

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА СВОЙСТВА ВТСП КЕРАМИК

С.Д. Лавриненко

*Институт физики твердого тела, материаловедения  
и технологий ННЦ ХФТИ, г. Харьков, Украина*

Исследовано влияние примесей, содержащихся в ВТСП керамиках  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$   $Bi_2Ca_2SrCu_2O_y$  на критическую температуру сверхпроводящего перехода, критический ток и критическое магнитное поле.

Примеси оказывают существенное влияние на структуру, электронную проводимость, фазовый состав и стабильность соединений, микроструктуру и состояние границ зерен, что, в свою очередь, приводит к изменению основных сверхпроводящих свойств ВТСП ( $T_c$ ,  $\Delta T_c$ ,  $j_k$ ,  $H_{c1}$ ,  $H_{c2}$ ).

Знание характера воздействия примесей на свойства ВТСП необходимо по целому ряду причин. Так, если примеси образуют изолирующие фазы по границам зерен, это, безусловно, будет отрицательно сказываться на критической плотности тока  $j_k$ . Образование жидкофазных примесей по границам зерен будет способствовать повышению плотности керамики, а следовательно, и критического тока, но при этом диффузия кислорода будет затруднена, что вызовет изменение режимов термообработки. Наличие неконтролируемых микропримесей в ВТСП керамиках может быть обусловлено их содержанием в исходных компонентах, а также накоплением их в ходе различных технологических процессов при твердофазном синтезе [1]. Поэтому внимание технологов должно быть уделено тщательному выбору материалов тиглей, футеровки печи для синтеза, размольного и прессового оборудования [2].

Оценка примесного состава иттриевых Y-1-2-3 и висмутовых керамик типа Bi(4334), (2223), (1112), проведенная исходя из предположения, что для синтеза соединений ВТСП были взяты наиболее чистые металлы - иттрий, барий, медь, висмут, кальций и стронций, имеющиеся в СНГ (по данным Выставки-коллекции веществ особой чистоты ИХ РАН, г. Нижний Новгород), при условии, что не происходит загрязнения в процессе синтеза, показала, что в керамике Y-1-2-3 следующие примеси будут иметь содержание более  $10^{-3}$  ат.%. Na, K, Ca, Al, Si, Ti, Fe, C, N, F. Концентрация остальных примесей будет ниже, чем  $10^{-3}$  ат.%. В керамиках Bi(4334), Bi(2223), Bi(2212) содержание примесей - Ba, Cl, Mg, N, Cr будет более  $10^{-2}$  ат.%. Количество остальных примесей будет ниже чем  $10^{-2}$  ат.% и их влияние на свойства будет менее существенным (табл.1). В реальных условиях никто не синтезирует ВТСП материалы из чистых металлов. Для этого используются в основном оксиды и карбонаты исходных компонентов. При синтезе ВТСП из оксидов и карбонатов, содержание примесей Na, K, Ca, Fe,

S, Cl, N, C будет составлять более  $10^{-2} \dots 10^{-3}$  ат.%, а основное их поступление происходит из соединений CuO,  $BaCO_3$ ,  $CaCO_3$  и  $SrCO_3$ , а также в следствие загрязнения материалом контейнера и размольного оборудования. Ядерно-физический и масс-спектрометрический методы анализа показали, что в образцах присутствуют примеси Mg, Al, Fe, Si, Cl и др., что подтверждается данными работы [5].

Таблица 1

**Расчетное содержание примесей в соединениях  
 $YBa_2Cu_3O_x$ ,  $Bi$ - $Sr$ - $Ca$ - $Cu$ - $O$**

Примеси	Соединения			
	Bi(4334)	Bi(2223)	Bi(2212)	Y(123)
Na	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$< 3 \cdot 10^{-3}$
K	$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$< 3,3 \cdot 10^{-3}$
Mg	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Zn	$9 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$
B	$1 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
Al	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Si	$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Mn	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Fe	$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
C	$7 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$
N	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Cl	$4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Cr	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Ba	$2 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$	-
F	$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$
Se	$1 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	-
Cd	$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	-
Tl	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	-
Ru	$1 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	-
Rh	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	-
Nd	$1 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	-
Sm	$1 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	-
Gd	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	-
Pb	$1 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	-

В настоящее время зарубежные фирмы производят ВТСП материалы различной степени чистоты. "Hoechst High Chem" производит иттриевую керамику Y-123 чистотой 99,8 % с типичными примесями, %: Na - 0,01; Al - 0,02; C - 0,1; Si - 0,03; Fe - 0,005; Co < 0,0005; Ni - 0,0005 [3]. Для системы  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$  чистота соединения составляет 99,6 % с основными примесями, %: Na - 0,04; Al - 0,21; C - 0,07; Si - 0,004; Co, Fe < 0,0005; Ni - 0,0004. Фирма "Aldrich" предлагает для

продажи соединения Y-Ba-Cu-O чистотой 99,98 % [4]. В бышем СССР, а ныне в СНГ, для производства сверхпроводящих керамик использовались компоненты ОСЧ [5]. Полученная из высокочистых реактивов ВТСП - керамика Bi(2223) на ПОЗ "Гиредмет" содержит следующие примеси: С –  $2 \cdot 10^{-2}$ , Al –  $1 \cdot 10^{-2}$ , Si –  $5 \cdot 10^{-3}$ , Cr –  $5 \cdot 10^{-3}$ , Mn –  $5 \cdot 10^{-3}$ , Fe –  $1 \cdot 10^{-2}$ , Zn –  $5 \cdot 10^{-3}$ , что в основном согласуется с данными наших расчетов.

Таким образом, можно сказать, что основными примесями в ВТСП керамиках являются следующие элементы: Na, K, Si, Mg, B, Al, C, Fe, Cr, N, Cl. Чтобы установить, оказывает ли вообще чистота исходных компонентов влияние на свойства керамик по стандартной керамической технологии [6,7], были синтезированы керамики  $YBa_2Cu_3O_x$ ,  $BiSrCaCuO$  из исходных компонентов различной степени чистоты (табл.2).

На полученных образцах измерялась  $T_k$ ,  $\Delta T_k$ , температурный ход электросопротивления. Определить величину  $T_k$  можно резистивными измерениями, либо различного рода магнитными бесконтактными измерениями. В целом эти методики дополняют друг друга, а индуктивная методика позволяет оценивать количество сверхпроводящей фазы и определять наличие более низкотемпературных фаз. Значение критической температуры сверхпроводящего перехода, измеренное индуктивным методом для образцов 1-4, (см. табл.2), которые были приготовлены в одном эксперименте, приведено в табл.3, где  $T_k(0,1)$ ,  $T_k(0,5)$ ,  $T_k(0,9)$  - значения температуры, соответствующие изменению индуктивности измерительной катушки 0,1; 0,5; 0,9  $\Delta L$ , где  $\Delta L$  - общее изменение индуктивности измерительной катушки при переходе образца из нормального в сверхпроводящее состояние. На рис.1,2 показаны кривые сверхпроводящего перехода для образцов иттриевой керамики различной степени чистоты (см. образцы 1 и 4 в табл.2), измеренные индуктивным (см. рис.1) и резистивным (см. рис.2) методами.

Таблица 2

**Чистота исходных компонентов для синтеза**

Исходные компоненты для синтеза керамик				
$YBa_2Cu_3O_x$				
N	$Y_2O_3$	$BaCO_3$	CuO	Cu
1	ИтО-В	ОСЧ	ЧДА	-
2	ИтО-В	техн	ЧДА	-
3	ИтО-Люм	ОСЧ	ЧДА	-
4	ИтО-Люм	техн	ЧДА	-
5	ИтО-В	ОСЧ	ОСЧ	-
6	ИтО-В	ОСЧ	-	99,9
$Bi_4Sr_3Ca_3Cu_4O_x$				
N	$Bi_2O_3$	$SrCO_3$	$CaCO_3$	CuO
1	ЧДА	ЧДА	ЧДА	ЧДА
2	ОСЧ	ЧДА	ЧДА	ЧДА
3	ОСЧ	ЧДА	ЧДА	ОСЧ
4	ЧДА	ЧДА	ЧДА	ОСЧ

Видно, что уровень чистоты исходных компонентов влияет на  $T_k$  и  $\Delta T_k$ . Для образцов керамик Y-1-2-3, синтезированных из более "чистых" компонентов величина  $T_k(0,5)$  образца 1 выше, чем у образца 2 на 1,6 К

Таблица 3

**Значение критической температуры образцов керамик**

N	$T_k(0.1)$	$T_k(0.5)$	$T_k(0.9)$	$\Delta T_k$
$YBa_2Cu_3O_x$				
1	91,1	92,8	94,5	3,4
2	90,1	92,2	94,7	4,6
3	89,7	91,7	93,4	3,7
4	90,1	91,2	93,0	2,9
$Bi_4Sr_3Ca_3Cu_4O_x$				
1	85,5	88,2	90,0	4,5
2	83,5	85,0	88,5	6,0
3	84,5	86,6	88,5	4,0
4	86,2	88,6	90,6	4,4

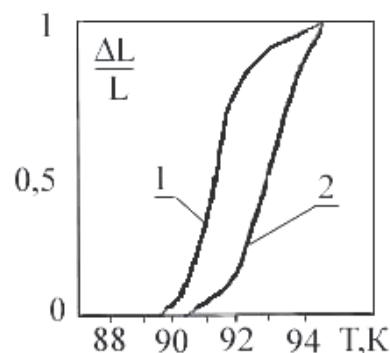


Рис.1. Критическая температура сверхпроводящего перехода соединения  $YBa_2Cu_3O_x$ , синтезированного из веществ различной степени чистоты: 1 –  $Y_2O_3$  - ИтО-В,  $BaCO_3$ , CuO – "осч"; 2 –  $Y_2O_3$  - ИтО-Люм,  $BaCO_3$ , CuO – "ЧДА"

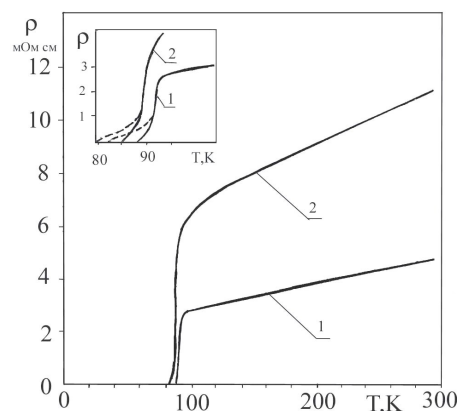


Рис.2. Температурный ход удельного электросопротивления образцов иттриевой керамики, синтезированных из компонентов

различной степени чистоты. Нумерация образцов согласно данным табл.2

Следует учитывать и то обстоятельство, что величина  $T_k$  не является одним из основных параметров, характеризующим свойства ВТСП. Не менее важными параметрами являются температурный ход электросопротивления в различных магнитных полях, величина критической плотности тока.

Результаты измерения температурной зависимости диамагнитного экранирования и эффекта Мейснера (ЭМ) (рис.3,а,б) показывают, что образцы с низким уровнем чистоты являются двухфазными (излом в области температур 30...50 К). Процентное содержание "низкотемпературной" фазы увеличивается с понижением степени чистоты исходных компонентов для синтеза керамик и может составлять 25% для наиболее "грязных" керамик. На вставке (см. рис.2) пунктирными линиями показано "размытие" концов перехода при наложении слабого переменного магнитного поля ( $H \sim 1$  Э). Сдвиг конца перехода достигает нескольких градусов, что свидетельствует о наличии "слабых связей". Для керамик, синтезированных из самых чистых исходных веществ, которые имелись в нашем распоряжении:  $Y_2O_3$  - ИтО-В,  $BaCO_3$ ,  $CuO-OSЧ$ ,  $Cu$ -металлический порошок 99,9%) (см. образцы 5,6 из табл. 2 соответственно), при оптимальной термообработке характерна монотонная зависимость  $M(T)$  и слабая зависимость эффекта Мейснера от температуры при  $T \leq 65$  К (см. рис.3в), образцы являются однофазными и практически не отличаются друг от друга [17]. Наиболее сильно влияние степени чистоты сказывается на зависимости температурного хода электросопротивления в магнитных полях (до 5 Тл). На рис.4 приведены кривые температурного хода электросопротивления образца N5, синтезированного из высокочистых компонентов и термообработанного в оптимальных условиях [8]. Измерения температурного хода электросопротивления проводились в различных магнитных полях при изменении температуры образца вблизи критической. Сверхпроводящий переход образца находится в интервале 93...90,3 К без заметного размытия при подходе к  $R = 0$ . Характерный резкий излом, обнаруживаемый в слабых полях до (0,1 Тл) здесь проявляется лишь при  $R/R_n = 0,1$  (где  $R$  - сопротивление в нормальном состоянии при 93К), вместо  $\geq 0,2$  для образцов, приготовленных из более "грязных" компонентов. Выше этого значения  $R/R_n$  смещение кривых хода  $R(T)$  пропорционально магнитному полю. Образец N5 в поле 5Т сохраняет сверхпроводимость. На врезке (см. рис.4) приведены зависимости смещения  $R = 0$  ( $\Delta T_k$ ) магнитным полем (кривые 1 и 2 относятся к одному и тому же образцу до оптимальной термообработки и после соответственно). Как видно, для выявления влияния

чистоты компонентов требуется тщательное соблюдение условий приготовления. Кривая 3 относится к образцу  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ , синтезированному из компонент той же чистоты в оптимальных условиях. Значение  $\Delta T_k$  (В) для образца 5 составляет 2,4...4,1...6,9 К в полях 0,1...0,5...2 Тл соответственно, в то время как у образца, синтезированного из "грязных" компонентов в этих же полях  $\Delta T_k$  составляет 6...10...12 К. Величина критического тока образцов при азотной температуре и нулевом магнитном поле составляют 33 и 5,7 А/см для образцов 5 и 6 соответственно.

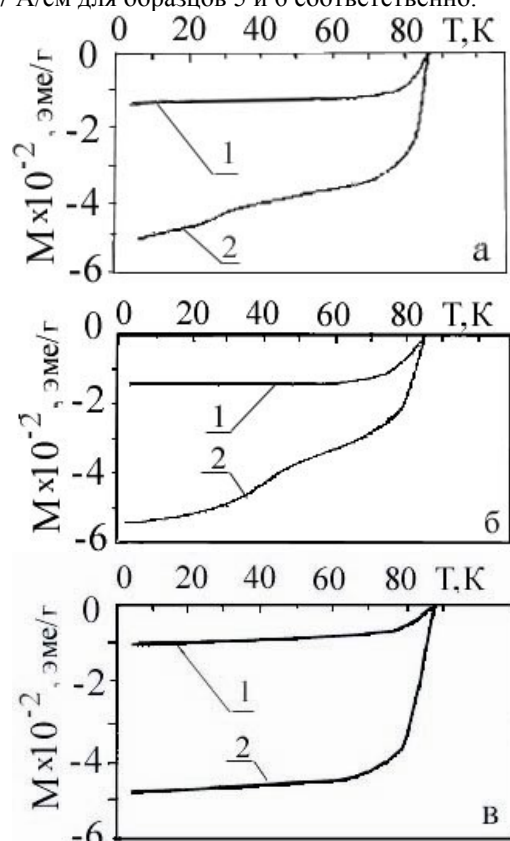


Рис.3. Температурная зависимость эффекта Мейснера (1) и диамагнитного экранирования (2) для образцов керамики  $Y(123)$ , синтезированных из чистых компонентов (а) и синтезированных из "грязных" компонентов в одном эксперименте; в) синтезированных из "чистых" компонентов с оптимальной термообработкой [17]

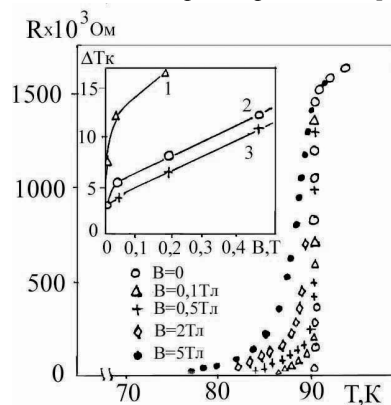


Рис.4. Температурный ход электросопротивления в различных магнитных полях образцов керамики Y(123), синтезированных из высокочистых компонентов и подвергнутых специальной термообработке [8]

Из данных резистивных измерений образцов висмутовой керамики (рис.5) следует, что удельное электросопротивление образца 4, синтезированного из более “грязных”, по сравнению с образцом 3 компонентов, выше, а значение  $T_c$  ( $R=0$ ) составляет 76 и 79 К для образцов 4 и 3 соответственно. Значения  $\rho$  и  $T_c$  образцов 1 и 2 практически совпадают. Если сравнивать по чистоте образцы 3 и 2 (отличаются чистотой CuO), то видно, что образец 2 (более “грязный”) имеет значение  $\rho$  ниже, чем у образца 3, а значение  $T_c$  ( $\rho = 0$ ) у них 78 и 79 К соответственно.

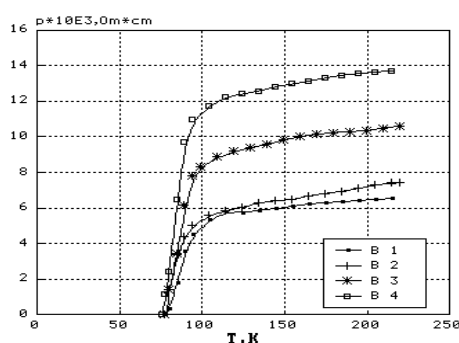


Рис.5. Температурный ход удельного электросопротивления образцов керамики Bi (4334) различной чистоты

Таким образом, можно сделать вывод о том, что керамики, синтезированные из более чистых компонентов, обладают более высокими значениями  $T_c$  ( $\rho = 0$ ), полученными из резистивных измерений. Это находится в некотором противоречии с данными индуктивных измерений  $T_c$  (см. табл.3), так как они фиксируют только наличие сверхпроводящей фазы, а не присутствие токопроводящих путей, которые можно определить лишь прямым пропуском тока. На рис.6 приведена температурная зависимость плотности критического тока для образцов висмутовой керамики 1,2,4 (см. табл.2). Видно, что образцы с более высокими значениями  $T_c$  пропускают и больший ток при данной температуре. О величине критического тока в образце можно судить по разнице между кривыми температурной зависимости эффекта Мейснера (ЭМ) и диамагнитного экранирования (ДЭ). Чем большее различие между этими величинами, тем выше должно быть и значение критического тока. Из этих данных также следует, что образцы 2 и 3 должны нести больший ток, что подтверждают прямые измерения (рис.6).

Из проведенных исследований следует, что (1) чистота играет благоприятную роль для образцов ВТСП керамик, (2) синтез образцов необходимо проводить из более чистых компонентов.

## ВЛИЯНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИК

Порошки сверхпроводящих керамик Y(123) синтезировали по обычной керамической технологии. Исходные порошки керамики Bi(4334) синтезировали по оксалатной технологии [18]. В синтезированные порошки керамик Y(123) вводили примеси K, Na, Ca, Mg, B, Si, Al, C, Ge, Ti, Zr, P и др. в виде оксидов, карбонатов или чистых металлов в количестве до 1 мас. % (до 0,1 моль %)[16]. В висмутовую керамику вводили примеси Na, P, C, Si. Порошки керамики с введенными примесями неоднократно отжигались и перетирались, после чего из них прессовали образцы для измерений. Вся партия образцов с введенными примесями проходила одновременную термообработку в одинаковых условиях. На образцах с введенными примесями измерялся температурный ход электросопротивления, критическая температура сверхпроводящего перехода (индуктивным и резистивным методами), температурная зависимость плотности критического тока, проводились магнитные измерения [16-19].

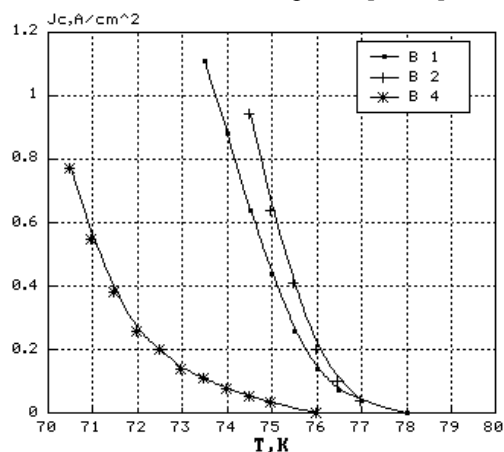


Рис.6. Температурный ход плотности критического тока образцов керамики Bi (4334)

Как следует из данных табл.1 основными примесями в ВТСП керамиках являются: Na, K, Ca, Al, Si, Ti, Fe, C, N, F, а их содержание может превышать  $10^{-3}$  ат.%. Поэтому при исследовании основное внимание уделялось влиянию именно этих примесей на электрофизические свойства ВТСП керамик.

В табл.4 приведены величины изменения температуры сверхпроводящего перехода при введении  $x$  ат.% примеси ( $\eta = dT/dx$ ) для ВТСП керамик на основе иттрия и висмута. Введение каждой из указанных примесей, кроме углерода и натрия для керамик на основе иттрия, и натрия и кремния для керамик на основе висмута, уменьшает величину  $T_c$ . Однако степень влияния различных примесей на  $T_c$  неодинакова.

Предположим, что примеси влияют на  $T_k$  независимо друг от друга, то есть выполняется соотношение:

$$T_k = T_k^0 + \sum \eta_i X_i + bC_{\text{струк}} + gC_{\text{гран}} + dC_o, \quad (1)$$

где  $T_k^0$  – критическая температура сверхпроводящего перехода керамики беспримесной и бездефектной керамики;  $K$ ,  $\eta_i = dT/dx$ , К/ат.%,  $X$  – содержание примесей в керамике, ат.%;  $b$ ,  $g$ ,  $d$  – коэффициенты влияния на  $T_k$  различных дефектов структуры, границ зерен и кислорода;  $C$  – концентрация дефектов структуры, границ зерен и кислорода соответственно.

Проведена оценка влияния степени чистоты на  $T_k$  сверхпроводящей керамики на основе иттрия. Будем считать, что количество каждой примеси в ВТСП не превышает  $1 \cdot 10^{-3}$  ат.% тогда подставляя коэффициенты из табл.4, а также учитывая значения  $\eta_i$  для других примесей, взятое из литературы: Zn = -13,8 К/ат.% [9]; P = -0,16; S = -0,1; Cl = -0,08 К/ат.% [10]; Fe = -0,54; Co = -4,2; Ni = -2,4 К/ат.% [11]; Ag = -1,5 К/ат.% [12], в уравнение (1), получаем, что изменение  $T_k$  не превышает 0,05 К. При малых концентрациях примесей можно ввести среднюю величину  $\eta_{\text{ср}}$ , одинаковую для всех примесей, в первом приближении можно считать, что влияние дефектов структуры, границ зерен и концентрации кислорода несущественно, тогда из выражения (1) получим:

$$T = T_0 + \eta_{\text{ср}} C, \quad (2)$$

где  $C$  – суммарная величина примесей в ВТСП. Данная формула подтверждает результаты, приведенные в табл.3.4, откуда видно, что  $T_k(0,5)$  образцов 1 и 4, синтезированных из “чистых” и “грязных” компонентов, отличаются почти на 1,6 К. Необходимо отметить, что существуют примеси, которые очень сильно снижают величину  $T_k$ . Это цинк, железо, кобальт, никель, магний, алюминий, кремний и др., и их отрицательное влияние увеличивается с ростом концентрации, поэтому желательно не допускать присутствия этих примесей в ВТСП керамиках. Следует учитывать, что величина  $T_k$  не является основным параметром, характеризующим свойства ВТСП керамики. Не менее важными характеристиками являются величина критической плотности тока, поведение температурного хода электросопротивления в различных магнитных полях, величина критического поля, которые отражают характеристики, важные для практического применения.

Таблица 4

**Степень влияния примесей на  $T_k$  ВТСП керамик**

Примеси	$\eta = dT/dx$ , К/ат %	Примеси	$\eta = dT/dx$ , К/ат %
<b>Y Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>Me<sub>x</sub></b>			
K	-0,23	Al	-0,5
Na	0,60	C	0,3
Ca	-1,1	Ge	-1,3
Mg	-4,5	Ti	-0,8
B	-1,0	Zr	-2,3

Si	-0,5		
<b>Bi(4334)</b>			
Na	160 К/мас.%	Si	0
P	-30 К/мас.%	C	-40 К/мас.%

Измерение величины температурного хода магнитной проницаемости  $\chi(T)$  для образцов ВТСП керамики с различной концентрацией примесей позволяет определять величину  $T_k$ , а также изменение количества сверхпроводящей фазы при введении примесей, как показано в табл.5. Видно, что введение одних примесей приводит к резкому уменьшению количества сверхпроводящей фазы (примеси фосфор, железо, кремний), в то время как примесь циркония в иттриевой керамике и примеси углерод и натрий в висмутовой оставляют количество сверхпроводящей фазы на уровне 70... 80% от исходного образца.

Высокотемпературные сверхпроводники обладают металлической проводимостью, и зависимость удельного электросопротивления от температуры должна подчиняться законам, аналогичным поведению обычных металлов. При введении малого количества примесей легирующий компонент обычно всегда повышает удельное электросопротивление, однако, если образуется упорядоченное распределение атомов или сверхструктура, то величина удельного электросопротивления значительно уменьшается [13]. Из анализа температурного хода электросопротивления образцов керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-δ}Me_x$  с примесями: натрием, калием, кальцием, бором, кремнием, алюминием, углеродом, германием, титаном, цирконием был определен температурный коэффициент электросопротивления  $\alpha = 1/\rho \times d\rho/dT$  при 300 К (табл.6). Видно, что некоторые примеси резко повышают величину удельного электросопротивления при изменении температуры от 100 до 300 К, а некоторые практически не изменяют. Как видно из табл.6, введение примесей Na, K, Mg, Zr, Ti приводит к понижению величины  $\alpha$ , а примеси Ca, Al вызывают повышение. Введение остальных примесей практически не изменяет  $\alpha$ . Для висмутовой керамики введение кремния и фосфора более 0,2 мас.% уже вызывает полупроводниковый ход электросопротивления.

Таблица 5

**Влияние примесей на количество сверхпроводящей фазы в системе ВТСП-Me ( $\Delta L$  пропорционально количеству сверхпроводящей фазы)**

Примесь Me, моль	$\Delta L, \%$	Примесь Me, моль	$\Delta L, \%$
<b>Y Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>Me<sub>x</sub></b>			
фосфор		натрий	
Исходный	100	исходный	100
0,02	18	0,03	94
0,04	3,3	0,15	75
0,1	1,3	0,3	44

железо		цирконий	
Исходный	100	исходный	100
0,013	22	0,008	99
0,026	9	0,024	90
0,065	3	0,08	76
Bi(4334)			
углерод		натрий	
Исходный	100	Исходный	100
0,1	55	0,1	84,5
0,2	78,5	0,2	67
0,5	83,5	0,5	80
кремний		фосфор	
Исходный	100	Исходный	100
0,1	63,2	0,1	45
0,2	26,5	0,2	22,7
0,5	0	0,5	0

На рис.7 приведена температурная зависимость плотности критического тока для образцов керамики Y-123 с примесями натрия, калия, циркония и титана [17]. Видно, что одни примеси повышают  $J_k$  (натрий и цирконий), а другие понижают (титан, калий). Если записать величину плотности критического тока в виде

$$J_k(T,H) = J_k^0(T,H) + \sum \beta_i dx_i, \quad (3)$$

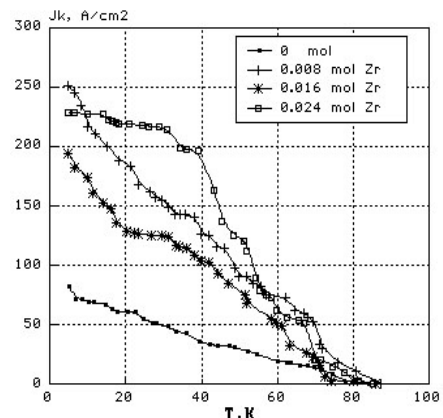
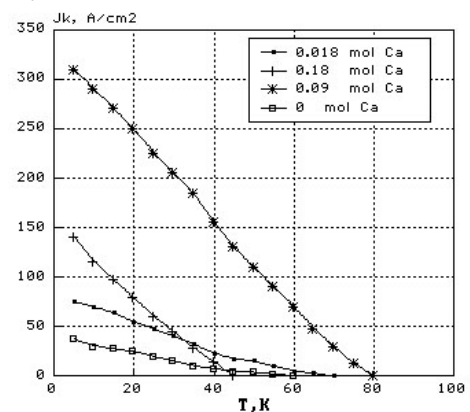
где  $\beta = dJ_k(T) / dx$ , а степень влияния примесей на величину критического тока в данном случае также можно будет охарактеризовать коэффициентом  $\beta$ , величины которых приведены в табл.7 для целого ряда металлических примесей. На рис.8 приведены зависимости изменения величины критического тока при увеличении концентрации примеси в ВТСП керамиках на основе иттрия, измеренные при различных температурах.

Таблица 6

**Значение  $\alpha$  для образцов иттриевой керамики  $Y Ba_2Cu_3O_{7-x}Me_x$ , легированной примесью Me**

Примесь	$\alpha$ при $X=0$	$\alpha$	X, моль	$\alpha$	X, моль
Na	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	0,03	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,3
K	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,02	$1,9 \cdot 10^{-3}$	0,09
Mg	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,15	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,30
Ca	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	0,013	$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,136
Zr	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,04	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,08
Ti	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0,015	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,075
C	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,113	$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,56
Si	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,05	$2 \cdot 10^{-3}$	0,124
Ge	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	0,01	$2 \cdot 10^{-3}$	0,05
Al	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	0,026	$2,4 \cdot 10^{-3}$	0,05

Зависимость намагниченности образцов керамики  $Y Ba_2Cu_3O_{7-x}Me_x$  от приложенного магнитного поля имеет ступенчатый вид. Он связан с тем, что магнитный поток проникает в образец в два этапа: сначала в межгранульные области (гипервихри), этому эффекту можно приписать критическое магнитное поле  $H_{CB}$ , при дальнейшем повышении магнитного поля, после достижения нижнего критического поля  $H_{C1}$ , начинается проникновение магнитного потока в гранулы [14,15]. Зависимость  $H_{C1}$  (измеренное при 4,2K) от концентрации примесей B, Si, Al, Ca, Na, Zr C для образцов иттриевой керамики показывает, что введение примесей B, Al, C, Zr в малых количествах увеличивает  $H_{C1}$ , примеси Ca, Na, Si уменьшают значение  $H_{C1}$ . При повышении концентрации примесей величина  $H_{C1}$  проходит через максимум, а потом начинает снижаться. Необходимо также отметить, что величина  $H_{C1}$  зависит от чистоты исходных компонентов. Например, образцы синтезированные из веществ марки ЧДА, имеют более высокие значения  $H_{CB}$  и  $H_{C1}$ . Для образцов висмутовых керамик получено, что введение 0,1 мас.% углерода снижает величину  $H_{C1}$  с 600 до 400 Э, введение такого же количества кремния не изменяет  $H_{C1}$ .



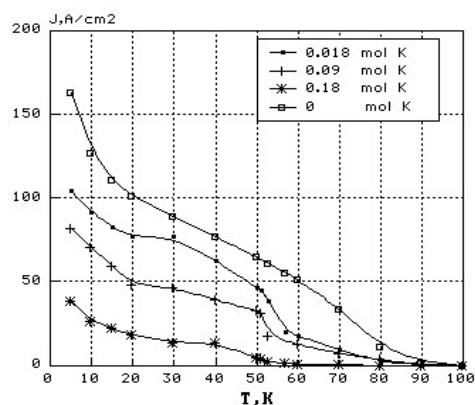
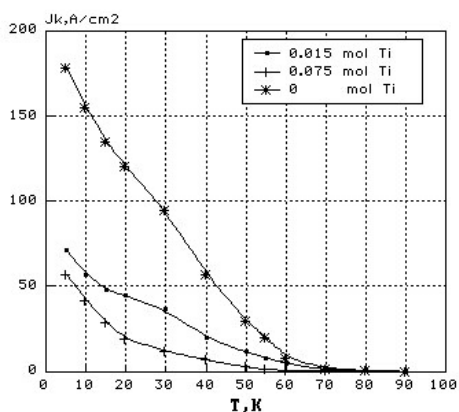
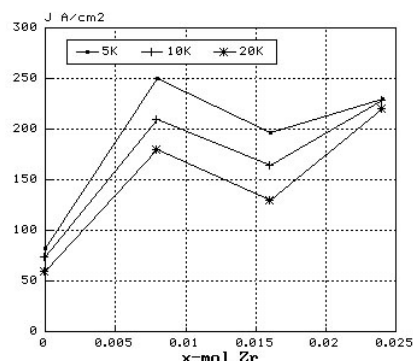
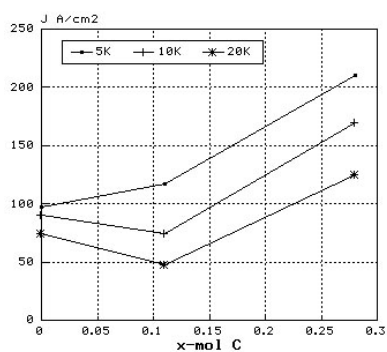


Рис. 7. Температурная зависимость плотности критического тока образцов керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-x}Me_x$  с примесями Ca, Zr, Ti и K

Таблица 7

Степень влияния примесей на  $J_c$

YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> Me <sub>x</sub>					
Me	$\beta=dJ(5K)/dX$ , A/см <sup>2</sup> моль	X, моль	Me	$\beta=dJ(5K)/dX$ , A/см <sup>2</sup> моль	X, моль
K	- 6000	0<X<0,01	Si	- 80	0<X<0,1
Na	50(77K)	0<X<0,1	Al	-800	0<X<0,03
Ca	3000	0<X<0,04	C	+80	0<X<0,1
Mg	5000	0<X<0,01	Ge	-12500	0<X<0,01
B	1000	0<X<0,01	Ti	-8000	0<X<0,01
Zr	+21000	0<X<0,01			
Bi(4334)					
Me	$\beta=dJ/dX$ , A/см <sup>2</sup> мас. %	X, мас. %	Me	$\beta=dJ/dX$ , A/см <sup>2</sup> мас. %	X, мас. %
P	-1370 (20K)	0<X<0,1	C	-2610(20K)	0<X<0,1
Na	-793 (60K)	0<X<0,1	Si	-860(60K)	0<X<0,1



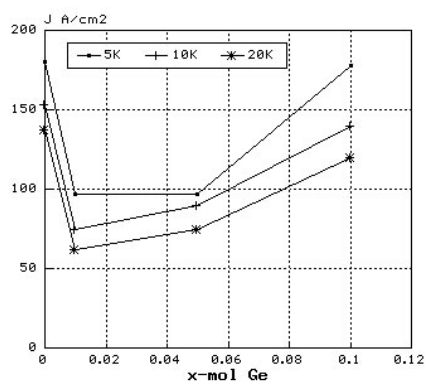
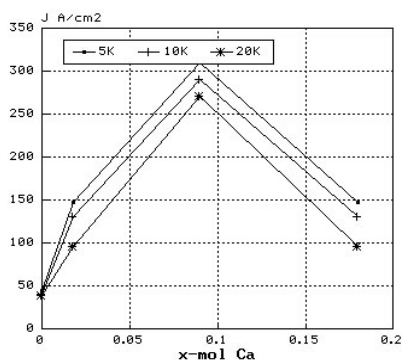


Рис.8. Зависимость плотности критического тока от количества примеси углерода, кальция, циркония и германия в образцах керамики  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

## ВЫВОДЫ

1. Повышение степени чистоты исходных компонентов оказывает благоприятное воздействие на фазовый состав и электрофизические свойства ВТСП керамики.
2. Исследовано влияние контролируемого содержания примесей, В, Si, Al, Ca, K, Na, Zr, С и др. на  $T_k$ ,  $J_k$ , температурный ход электросопротивления,  $H_{c1}$  ВТСП керамик на основе иттрия и висмута. Определены коэффициенты влияния примесей на  $T_k$ ,  $J_k$ . Показано, что введение примесей приводит к уменьшению количества сверхпроводящей фазы и к сложному влиянию на электрофизические параметры ВТСП: а) большинство примесей (за исключением Na, С) снижают величину  $T_k$ , увеличивают  $\Delta T_k$ ; б) увеличивают или снижают  $J_k$  в зависимости от типа и концентрации примеси.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.С.Жиглов, Ю.Б.Полторацкий, А.И.Проценко и др. // Тр. 1 Всесоюз. сов. по ВТСП материалам. М: Наука, 1988. С.45.
2. А.А.Фотиев, С.Н.Кошечева, Ф.А.Рождественский и др. // Физико-химические основы получения высокотемпературных сверхпроводящих материалов: Информ. матер. Свердловск: АН СССР, 1989. С.3.
3. *Hoehst High Chem.* ARF 2155e Marz 1989/066.
4. *Aldrich Chem. Comp., Inc. Catalog Handbook of Fine Chemicals.* 1992. P.1556.
5. А.Б.Бланк, В.Т.Загоскин, Л.А.Квичко и др. // Тр. 1 Всесоюз. сов. по ВТСП материалам. Харьков, 1988. Т.3. С.63.
6. И.Э.Грабой, А.Р.Кауль, Ю.Г.Метлин. *Химия и технология высокотемпературных сверхпроводников. "Химия твердого тела"*. (Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР), 1989, т.6, с.142.
7. А.М.Бовда, Л.Ф.Верхоробин, С.Д.Лавриненко и др. Синтез и некоторые свойства керамики

$BiSrCaCuO$  // *ВАНТ, Сер.: Ядерно-физические исследования*, 1989, вып.7(7). С.6-9.

8. Б.Г.Лазарев, Л.С.Лазарева, В.М.Ажажа и др. Зависимость особенностей хода резистивных кривых в магнитном поле керамики  $YBa_2Cu_3O_x$  от чистоты исходных материалов // *Тр. 2 Всес. конф. по ВТСП*, г.Киев, 1989, т.3. с.146-147.
9. V. Jayaram et al. // *Phys. Rev. B.* 1988. V.38 N4. P.2903.
10. H. J. Logren H. J. et al. // *Ceramic Develop.* 1988. V.34-36. P.329.
11. J. F. Bringley et al // *Phys. Rev. B.* 1988. V.38 N4. P.2432.
12. Y. Saito et al // *Jap. J. Appl. Phys.* 1987. V.26. N5. P.C832.
13. Г.Шульце. *Металлофизика*. М.: Мир, 1971, с.507.
14. E.V.Evetts, B.A. Glowacki, *Cryogenics*, 1988, 28, p.64.
15. Э.Б. Сонин // *Письма в ЖЭТФ*, 1988, 47, с.415.
16. В.М.Ажажа, С.Д.Лавриненко, Г.Ф.Тихинский, И.Н.Токарь Исследование влияния примесей на  $T_k$  керамики Y-Ba-Si-O // *Высокочистые вещества*. 1990, №5, с.60-63.
17. В.М.Ажажа, С.Д.Лавриненко, Г.Ф.Тихинский, И.Н.Токарь. Исследование влияния примесей на свойства керамики Y-Ba-Si-O // *Тезисы доклада на межотраслевую конференцию "Редкие земли: производство и применение"*, 20-22 ноября, 1990, ВНИИХТ, Москва.
18. В.М.Ажажа, Л.Ф.Верхоробин., С.Д.Лавриненко и др. Влияние примесей натрия, углерода, кремния и фосфора на электрофизические свойства керамики состава  $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_4O_x$  // *Тезисы докл.на III Всес. сов.по ВТСП*, Харьков, 1991, т.4(1), с.118
19. В.М.Ажажа, С.Д.Лавриненко, Г.Ф.Тихинский и др. Влияние примесей на свойства  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ -Me // *Тезисы докл.на III Всес. сов. по ВТСП*, Харьков, 1991, т.4(1), с. 116-117.



# ВПЛИВ ДОМІШОК НА ВЛАСТИВОСТІ ВТНП КЕРАМІК

*С.Д.Лавриненко*

*Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства  
та технологій ННЦ ХФТІ, м. Харків, Україна*

Досліджено вплив домішок, які є в ВТНП кераміках  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ ,  $Bi_2Ca_2SrCu_2O_y$  на критичну температуру надпровідного переходу, критичний струм і критичне магнітне поле.

## INFLUENCE OF IMPURITIES ON PROPERTIES OF HTSC CERAMICS

*S.D.Lavrinenko*

*Institute of solid state physics, material science and technology NSC KIPT,  
Kharkov, Ukraine*

Influence of impurities contents in high-temperature superconductors  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ ,  $Bi_2Ca_2SrCu_2O_y$  on critical temperature of superconducting transition, critical current and critical magnetic field are investigated in paper.