

УДК 546.643.87.431.42.56  
PACS number(s): 74.72.Cr

## СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ РТУТЬВМІСНИХ ВТНП, ДОПІНГОВАНИХ СВИНЦЕМ І ЗАЛІЗОМ

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

*Львівський національний університет ім. І.Франка  
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна  
e-mail: gabriel@electronics.wups.lviv.ua*

Синтезовано леговані Pb і Pb + Fe кераміки  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  з використанням прекурсорів з підвищеною гомогенністю і хімічною активністю, який отримано золь-гель методом. Досліджено вплив термовідпалу, проаналізовано структуру та електричні властивості керамік. На основі вимірювань електроопору керамік  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  визначена температура надпровідного переходу та його форма. Після синтезу зразки перебували в перелегованому стані за киснем і переходили до оптимального після відпалу в атмосфері аргону. Під час легування залізом  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  простежується зниження  $T_c$  і покращення пінінгу.

*Ключові слова:* високотемпературна надпровідність, синтез, легування.

Ртутьвмісні високотемпературні надпровідникові матеріали ВТНП утворюють гомологічний ряд із загальною формулою  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ . Серед них найвищою температурою надпровідного переходу ( $T_c$ ) володіє сполука  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  (Hg-1223) – 134 К. Проте є низка проблем, пов'язаних із деградацією та втратою надпровідних властивостей під час контакту з атмосферою, за рахунок високої хімічної активності матеріалу.

Ртутна площина, яка має дефектну кисневу позицію, є чутливою до заміщення  $\text{Hg}^{2+}$  на катіони інших металів. У випадку легування йонами вищої валентності, ніж  $\text{Hg}^{2+}$ , відбувається формування змішаного шару  $\text{Hg}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_y$ , що впливає на стабілізацію параметрів Hg-ВТНП.

Окремі домішки, наприклад Re, Pb, можуть слугувати каталізаторами реакції утворення надпровідної фази, про що дізнаємося з порівняння температурних залежностей рівноважного тиску пари Hg для матеріалів Hg-1223, легованого Hg-1223, та сторонньої фази –  $\text{HgCaO}_2$ , яка є побічним продуктом реакції синтезу Hg-1223 [1]. Рівноважний тиск пари ртуті над HgRe-1223, HgPb-1223 (рис. 1) в околі температури синтезу ВТНП (860°C) є нижчим, ніж над  $\text{HgCaO}_2$ , що не спостерігається для чистого Hg-1223.

З іншого боку, для підвищення критичного струму важливе створення центрів пінінгу, в яких порушено надпровідний параметр порядку. Електричний та магнітний стан дефектів є важливими у пінінгу вихрових ліній магнітного потоку в надпровідних матеріалах. Наприклад, показано ефект підсилення пінінгу у ВТНП матеріалах методом

магніто-модульованого мікрохвильового поглинання унаслідок уведення магнітних іонів  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  та  $\text{Bi}(\text{Pb})\text{-Sr-Ca-Cu-O}$  [2].

У роботі розглянемо легування Hg-ВТНП свинцем та залізом. Йон  $\text{Fe}^{2+}$  є магнітним іоном, його магнітний момент має локально взаємодіяти із потоками магнітного поля та утворювати додатковий магнітний момент [3]. Очікується, що сила пінінгу в матеріалі зростатиме.

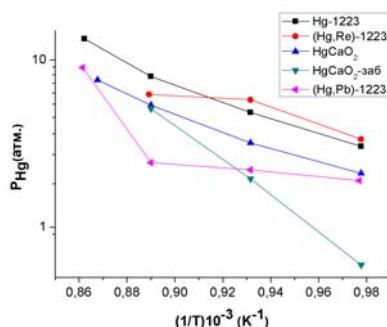
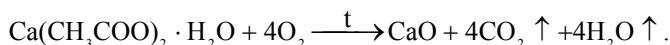


Рис. 1. Температурна залежність рівноважного тиску пари Hg для Hg-1223, (Hg,Re)-1223, (Hg,Pb)-1223, HgCaO<sub>2</sub> після синтезу і HgCaO<sub>2</sub>, забрудненого CO<sub>2</sub>

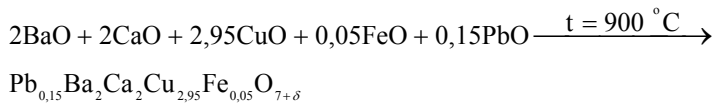
Водночас процес твердофазного синтезу Hg-ВТНП має низку недоліків, зокрема, високу температуру та тривалий час синтезу. З метою пришвидшення реакції твердофазного синтезу використовували активні нанорозмірні прекурсорні, що призводить до зниження енергії активації процесів утворення фази Hg-ВТНП.

Для виготовлення прекурсорів, легуваних Pb (15%) та Pb + Fe (15% + 5%), було використано золь-гель метод синтезу, що застосовують для отримання нанорозмірних порошків ітрієвої кераміки [4].

Як вихідні компоненти для виготовлення прекурсору використовувались ацетати Ca, Ba, Cd, Cu, Pb та Fe. Вони розкладаються до оксидів за таким рівнянням реакції (на прикладі Ca):



З оксидів при термічному спіканні синтезується прекурсор:



Синтез наногранул проводили з пересиченого розчину цих ацетатів в слабкополярних розчинах (розчин вода-ацетон у співвідношенні 1:1), з гелеутворювачем – двозаміщений цитрат амонію. Ріст наногранул відбувався в інтервалі температур 250–350°C. Отриману суміш пресували і відпалювали в протічній кисневій атмосфері при 900°C упродовж 120 год.

Дослідження мікроструктури отриманих керамік та елементного складу окремих фрагментів проведено на електронному мікроскопі-мікроаналізаторі РЕММА-102-02. У матеріалі можна відокремити три основні фази (рис. 2), які входять до складу прекурсору: сірі гранули  $\text{BaCu}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_2$ , темні  $\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$  і білі – плумбанати барію  $\text{Ba}_3\text{Pb}_2\text{O}_5$ . Згідно з даними мікросондового аналізу, застосований золь-гель метод

дає можливість отримати гомогенний розподіл домішки низького процентного вмісту. Інтегральні дані поверхні дають результат вмісту заліза – 4,82%, а аналіз внутрішніх шарів – 4,81%.

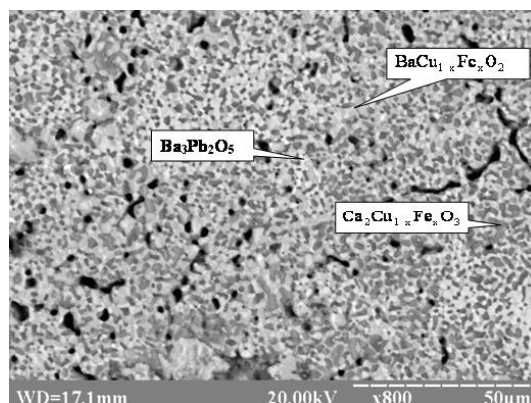


Рис. 2. Мікроструктура прекурсору  $Pb_{0,85}Ba_2Ca_2Cu_{2,95}Fe_{0,05}O_{7+\delta}$

З отриманих матеріалів прекурсору синтезовано (HgPb)-1223 чи (HgPbFe)-1223 в процесі паротвердофазних реакцій.

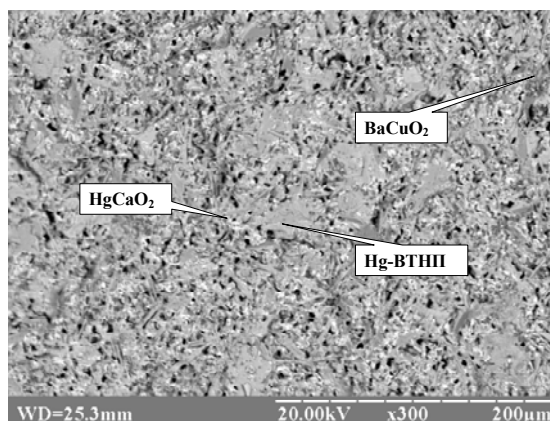
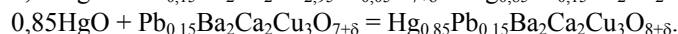
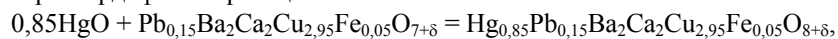


Рис. 3. Мікроструктура матеріалу  $Hg_{0,85}Pb_{0,15}Ba_2Ca_2Cu_{2,95}Fe_{0,05}O_{8+\delta}$  синтезованого з використанням прекурсору виготовленого за золь-гель технологією

Матеріал прекурсору перетирали разом із HgO до утворення практично гомогенної суміші. Таблетки пресували при тиску 75 МПа. Синтез проводили ампульним методом за температури 860°C протягом 30 год, після чого проводилось охолодження з швидкістю 10°C/год до 360°C з подальшим відпалом при цій температурі впродовж 70 год.

Аналіз мікроструктури отриманих зразків показує наявність кристалітів надпровідної фази у вигляді пластинок з характерними розмірами 10-20 мкм (рис. 3). Надпровідна фаза на рисунку зображена сірим кольором. З отриманих результатів дослідження мікроструктури бачимо, що синтезований з використанням золь-гель методу матеріал (HgPbFe)-1223 є щільним. Крім фази Hg-ВТНП спостерігаються сторонні фази HgCaO<sub>2</sub> і BaCuO<sub>2</sub>. Формування HgCaO<sub>2</sub> відбувається за рахунок взаємодії HgO і вільних оксидів елементів II групи вже при температурі 500°C, тоді як ще не утворюється Hg-ВТНП. На основі елементного мікроаналізу з'ясовано, що Fe наявний у надпровідній фазі з процентним вмістом близько 5% і, ймовірно, заміщує мідь у площині CuO.

Таблиця 1

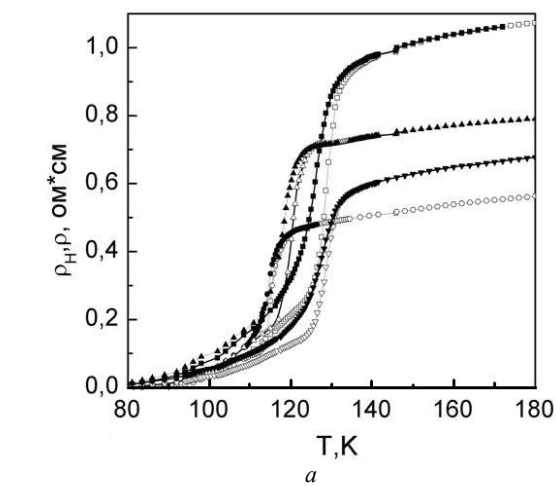
Параметри HgPb-1223 та Hg(PbFe)-1223, залежно від умов термовідпалу

| Умови термовідпалу |          |       | Характеристики HgPb-1223 |  | Характеристики Hg(PbFe)-1223 |  |
|--------------------|----------|-------|--------------------------|--|------------------------------|--|
| Атмосфера          | Час, год | T, °C | T <sub>c</sub> , К       | $\Delta\rho/H \cdot 10^{-2}$ , Ом·см/Тл, T = 100 К | T <sub>c</sub> , 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  |

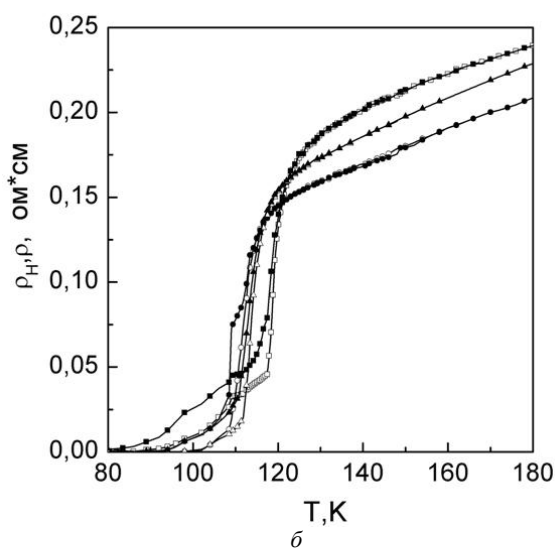
На рис. 4 подано температурні залежності приведенного питомого електроопору керамік Hg<sub>0,85</sub>Pb<sub>0,15</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2,95</sub>Fe<sub>0,05</sub>O<sub>8+δ</sub> та Hg<sub>0,85</sub>Pb<sub>0,15</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub>, після синтезу та температурних обробок (ТО) в протічних атмосферах кисню та аргону (табл. 1). В околі надпровідного переходу спостерігається двоступенева залежність від температури, яка характерна для ВТНП керамік з розвинутим міжгранульним середовищем, тобто відображається ґраткою слабких зв'язків джозефсонівського типу.

За відсутності Fe спостерігається широка за температурою флуктуаційна область і температура НП переходу для Hg<sub>0,85</sub>Pb<sub>0,15</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub> (визначена за значеннями похідних  $d\rho/dT$ ) становить ~129 К (рис. 4, а). При подальшому відпалі в кисні T<sub>c</sub> знижується і росте в атмосфері аргону до відтворення значення ~129 К (табл. 1).

Для кераміки Hg<sub>0,85</sub>Pb<sub>0,15</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2,95</sub>Fe<sub>0,05</sub>O<sub>8+δ</sub> різка залежність в околі T<sub>c</sub> змінюється майже лінійним ходом  $\rho(T)$  вище температури надпровідного переходу (рис. 4, б). Температура НП переходу становить ~118 К для синтезованого зразка, знижується до ~113 К при ТО в кисневій атмосфері та підвищується в аргону до ~115 К (табл. 1).



-□- TO 350°C-20 год-O<sub>2</sub>; -○- TO 300°C-50 год-O<sub>2</sub>;  
 -Δ- TO 300°C-20 год-Ar; -▽- TO 350°C-50 год-Ar



-□- після синтезу; -○- TO 350°C-20 год-O<sub>2</sub>; -Δ- TO 350°C-30 год-Ar

Рис. 4. Температурні залежності електроопору після ТО в магнітному полі  $H=0,4$  Тл та без нього: *a* –  $Hg_{0,85}Pb_{0,15}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ ; *б* –  $Hg_{0,85}Pb_{0,15}Ba_2Ca_2Cu_{2,95}Fe_{0,05}O_{8+\delta}$

Зниження температури надпровідного переходу  $Hg(PbFe)$ -1223, порівняно з аналогічним недопованим  $Fe$   $Hg$ -ВТНП, можна пояснити локальним зменшенням кількості надпровідних електронів за рахунок заміщення іонів міді магнітними йонами  $Fe^{2+}$  [4]. Отримана поведінка залежностей  $\rho(T)$  свідчить про перелегований за киснем стан зразка після синтезу та рух у напрямку оптимуму з термообробками в аргоні. Деяке зниження  $T_c$  після кисневої обробки може бути пов'язане з дифузійними процесами

перерозподілу кисню. Відпал зумовлює покращення міжгранульного середовища, про це свідчить чутливість до магнітного поля  $\Delta\rho/H$ , (табл. 1). Наявність надпровідної ділянки на  $\rho(T)$  для Hg(PbFe)-1223 та ділянки нульового спаду напруги на вольт-амперній характеристиці при  $T = 77$  К, на відміну від такої ж ВАХ для недопованого зразка, свідчить про ріст критичного струму при допуванні Fe.

Отож, уведення 5% Fe в HgPb-1223 призводить до зниження температури надпровідного переходу, зменшення чутливості матеріалу до термообробок у кисні та аргоні, сприяє покращенню міжгранульного середовища та збільшенню критичного струму.

1. Knizek K., Veverka M., Pollert E. and Bryntse I. Mercury pressure during synthesis of the HgBaCaCuO superconductor // *Physica C*. 2002. Vol. 371. N 2. P. 111–116.
2. Тогулев П.Н., Базаров В.В., Хайбуллин И.Б., Сулейманов Н.М. Усиление пининга поверхностными магнитными микрочастицами в высокотемпературных сверхпроводниках // *Физ. низ. температур*. 2002. Т. 28. № 4. С. 360–364.
3. Studies of High Temperature Superconductors: Hg-Based High Tc Superconductors / edited by Anant Narlikar. Nova Publishers. 1997. Vol. 287. 36 p.
4. Levytska K. E., Voitenko T. A., Nedilko S. A. Superconductivity in  $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8+\delta}$  system // *Physica C*. 2007. Vol. 460–462. P. 722–723.

#### SYNTHESIS AND RESEARCH OF Pb AND Fe DOPED Hg-BASED SUPERCONDUCTORS

**O. Babych, Ya. Boyko, M. Vasyuk, I. Gabriel, R. Luticiv, M. Matviyiv, B. Sadovyj**

*Ivan Franko National University  
Dragomanov Str., 19, UA–79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: [gabriel@electronics.wups.lviv.ua](mailto:gabriel@electronics.wups.lviv.ua)*

Synthesis of  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$  ceramic from the view of point to better chemical homogeneity and higher reactivity of the precursor powder was provided Pb and Pb + Fe doped  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$  were prepared employing Hg-free precursor  $Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$  obtained by the sol-gel method. The thermal annealing, structure analysis, electric properties of ceramics were studied. By the electric resistivity of ceramics the form and critical temperatures were presented. After synthesis the samples were in overdoped state and reach to the optimum in flowing argon. The Fe doped samples of  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$  shows  $T_c$  decreasing but leads to pinning enhancing.

*Key words:* high temperature superconductivity, synthesis, doping.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДОПИРОВАННЫХ Рb И Fe  
РТУТЬСОДЕРЖАЩИХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ****О. Бабич, Я. Бойко, Н. Васюк, І. Габриель, Р. Луцив, М. Матвиив, Б. Садовый**

*Львовский национальный университет им. І. Франко  
ул. Драгоманова, 50, 79005 Львов, Украина  
e-mail: [gabriel@electronics.wups.lviv.ua](mailto:gabriel@electronics.wups.lviv.ua)*

Произведен синтез допированных Рb и Рb+Fe керамик  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ , используя прекурсор  $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  с повышенной химической гомогенностью и активностью, полученный золь-гель методом. Изучено влияние термического отжига, проанализирована структура и электрические свойства керамик. На основании измерений электросопротивления керамик  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  определена форма сверхпроводящего перехода и его температура. Образцы после синтеза находились в перелегированном состоянии по кислороду и переходили к оптимальному в атмосфере аргона. В допированных Fe образцах  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  наблюдалось снижение  $T_c$  и улучшение пининга.

*Ключевые слова:* высокотемпературная сверхпроводимость, синтез, легирование.

Стаття надійшла до редколегії 28.04.2009

Прийнята до друку 20.07.2009