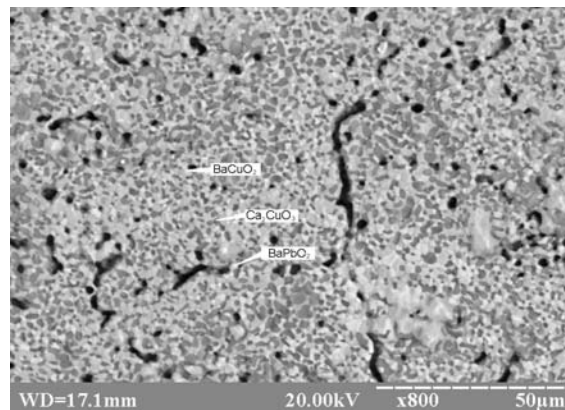


Рис. 3. Фотографія мікроструктури прекурсора, легованого Pb 20 % та Fe 5 %

Розраховано рівень гомогенності розподілу домішки плумбанату барію в отриманих прекурсорах. Оскільки домішка свинцю впливає на стабільність матеріалу [2], то чим ліпша гомогенність її розподілу, тим вища стабільність.

Для визначення рівня гомогенності розподілу плумбанату барію в матеріалі прекурсора за різного вмісту заліза (0, 0,15, 0,70, 1,15, 2,10, 5,0 %) проведено цифровий аналіз зображень мікроструктури поверхні зразків шляхом векторизації зображення з наступним розпізнаванням кластерних структур та розрахунком їхніх геометричних характеристик [4] (рис.4).

Як бачимо з графіка рис. 5, середньоквадратичне відхилення у випадку легування залізом (крива 1) є значно меншим, ніж для випадку без заліза (крива 2).

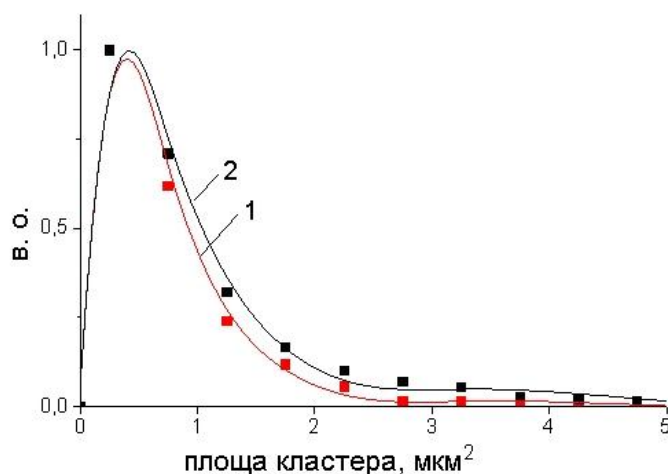


Рис. 4. Розподіл кластерів за площею:

1 – прекурсор легований Pb 20 % та Fe 5 %; 2 – прекурсор легований Pb 20 % та Fe 0 %

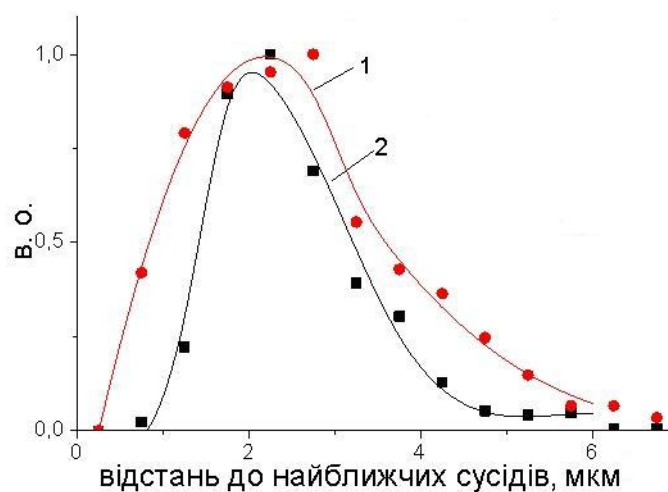
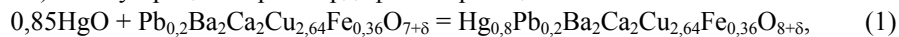


Рис. 5. Відстань до найближчих сусідів:

1 – прекурсор легований Pb 20 % та Fe 5 %; 2 – прекурсор легований Pb 20 % та Fe 0 %

Це свідчить про те, що гомогенність розподілу досліджуваної фази (плюмбанату барію) є вищою в разі введення домішки заліза і зростає зі збільшенням відсоткового вмісту заліза.

З отриманих матеріалів прекурсора синтезовано відповідно (HgPb)-1223 чи (HgPbFe)-1223 у процесі паро-твердофазних реакцій.



Матеріал прекурсора перетирали разом із  $\text{HgO}$  до утворення практично гомогенної суміші. Таблетки пресували за тиску 75 МПа. Синтез проводили ампульним методом за температури 860 °С протягом 30 год, після чого охолоджували зі швидкістю 10 °С/год до 360 °С з подальшим відпалом за цієї ж температури впродовж 70 год.

Аналіз мікроструктури отриманих зразків засвідчує наявність кристалітів надпровідної фази у формі пластинок з характерними розмірами 40–60 мкм (рис. 6). Пластинки розташовані без певної орієнтації. Надпровідна фаза на рисунку зображена сірим кольором. З отриманих результатів дослідження мікроструктури видно, що синтезований з використанням золь-гель методу матеріал  $(\text{HgPbFe})\text{-}1223$  є щільним.

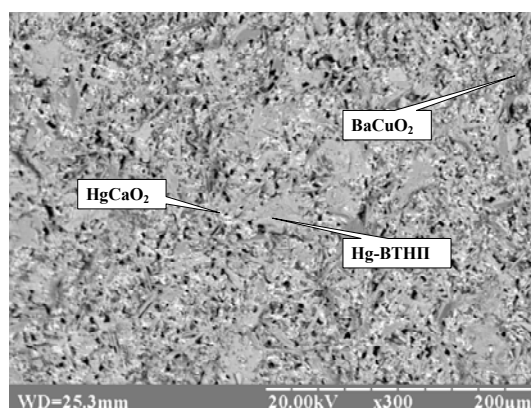


Рис. 6. Мікроструктура матеріалу  $\text{Hg}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.64}\text{Fe}_{0.36}\text{O}_{8+\delta}$ , що синтезований з використанням прекурсора, виготовленого за золь-гель технологією

Крім фази  $\text{Hg-ВТНП}$ , спостережено сторонні фази  $\text{HgCaO}_2$  і  $\text{BaCuO}_2$ . Формування  $\text{HgCaO}_2$  відбувається завдяки взаємодії  $\text{HgO}$  і вільних оксидів елементів другої групи вже за температури 500 °С, тоді як ще не утворюється  $\text{Hg-ВТНП}$ .

Поряд з мікроструктурою матеріалу, досліджували резистивні властивості, на підставі даних яких можна робити висновки про такий параметр, як густина критичного струму, яка пов'язана з силою пінінгу.

На рис. 7 показано температурні залежності приведенного питомого електроопору керамік  $\text{Hg}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.64}\text{Fe}_{0.36}\text{O}_{8+\delta}$  та  $\text{Hg}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  після синтезу та температурних обробок (ТО) у протічних атмосферах кисню та аргону (табл. 2). В околі надпровідного переходу простежено двоступінчасту залежність від температури, яка характерна для  $\text{ВТНП}$  керамік з розвинутим міжгранульним середовищем, тобто відображений вплив слабких зв'язків джозефсонівського типу.

Якщо нема  $\text{Fe}$ , то спостерігають широку за температурою флуктуаційну область, і температура  $\text{НП}$  переходу для  $\text{Hg}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  (визначена за значеннями похідних  $dp/dT$ ) становить  $\sim 129$  К (див.рис. 7). За подальшого відпалу

в кисні  $T_c$  знижується і підвищується в атмосфері аргону до відтворення значення  $\sim 129$  К (див.табл. 2).

Таблиця 2  
Параметри HgPb-1223 та Hg(PbFe)-1223 залежно від умов термовідпалу

| Умови термовідпалу |           |       | Характеристики HgPb-1223 |                                                    | Характеристики Hg(PbFe)-1223 |                                                    |
|--------------------|-----------|-------|--------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------|
| Атмосфера          | Час, год. | T, °C | $T_c$ , К                | $\Delta\rho/H \cdot 10^{-2}$ , Ом·см/Тл, T = 100 К | $T_c$ , К                    | $\Delta\rho/H \cdot 10^{-2}$ , Ом·см/Тл, T = 100 К |
| після синтезу      |           |       |                          |                                                    | 118                          | 4,1                                                |
| O <sub>2</sub>     | 20        | 350   | 129                      | 10,7                                               | 113                          | 1,8                                                |
| O <sub>2</sub>     | 50        | 300   | 115                      | 5,9                                                | 113                          | 2,0                                                |
| Ar                 | 20        | 300   | 120                      | 7,0                                                | 112                          | 2,2                                                |
| Ar                 | 50        | 350   | 129                      | 5,5                                                | 115                          | 1,9                                                |

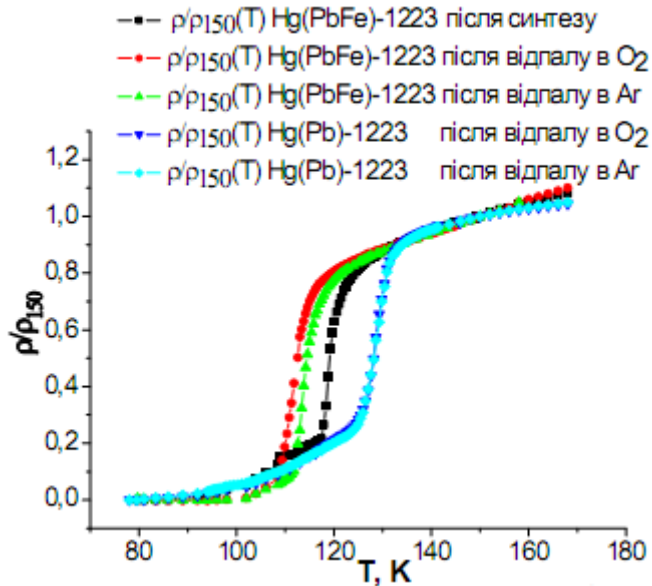


Рис. 7. Температурні залежності електроопору після ТО в магнітному полі  $H=0,4$  Тл

Для кераміки  $\text{Hg}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,64}\text{Fe}_{0,36}\text{O}_{8+\delta}$  різка залежність в околі  $T_c$  змінюється майже лінійним ходом  $\rho(T)$  вище температури надпровідного переходу (див.рис. 7). Температура НП переходу становить  $\sim 118$  К для синтезованого зразка, знижується до  $\sim 113$  К при ТО в кисневій атмосфері та підвищується в атмосфері аргону до  $\sim 115$  К (див.табл. 2).

Зниження температури надпровідного переходу  $\text{Hg}(\text{PbFe})\text{-1223}$  порівняно з аналогічним недопінгованим  $\text{Fe}$   $\text{Hg}$ -ВТНП можна пояснити висловленим припущенням про локальне зменшення кількості надпровідних електронів унаслідок заміщення йонів міді магнітними йонами  $\text{Fe}^{2+}$  [1]. Отримана поведінка залежностей  $\rho(T)$  свідчить про перелегований за киснем стан зразка після синтезу та рух у напрямі оптимуму з термообробками в аргоні. Деяке зниження  $T_c$  після кисневої обробки може бути пов'язане з дифузійними процесами перерозподілу кисню. Відпал приводить до поліпшення міжгранульного середовища, про це свідчить чутливість до магнітного поля  $\Delta\rho/H$ , (див. табл. 2).

Наявність надпровідної ділянки на  $\rho(T)$  для  $\text{Hg}(\text{PbFe})\text{-1223}$ , на відміну від аналогічної ділянки на  $\rho(T)$  для недопінгового зразка, свідчить про зростання критичного струму в разі допінгування  $\text{Fe}$ .

Отже, введення 5 %  $\text{Fe}$  в  $\text{HgPb}\text{-1223}$  приводить до зниження температури надпровідного переходу, зменшення чутливості матеріалу до зовнішніх впливів, сприяє поліпшенню міжгранульного середовища та збільшенню критичного струму.

1. *Anant Narlikar*. Studies of High Temperature Superconductors: Hg-Based High  $T_c$  Superconductors. Nova Publishers. New York. 1997. 287 p.
2. *Sastry P.V., Amm K.M. et al.* Synthesis and processing of  $(\text{Hg,Pb})\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  superconductors // 1998. Vol. 297. P. 223-231.
3. *Бабич О., Бойко Я., Васюк М. та ін.* Синтез та дослідження ртутновмісних ВТНП, допінгова них свинцем і залізом // Вісн. Львів. ун-ту. Сер.фіз. 2009. Вип. 44. С. 254-259.
4. *I.M. Bolesta, R.I. Hrytskiv, Yu.R. Datsiuk, B.M. Pavlishenko.* "Metallic clusters in  $\text{CdI}_2$  crystals: electron microscopy study and computer-based analysis of their numerical characteristics" // Ukrainian Journal of Physics. 2008. Vol. 53. P. 250.

#### RESEARCH OF LEAD AND IRON ADMIXTURES INFLUENCE ON THE PARAMETERS OF HG-BASED HTSC OF SOL-GEL METHOD SYNTHESIS

**R. Hrytskiv, Yu. Kulyk, M. Matvijiv, B. Sadovyi, M. Vasyuk, A. Vas'kiv**

*Ivan Franko National University of L'viv,  
Dragomanova Str. 50, UA-79005 Lviv, Ukraine  
bayraknemosauron@gmail.com*

Synthesis of  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  ceramic from the view of point to better chemical homogeneity and higher reactivity of the precursor powder was provided lead and iron doped  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  were prepared employing Hg-free precursor

$Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$  obtained by the sol-gel method. Precursor and superconductor were examined using electron microscopy method. The thermal annealing on electric properties of ceramics were studied, microstructure analysis received ceramics were studied. By the temperature dependence electric resistivity of ceramics the form and critical temperatures were presented. The Fe doped samples of  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$  shows  $T_c$  decreasing but leads to power pinning enhancing.

*Key words:* high temperature superconductivity, sol-gel method, doping, critical current density, pinning.

### ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ СВИНЦА И ЖЕЛЕЗА НА СВОЙСТВА РТУТНЫХ ВЫСОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Н. Васюк, А. Васьків, Р. Грицьків, Ю. Кулик, М. Матвинів, Б. Садовой

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко  
ул. Драгоманова, № 50, 79005, Львов, Украина  
bayraknemosauron@gmail.com*

Проведено синтез легированных свинцом и железом керамик  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$  с использованием прекурсора улучшенной гомогенности и химической активности, полученного золь-гель методом. Прекурсор и ВТСП материал исследовали методом электронной микроскопии. Изучено влияние термоотжига на электрические свойства керамик, проанализировано микроструктуру полученного материала. На основании измерений температурных зависимостей электросопротивления  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$  определено температуру сверхпроводящего перехода и его форму. При легировании  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$  железом наблюдается снижение  $T_c$  и увеличение силы пининга.

Стаття надійшла до редколегії 14.04.2010

Прийнята до друку 25.05.2010