Виводи. Таким чином, при дотриманні співвідношення (2) між діаметром дроту й кроком ячейці поверхня плетеного електроду може бути розвинена в 3 рази, а при дотриманні співвідношення (3) – в 4,5 рази відносно до площі поверхні плоского електроду. Електрод може бути використований як електропровідна підложка, що має практично рівнодоступну розвинену поверхню для електрохімічного нанесення шарів каталітично активних металів, сплавів або їх оксидів, для виготовлення функціональних матеріалів.

Робота виконувалась при підтримці МОН України.

Список літератури: 1. Гибкие автоматические гальванические линии: [Справочник] / п*од общ. ред. В.Л. Зубченко*. – М.: Машиностроение, 1989. – 672 с. **2.** *Горбачов А.К.* Технічна електрохімія. Ч. І. Електрохімічні виробництва хімічних продуктів. / Підручник; з*а ред. д-ра техн. наук, проф. Б. І. Байрачного*. – Х.: ВАТ «Видавництво «Прапор», 2002. – 254 с.

Надійшла в редколегію 15.10.07

УДК 544.013

Г.Н. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, ***А.Ю. РОЖЕНКО***, студент,
А.О. НАГОРНЫЙ, канд. техн. наук, ***В.В. ЛЕДЕНЁВ***, канд. техн. наук,
НТУ «ХПИ»

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Y – Ba – Cu – O

В статті приведені результати дослідження основних властивостей композиційних матеріалів на основі системи Y–Ba–Cu–O. Встановлено, що продукти синтезу володіють високотемпературною зверхпровідністю.

In the article the results of the main properties research for the composite materials on the basis of the Y–Ba–Cu–O system are shown. It has been found that the synthesis products have high temperature superconductivity.

Система Y–Ba–Cu–O представляет важный интерес для синтеза новых полифункциональных материалов с заданным комплексом свойств.

В системе Y–Ba–Cu–O установлено существование следующих тройных фаз [1] (цифровое обозначение указывает на отношение катионов в формуле

соединения и содержание кислорода, показанное нижним индексом): 2 : 1 : 15; 1 : 3 : 2_x; 1 : 4 : 2_x; 1 : 5: ; 1 : 4 : 3_x; 1 : 5 : 3_x; 1 : 6 : 3_x; 3 : 8 : 5_x; 2 : 5 : 3_x; 1 :4 : 6_x; 1 : 8 : 4; 2 : 6 : 9; 1 : 2 : 2_x; и серии соединений, которые обладают свойством высокотемпературной сверхпроводимости: 1 : 2 : 3_{7-x}; 2 : 4 : 7_{15}; 1 : 2 : 4_8; 1 : 2 : 5; 1 : 2 : 6_X.

Изучение структуры сверхпроводников в системе Y – Ba – Cu – O разными авторами [2] показало, что ответственной за сверхпроводящее свойство является ромбическая фаза, кристаллическая структура которой родственная слоистому перовскиту. Тогда как соединения на основе лантана, висмута и талия содержат плоскости атомов меди и кислорода, в соединениях на основе иттрия имеются как плоскости, так и цепочки Cu – O (рис. 1.). Считается, что плоскости играют определяющую роль в сверхпроводимости, тогда как цепочки служат "резервуарами" электронов. Эти "резервуары" могут быть заполненными или пустыми в зависимости от содержания кислорода и легирующих примесей. Кислородные вакансии находятся преимущественно в пределах одной цепочки, так что в

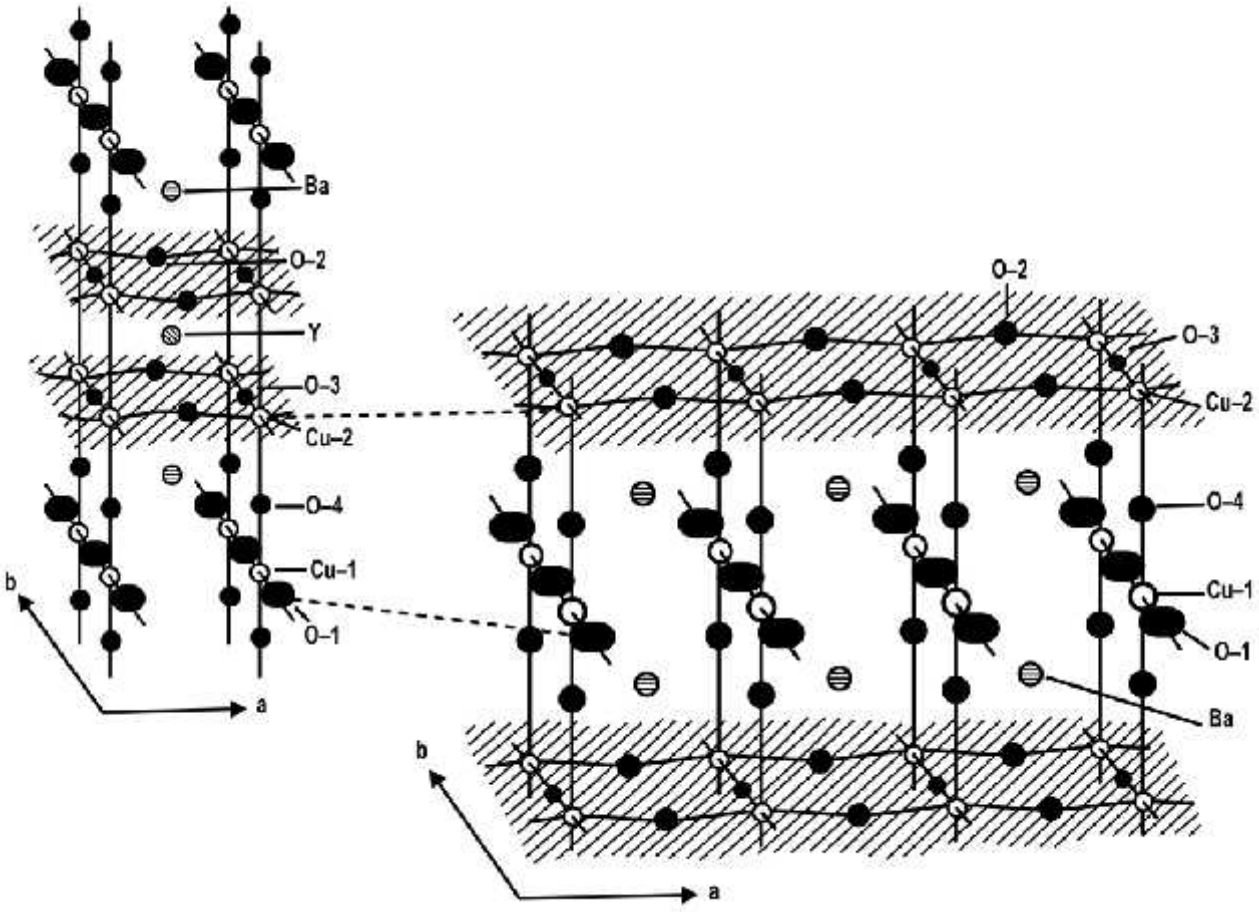

Рис. 1. Структура $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при $0< \delta <1$ существуют благоустроенные массивы цепочек, которые имеют недостаток кислорода. Когда $\delta = 1$ цепочки отсутствуют.

Рассмотрим координацию меди в керамическом оксидном сверхпроводнике $YBa_2Cu_3O_7$ (YBCO). Очевидно, что есть два типа атомов меди: которые координированы 4 кислородными атомами, что типично для двухвалентной меди Cu^{2+} и те, которые имеют пятый атом кислорода. Этот материал имеет нулевое электрическое сопротивление, легко синтезируется и подвергается обработке.

Если мы будем нагревать этот сверхпроводник в отсутствии кислорода, то он потеряет один из атомов кислорода и станет изолятором $YBa_2Cu_3O_6$ со структурой, весьма похожей на исходную. Кислород будет утрачен только с одного частного места; цепочек квадратов CuO_4. Медь в этих квадратах останется только с двумя атомами кислорода, что типично для одновалентной меди Cu^+. Но не только цепочки CuO_4 ответственны за сверхпроводимость в YBCO. Нейтронная дифракция от оксидных сверхпроводников показывает, что окисление этих слоев резервуаров заряда приводит к формальному окислению плоскостей пирамид оксида меди (Cu^{2+} в Cu^{3+}) из-за "передачи заряда". Это эмпирическое понимание химии твердого тела в YBCO, которое выходит из часто цитированных работ Института Лауэ-Ланжевена в Гренобле, прямо привело к открытию многих других подобных сверхпроводящих материалов.

Эти сверхпроводящие структуры могут быть сложными, но фактически мы можем легко понять, как они связаны. Формула $YBa_2Cu_3O_7$ может быть рассмотрена, как $(YBa_2)Cu_3O_9$ или 3 ячейки перовскита с удаленными 2-мя кислородными атомами.

Во-первых, практически все они являются сложными слоистыми медьсодержащими оксидами, структура которых включает кислород-дефицитные перовскитные блоки. В данное время ответственным за сверхпроводимость в купратах считают именно медь-кислородный слой CuO_2, в котором атомы меди образовывают квадратную сетку и располагаются в ее узлах, тогда как атомы кислорода находятся на линиях, которые соединяют эти узлы. Электроны атомов меди (3dx 2-y2) и кислорода (2px,y), создавая связи в таком слое, делокализованы, т.е. не принадлежат какому-нибудь из атомов слоя. Поэтому соединения, которые содержат в своих структурах слои (CuO_2), могут иметь металлический тип проводимости. Сверхпроводимость при температурах ниже критической возникает при "допировании" слоев CuO_2 оптимальным количеством носителей заряда, которое происходит при упорядочи-

вании кислородных атомов и вакансий после достижения ВТСП–фазой определенной кислородной стехиометрии, при гетеровалентном легировании, при приложении внешнего давления и т.д.

Экспериментально установлено, что для возникновения сверхпроводимости необходимо, чтобы формальная степень окисления меди в этих слоях с обобщенными электронами немного отличалась от +2 и находилась в диапазоне от +2,05 до +2,25 (дырчатые сверхпроводники – $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, Bi-, Tl-семейства) или от +1,8 до +1,9 (электронные сверхпроводники - семейство фаз типа Nd_2CuO_4). Другим важным параметром, который определяет сверхпроводящие свойства, является длина связи между атомами меди и кислорода в слое, которая должна находиться в интервале 0,190 – 0,197 нм при расстоянии между ближайшими атомами меди – 0,380 – 0,394 нм. Атомы меди могут быть также связаны с атомами кислорода, расположенными в соседних слоях, тем не менее, эти связи должны быть существенным образом дольше и превышать 0,220 нм. Другими словами, в структурах сверхпроводящих купратов реализуются неравноценные химические связи: сильные связи в плоскости слоя CuO_2 и значительно слабее – перпендикулярно этим слоям. Как следствие, эти структуры являются слоистыми, тогда как каркасные сложные оксиды меди – перовскиты с химическими связями, равноценными в трех направлениях, сверхпроводниками не является.

Поскольку кристаллическая структура не может состоять только из одноименно заряженных фрагментов (слои CuO_2), для выполнения условия электронейтральности необходимое существование других, компенсирующих заряд слоев, или присутствие между "сверхпроводящими плоскостями" CuO_2 диэлектрических прослоек. Наличие в этих прослойках ионов (например, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}), которые легко поляризуются, может быть использовано 2 "дырками", которые находятся в слое CuO_2, для образования куперовской пары при переходе в сверхпроводящее состояние. Так, в большинстве известных сверхпроводников чередуются пласты CuO_2 и пласты BaO, SrO, TlO^+, BiO^+, Ca^{2+} , Y^{3+} и др. Если в структуре изменяется число слоев CuO_2 , то образовываются гомологические ряды соединений, которые имеют родственное строение. В последнем случае полученные слоистые кристаллические структуры будут стойкие, если каждый слой в них геометрически соответствует выше – и нижележащим слоям.

Таким образом, можно считать установленным, что сверхпроводящая фаза стехиометрии 1 : 2 : 3 относится к ромбической сингонии и подобна

слоистой структуре перовскита. Параметры элементарной ячейки зависят от содержания кислорода, а образование того или другого типа структуры спеченного материала определяется, главным образом, режимом обжига. Установлено, что образцы, спеченные в атмосфере кислорода имеют температуру сверхпроводящего перехода немного выше, чем аналогичные образцы, но спеченные в атмосфере воздуха.

Несомненно, интереснейшим физическим свойством ВТСП–купратных материалов является отсутствие сопротивления электрическому току в нулевом и ненулевом магнитном полях. В системе Y – Ba – Cu – O выделена серия сверхпроводящих фаз, которые можно отнести к семейству с общей формулой $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$ (где n = 0, 1, 2, 4, 6, ...), Так, установлено, что соединения этого семейства показывают следующие значения температуры перехода в сверхпроводящее состояние (табл. 1) [1].

Таблица 1

Значение температуры перехода в сверхпроводящее состояние

n = 0	(O-1) $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (O-2) $YBa_2Cu_3O_{\sim 6,5}$	$T_c \approx 92$ K $T_c \approx 6,5$ K
n = 1	$Y_2Ba_4Cu_7O_{\sim 14,3}$ $Y_2Ba_4Cu_7O_{\sim 15}$	$T_c \approx 40$ K $T_c \approx 68$ K
n = 2	$YBa_2Cu_4O_8$	$T_c \approx 80$ K
n = 4	$YBa_2Cu_5O_9$	–
n = 6	$YBa_2Cu_6O_{10}$	$T_c \approx 55$ K

Кроме того, замещением Y на Ca в соединении $Y_{0,9}Ca_{0,1}Ba_2Cu_4O_8$, Cu на A1 в соединении $YBa_2Cu_{2,7}A1_{0,3}O_{7,07}$ и Ba на La в соединении $Ba_{1,95}La_{0,05}Cu_3O_{6,96\pm 0,03}$ удалось повысить T_c до 90 K, 98 K и ~115 K соответственно.

Для синтеза композиционных материалов, обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью использовались следующие сырьевые материалы:

- углекислый барий технический (ГОСТ 2149 – 75);
- CuO (марка ч.д.а.) (ГОСТ 16.539-79);
- Y_2O_3 (марка ІТО-ЛЮМ) (ОСТ 48 – 208 – 81);

Химический состав сырьевых материалов приведен в табл. 2.

Предварительное измельчение указанных материалов проводилось в агатовой ступке до полного прохождения через сито 20000 отв./см^2, что отве-

чало размеру частиц порядка 40 мкм и ниже. Исходные компоненты взвешивались на электронных весах типа AVIV S/ 3-3 с точностью до 0,0001г, смеси, взятые в определенных стехиометрических соотношениях гомогенизировались путем многократного пропускания через сито 20000 отв./см^2. Из приготовленного таким способом исходного порошка методом холодного прессования формировались таблетки d = 9 мм под давлением 0,15 ГПа. Твердофазный синтез приготовленных материалов проводился в камерной лабораторной электрической печи сопротивления типа СНОЛ-1.6.2.5.1/11-ИЗ на подсыпке из корунда.

Таблица 2

Химический состав сырьевых материалов

Наименование материала	Содержание веществ, масс. %					
	BaO	SiO_2	R_2O	CuO	Y_2O_3	п.п.п.
Углекислый барий технический $BaCO_3$	77,1	0,02	0,40	—	—	22,48
Оксид меди CuO	—	—	—	99,8	—	0,2
Оксид иттрия Y_2O_3	—	—	—	—	99,8	0,2

Обжиг проводился в две стадии, с изотермической выдержкой при температурах 620 – 950 ºС на протяжении 19 – 36 ч. После промежуточного обжига материал измельчался до полного прохождения через сито 20000 отв./см^2 с последующим таблетированием (давление прессования 0,15 – 0,45 ГПа). Охлаждение образцов проводилось в печи со скоростью 78 °/ч.

После синтеза были получены механически крепкие образцы – шайбы d = 9 мм, толщиной 1 – 3 мм.

При проведении исследований была использована методика измерений электрофизических параметров ВТСП материалов в диапазоне температур T = 4,2 – 300 К и в магнитных полях до 15 кОе.

Измерение электрического сопротивления (электропроводности) изменения сопротивления образцов в поперечном, по отношению к току, (поперечное магнитосопротивление) и в продольном магнитном поле (продольное магнитосопротивление) были выполнены при постоянном токе и в постоянном магнитном поле. Низкотемпературные измерения проводились в металлическом гелиевом криостате.

Измерение магнитных свойств образцов (магнитного момента) в окрестностях СП переходов образцов и при более низких Т производились по ком-

пенсационной методике при помощи двух идентичных температуронезависящих датчиков Холла.

За критическую температуру T_C сверхпроводящего перехода принималась температура, при которой сопротивление образцов уменьшалось в 10 раз по сравнению с величиной, соответствующей началу резкого уменьшения сопротивления.

Все электрофизические измерения были выполнены в основном на шайбах по методу Ван-дер-Пау [3]. В отдельных случаях из шайб изготавливались прямоугольные параллелепипеды с двумя токовыми и двумя потенциальными контактами.

Контакты из индия вмазывались в высверленные отверстия диаметром 0,5 мм. Основные характеристические параметры исследованных образцов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Основные характеристические параметры исследованных образцов

Исследуемые образцы	Температура обжига, ℃		Время выдержки, час	T_C, K	Давление прессования, МПа	Сопротивление R (300 K), Ом	Критический ток I (78 K) А/см^2
	1	2					
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	900	950	12	92	0,15	$4,5 \cdot 10^{-2}$	98
$YBa_{0,5}Sr_{1,5}Cu_3O_y$	900	950	12	91,5	0,15	$2,7 \cdot 10^{-2}$	110

Образцы с ярко выраженной полупроводниковой зависимостью сопротивления от температуры в диапазоне 300 – 78 K из дальнейших исследований исключались и подвергались дополнительному кислородному отжигу. Информация о возможном диамагнетизме образцов при T = 80 K получалась проверкой эффекта левитации («гроб Магомета» над самарий-кобальтовым кольцеобразным постоянным магнитом у предварительно охлажденных в жидком азоте образцов). За критический принимался ток на вольтамперной характеристике при падении на потенциальных контактах напряжения 1 мкВ.

Исследование фазового состава продуктов обжига сырьевых смесей осуществлялось с привлечением метода физико-химического анализа – рентгенофазового (Дрон-3М). Рентгенофазовым методом анализа было подтверждено наличие в образцах соединения $YBa_2Cu_3O_7$. Результаты рентгенографического анализа приведены на рис. 2.

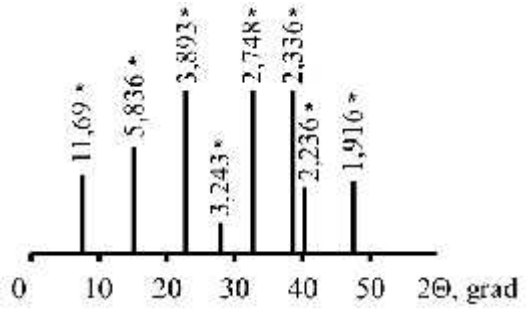

Рис. 2. Рентгенограмма $YBa_2Cu_3O_7$

Таким образом проведенные испытания показали, что оптимальным по концентрации является соединение $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Установлено, что полученное соединение имеет критическую температуру 92 К и критический ток 98 А/см^2. Установлено, что ответственной за сверхпроводимые свойства является орторомбическая фаза, параметры элементарной ячейки которой зависят от содержания кислорода. Для возникновения сверхпроводимости важна роль линейных цепочек атомов – О – Си – О – в структуре керамики.

Установлено, что важная роль при создании сверхпроводников принадлежит режиму твердофазного синтеза: на завершающей стадии процесса обжига необходима атмосфера кислорода. Для достижения высокой плотности материала необходимо использовать мелкодисперсные гранулометрически однородные исходные порошки.

На основе литературных источников установлено, что эта система имеет большое значение для производства изделий для магнитного транспорта на магнитных подушках, силовых генераторов, линий передач энергии без потерь и больших диагностических медицинских устройств, в электронике для изготовления логических элементов, для элементов ИК-приемников повышенной чувствительности и т.д.

Список литературы: **1**. *Галахов Ф.Я.* Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов / Справочник – Вып. 6. Системы керамических высокотемпературных сверхпроводников – СПб.: Наука, 1997. – 336 с. **2.** *Веркин Б.И., Дмитриев В.М., Дикин Д.А. и др.* Структура и анизотропия электросопротивления бездвойниковых монокристаллов высокотемпературных сверхпроводников // Физика низких температур. – 1988. – т. 14, № 2. – С. 218 – 221. **3.** *Кучис Е.В.* Методы исследования эффекта Холла – М.:Наука, 1974 – 328 с. **4.** *Терехова В.Ф., Савицкий Е.М.* Иттрий. – М.: Наука, 1967. – 158 с. **5.** Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников / *Под ред. Д.М. Гинзберга*. – М.: Мир, 1990. – 543 с. **6.** *Грабой И.Э., Кауль А.Р., Метлин Ю.Г.* Итоги науки и техники. – М.: ВИНИТИ, 1988 – т. 6. – 142 с.

Поступила в редколлегию 22.10.07