

УДК 546.643.87.431.42.56  
PACS number(s): 74.72.Jt; 74.72.Na

## СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ РТУТЬВМІСНИХ ВТНП ІЗ ВПРОВАДЖЕННЯМ КАДМІЮ

**Р. Луців, О. Бабич, Я. Бойко, М. Васюк,  
І. Габрієль, М. Матвіїв**

*Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна  
e-mail: krem@wups.lviv.ua*

Проведено синтез, диференційний термогравіметричний аналіз (ДТГА) і дослідження надпровідних властивостей Hg-вмісної ВТНП-кераміки (Hg-1223) легованої кадмієм. Як джерело кадмію використовувався оксид кадмію і  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Зразки складу  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  ((Hg,Cd)-1223) і  $\text{Hg}_{1-x}(\text{Cd}_2\text{Nb}_2)_{0,25x}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  ((Hg,CdNb)-1223) синтезовано двостадійним методом з використанням прекурсорів  $\text{Ba}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ ,  $\text{CaCuO}_2$ ,  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ . Методом диференційного термогравіметричного аналізу (ДТГА) досліджували процес розкладу Hg-ВТНП в аргоні, повітрі і кисні. У (Hg,Cd)-1223 простежують низку ендотермічних реакцій, які за формою характерні для нелегованого Hg-1223, але відбуваються, зазвичай, за вищих температур, однак для (Hg,Cd)-1223 в області 350–450°C простежують потужний ендотермічний процес з втратою маси незалежно від зовнішньої атмосфери. Рентгенофазовий аналіз (Hg,Cd)-1223 під час введення кадмію з оксиду кадмію свідчить про наявність багатофазного матеріалу. Синтез матеріалу (Hg,CdNb)-1223 під час введення кадмію з джерела  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  за подібною технологічною схемою призвів до утворення великої кількості надпровідного матеріалу (Hg,CdNb)-1212 і (Hg,CdNb)-1223. За даними магнітної сприйнятливості стійкішою є (Hg,CdNb)-1212 фаза.

*Ключові слова:* синтез, надпровідність, термогравіметрія.

Високотемпературним надпровідникам (ВТНП) ртутного гомологічного ряду властиві високі критичні параметри (температура переходу в надпровідний стан, критичний струм тощо), що зумовлює значний інтерес для їх практичного застосування, яке гальмується недостатньою стабільністю цих матеріалів. Особливість будови ртутної площини з дефектною кисневою позицією є чутливою до заміщень  $\text{Hg}^{2+}$  на катіони інших металів, які формують змішаний шар  $\text{Hg}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_y$ . У певних випадках ( для іонів Me-Tl, Bi, Pb, Re) простежують стабілізацію характеристик матеріалу і змінюють електронний спектр в околі рівня Фермі, що визначає властивості Hg-ВТНП [1, 2].

По аналогії до надпровідників Bi-Sr-Ca-Cu-O і Tl-Sr-Ca-Cu-O ефективно для стабілізації фази Hg-ВТНП був використаний оксид свинцю [1]. Застосування

ReO<sub>2</sub> як легатури зумовлено ті самі результати [2]. Однак обчислення, які ґрунтувалися на узагальненій оболонковій моделі твердого тіла свідчать, що більш енергетично вигідно є заміна ртуті на кадмій порівняно з вакансіями ртуті або їх заміщеннями атомами свинцю чи ренію [3].

У статті проведено синтез, термогравіметричні дослідження і дослідження надпровідних властивостей Hg-1223, легованого кадмієм. Як джерело кадмію використовували оксид кадмію і Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Зразки складу Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub> і Hg<sub>1-x</sub>(Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>)<sub>0,25x</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub> було синтезовано двостадійним методом з використанням прекурсорів Ba<sub>2</sub>CuO<sub>3+δ</sub>, CaCuO<sub>2</sub>, Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [4]. Синтез Hg-BТНП відбувався відповідно до рівнянь:

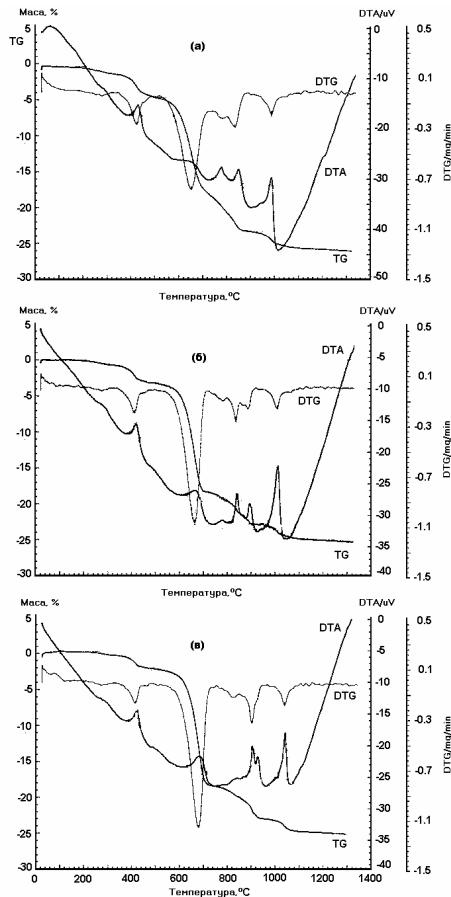
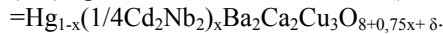
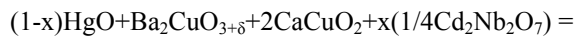
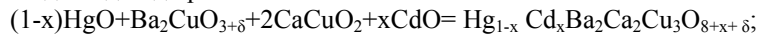
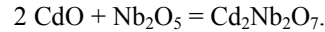
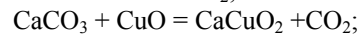
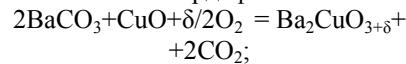


Рис. 1. Термогравіметричні криві нагріву (Hg,Cd)-1223 в потоках: а – аргону, б – повітря, в – кисню

Прекурсори Ba<sub>2</sub>CuO<sub>3+δ</sub>, CaCuO<sub>2</sub>, синтезували з карбонатів барію, кальцію і оксиду міді, а Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> з оксидів кадмію і ніобію в потоці кисню за технологією твердофазного спікання:



З метою вивчення процесів синтезу (Hg,Cd)-1223 і впливу на нього зовнішньої атмосфери методом диференціального термогравіметричного аналізу (ДТГА) досліджували процес розкладу (Hg,Cd)-1223 отриманого під час введення кадмію з простого джерела оксиду кадмію і порівнювали його з таким же процесом для Hg-1223. ДТГА проводили в потоках аргону, повітря і кисню. У (Hg,Cd)-1223 простежується низка ендотермічних реакцій, які за формою характерні для нелегованого Hg-1223 але відбуваються, як правило, за вищих температур. Наприклад, в аргоні для (Hg,Cd)-1223 вище 700°C (рис. 1) простежують три чітко виражених піки при 780; 846; 980°C, а для Hg-1223 спостерігають чотири інтенсивні реакції – 773; 795; 857; 970°C (рис. 2); в атмосфері кисню для (Hg,Cd)-1223 теж наявні три піки при 900; 920; 1040°C і для Hg-1223 – 902; 912; 1027°C для (Hg,Cd)-1223 в атмосфері повітря – 841; 900; 1020°C і для Hg-1223 – 841; 898; 1008°C.

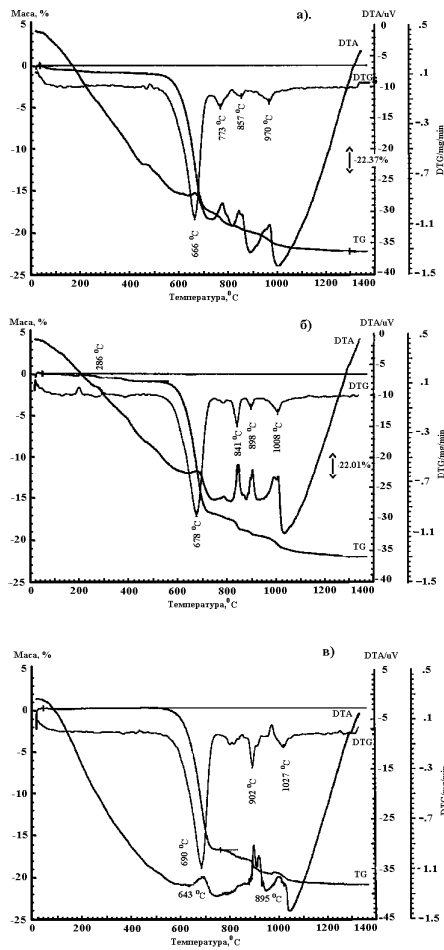


Рис. 2. Термогравіметричні криві нагріву Hg-1223 в потоках: а – аргону, б – повітря, в – кисню

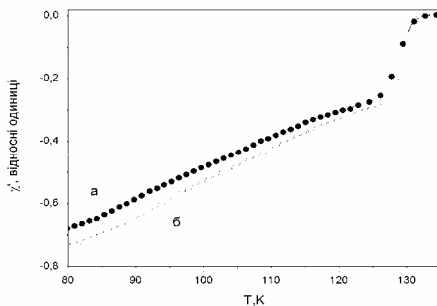


Рис. 3. Магнітна сприйнятливост матеріалу (Hg,CdNb)-1223

З подальшим підвищенням температури простежують плавлення матеріалу в атмосфері кисню при 1050°C, повітря-1027°C аргону-1005°C і відповідно для Hg-1223 це 1043; 1025; 1003°C.

На відміну від Hg-1223 для (Hg,Cd)-1223 в області 350-450°C простежують потужний ендотермічний процес із втратою маси незалежно від зовнішньої атмосфери. Ймовірно, що це пов'язано з каталітично дією оксиду кадмію на розклад не лише оксиду ртуті, а й ртутновмісних оксидів [5].

Рентгенофазовий аналіз (Hg,Cd)-1223 під час введення кадмію з оксиду кадмію свідчить, що такий синтез спричинює утворення багатофазного матеріалу (BaCuO<sub>2</sub>, HgBaO<sub>2</sub>, HgCaO<sub>2</sub>, Hg-1223, Cd<sub>0,3</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>). Однією з причин утворення багатофазного матеріалу може бути каталітична дія оксиду кадмію стосовно розкладу оксиду ртуті [5] за температур, де ще не відбувається реакція утворення Hg-ВТНП, а в парі вже є достатньо ртуті для утворення домішкових фаз HgBaO<sub>2</sub> і HgCaO<sub>2</sub>. Це вказує на необхідність використання більш складного джерела кадмію.

Синтез матеріалу (Hg,CdNb)-1223, у разі введення кадмію з джерела Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> за технологічною схемою такий самий, що і в попередньому випадку, спричинив утворення великої кількості надпровідного матеріалу. Цей матеріал складався з (Hg,CdNb)-1212 і (Hg,CdNb)-1223, співвідношення між якими становило приблизно одиницю.

Температурна залежність магнітної сприйнятливості в області температур 77–300 К для отриманих зразків після синтезу не має особливих відмінностей від чистих Hg-1212 і Hg-1223 (рис. 3, крива а). Відпал в кисневій атмосфері при 300°C зумовив до

покращення міжгранулярних зв'язків як в матеріалі Hg-1212 і Hg-1223 (рис. 3, крива б).

Температурна залежність магнітної сприйнятливості матеріалу після зберігання на повітрі протягом року свідчить про повний розклад (Hg,CdNb)-1223 і збереження в невеликій кількості фази (Hg,CdNb)-1212. Отже, фаза (Hg,CdNb)-1212 більш стабільна, ніж (Hg,CdNb)-1223, а введення кадмієвмісної легатури в Hg – ВТНП стабілізує матеріал.

1. *Sastry P.V., Amm K.M., Knoll D.S., Peterson S.C. et al.* Synthesis and procesing of (Hg,Pb)<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> superconductors // *Physica C.* 1998. Vol. 297. P. 223–231.
2. *Reder M., Krelaus J., Schmidt L., Heinemann K. et al.* Effects of Re-doping on microstructure and superconductivity of HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub> // *Physica. C.* 1998. Vol. 306. P. 289–299.
3. *Луців Р.В., Бойко Я.В.* Міжатомні потенціали й енергії дефектів заміщення в Hg-ВТНП // *Вісник Львів. ун-ту. Сер.фіз.* Львів, 2002. Вип. 35. С.39–42.
4. *Matvijiv M., Tkachuk L., Lazaryuk I., Lutciv R.* Peculiarities of synthesis process of ceramic Hg-containing HTSC // *Visnyk Lviv. Univ. Ser. Khim.* 2000. N 9. P. 187–191.
5. *Русин А.Д., Горбачева М.В., Майорова А.Ф. и др.* Давление ненасыщенного пара HgO // *Вестн. моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 1999. Т. 40. N 1. С. 3–9.

#### SYNTHESIS AND STUDY OF Cd-DOPED Hg – CONTAINING HTSC

**R. Lutciv, O. Babych, Ya. Boiko, M. Vasyuk, I. Gabriel, M. Matvijiv**

*Ivan Franko Lviv National University,  
Dragomanova Str., 50, 79005 L'viv, Ukraine  
e-mail: krem@wups.lviv.ua*

Cd-doped Hg – containing HTSC – ceramics synthesis, thermogravimetric and differential thermal analyser, superconductive properties of materials were provided. The sources of cadmium were cadmium oxide and Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. The samples Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub> and Hg<sub>1-x</sub>(Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>)<sub>0,25x</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub> by two stage methods with using precursors Ba<sub>2</sub>CuO<sub>3+δ</sub>, CaCuO<sub>2</sub>, Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> were proposed. Decomposition process of HTSC ceramics in a thermogravimetric and differential thermal analyser in flowing argon, air and oxygen was performed. The were a few endothermic transformations for (Hg,Cd)-1223 which are slowly higher that levels for Hg–1223 reactions, bat endothermic process with mass losing at 350-450°C for cadmium doping samples were observed. XDR– analysis shows the present of multiphase material at cadmium doping from cadmium oxide. (Hg,CdNb)-1223 synthesis with Cd-doped from Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, at the same technology leads to dominant content of superconductive materials (Hg,CdNb)-1212 i (Hg,CdNb)-1223. According to the results of measuring of ac– magnetic susceptibility the more stabile was (Hg,CdNb)-1212 phase.

*Key words:* synthesis, superconductor, thermogravimetric thermal analyzer.

Стаття надійшла до редколегії 22.11.2006

Прийнята до друку 26.02.2007