

PACS numbers: 61.50.Nw, 61.66.Fh, 61.72.Hh, 68.37.Hk, 74.62.Bf, 74.62.Dh, 74.72.Hs

Зависимость физико-химических свойств ВТСП-соединений от размера кристаллитов

Д. Д. Наумова, Т. А. Войтенко, С. А. Недилько

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
ул. Владимирская, 60,
01033 Київ, Україна

Керамическим методом с предварительным получением прекурсора синтезированы материалы состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) и $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Ln — La, Nd, Ho, Lu). Исследованы микроструктура, область гомогенности, электрофизические характеристики, кислородная стехиометрия систем $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) и $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Ln — La, Nd, Ho, Lu) в зависимости от степени замещения x и температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c^{on} . Изучено влияние условий термической обработки на размеры кристаллитов, величину кислородного индекса и критическую температуру. Получены наноразмерные частицы ($D_{\text{ср}} = 0,5-1,5$ мкм). Показано, что границы области гомогенности уменьшаются от $0 \leq x \leq 0,3$ по Lu^{3+} к $0 \leq x \leq 0,05$ по La^{3+} .

Керамічною методою з попереднім одержанням прекурсору синтезовано матеріали складу $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) та $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Ln — La, Nd, Ho, Lu). Досліджено мікроструктуру, область гомогенності, електрофізичні характеристики й кисневу стехіометрію систем $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) і $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Ln — La, Nd, Ho, Lu) залежно від ступеня заміщення x та температури переходу в надпровідний стан T_c^{on} . Вивчено вплив умов термічного оброблення на розмір зерна, величину кисневого індексу та критичну температуру. Одержано нанорозмірні частинки ($D_{\text{ср}} = 0,5-0,15$ мкм). Показано, що межі гомогенності зменшуються від $0 \leq x \leq 0,3$ за Lu^{3+} до $0 \leq x \leq 0,05$ за La^{3+} .

The samples of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Ln—La, Nd, Y, Ho, Lu) and $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Ln—La, Nd, Ho, Lu) are synthesized using the ceramic technique with precursor. For $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Ln—La, Nd, Y, Ho, Lu) and $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Ln—La, Nd, Ho, Lu) systems, the dependences of microstructure, homogeneity region, electrophysical properties, and oxygen nonstoichiometry on their composition (x) and T_c^{on} value are studied. Influence of heat-treatment conditions on the sizes of crystallites, value of oxygen

index, and critical temperature is studied. As shown, the homogeneity region becomes narrower when going from $0 \leq x \leq 0.3$ for Lu^{3+} to $0 \leq x \leq 0.05$ for La^{3+} .

Ключевые слова: висмутсодержащие купраты, редкоземельные элементы, кислородная стехиометрия, микроструктура.

(Получено 21 ноября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Использование ВТСП-устройств позволяет создавать уникальные на сегодняшний день технические устройства в энергетике, авиации, судостроении, космосе. Но самое большое внимание уделяется разработке и строительству силовых электрических линий большой мощности с использованием ВТСП-технологий [1]. Нанотехнологии дают возможность значительно продвинуться вперёд на пути улучшения эксплуатационных характеристик кабельных изделий, повышения экономической эффективности и упрощения технологических процессов при их производстве [2]. Вместе с тем, наряду с проблемами технологического характера, имеют место и исследования, связанные с чисто научными задачами в области ВТСП-соединений. Одной из особенностей сверхпроводника $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ является слабый пиннинг магнитного потока при температурах близких к критической температуре перехода в сверхпроводящее состояние [3]. Несверхпроводящие включения в состав сверхпроводника могут существенно повысить пиннинг. Кроме того, наиболее эффективные центры пиннинга должны иметь нанометровый размер (соответствующий поперечному размеру вихря), но создание таких дефектов является непростой задачей и требует особых инструментов [4–6]. Одним из перспективных путей создания таких включений является введение дополнительных химических элементов в систему $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ [4, 7, 8]. Важным моментом этих исследований является нахождение и установление зависимостей между размером кристаллитов, структурными характеристиками и физико-химическими свойствами ВТСП-материалов путем варьирования катионного состава, в частности, замещения Ca/Ln и Sr/Ln [7, 8].

Целью данной работы является изучение возможных зависимостей между размером зерен, кристаллографическими характеристиками, электрофизическими свойствами и кислородной стехиометрией Bi -содержащих ВТСП-материалов.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поликристаллические образцы сложных купратов Bi составов

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) и $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Ln — La, Nd, Ho, Lu) получали керамическим методом с использованием прекурсора [9].

Все исходные вещества были квалификации не ниже «х.ч». Содержание катионов кальция, стронция, редкоземельных элементов и меди определяли трилонометрическим титрованием [10].

Параметры кристаллических решеток и фазовый состав определяли рентгенографическим методом на порошках (Shimadzu LabX XRD-6000; $\lambda(\text{CuK}_{\alpha 1}) = 1.54056 \text{ \AA}$ с Ni-фильтром).

ИК-спектры поглощения продуктов отжига записывали на спектрофотометре Spectrum BX FT-IR (Perkin Elemer) в области $1200\text{--}1800 \text{ см}^{-1}$, с использованием методики прессования таблеток с KBr.

Резистивные измерения выполняли в интервале температур $300\text{--}78 \text{ К}$ стандартным четырехконтактным методом с использованием индий-галлиевой эвтектики.

Содержание кислорода определяли методом йодометрического титрования [11].

Микроструктура полученных образцов исследовалась на электронном микроскопе Hitachi S-2400.

3. ОБСУЖДЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рентгенографические исследования показали, что в системе $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) в случае Ln = La с увеличением степени замещения x наблюдается увеличение параметра a и уменьшение параметра c (табл. 1). Наряду с этим происходит уменьшение объема элементарной ячейки. Для Ln = Nd, Y, Ho, Lu с увеличением степени замещения x параметры a и c уменьшаются (табл. 1), что приводит к уменьшению и объема элементарной ячейки. Это связано с меньшими значениями ионных радиусов La^{3+} ($r = 1,16 \text{ нм}$), Nd^{3+} ($r = 1,109 \text{ нм}$), Y^{3+} ($r = 1,019 \text{ нм}$), Ho^{3+} ($r = 1,015 \text{ нм}$), Lu^{3+} ($r = 0,977 \text{ нм}$) по сравнению с ионным радиусом Ca^{2+} ($r = 1,12 \text{ нм}$).

В случае с образцами состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Ln — La, Nd, Ho, Lu) наблюдается увеличение параметра a и уменьшение параметра c , для замещения Ln = La, Ho параметр c уменьшается. Однако наряду с этим происходит увеличение объема элементарной ячейки ΔV (табл. 1).

Рентгенографические исследования $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ -образцов, показали, что границы области гомогенности зависят от порядкового номера РЗЭ, так для Ln = La область гомогенности составляет $0 \leq x \leq 0,15$, для Ln = Nd — $0 \leq x \leq 0,2$, для Ln = Y — $0 \leq x \leq 0,2$, для Ln = Ho — $0 \leq x \leq 0,25$, для Ln = Lu — $0 \leq x \leq 0,3$. Для образцов состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Ln — Nd, Ho, Lu) область гомогенности составляет $0 \leq x \leq 0,1$, а в случае Ln = La — $0 \leq x \leq 0,2$. При больших

ТАБЛИЦА 1. Параметры элементарной ячейки, кислородная стехиометрия, температура перехода в сверхпроводящее состояние, средний размер зерна для образцов состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) и $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Ln — La, Nd, Ho, Lu).

Состав	a , нм	c , нм	V , Å ³	y	δ	T_c^{on}
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	0,3818	3,070	447,5	8,20	0,20	94
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,3829	3,080	451,6	8,17	0,12	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,3832	3,078	451,9	8,18	0,11	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,3825	3,067	448,7	8,16	0,1	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,3825	3,064	448,2	8,18	0,105	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,3825	3,063	448,1	8,18	0,08	91
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,3825	3,063	448,1	8,15	0,1	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,3821	3,058	446,4	8,16	0,06	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,3821	3,060	446,7	8,12	0,07	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,8}\text{Ho}_{0,2}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,3816	3,058	445,3	8,16	0,06	91
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,75}\text{Ho}_{0,25}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,3815	3,046	442,7	8,16	0,04	91
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,3818	3,057	445,6	8,12	0,07	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,8}\text{Lu}_{0,2}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,3816	3,047	443,7	8,15	0,05	91
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,7}\text{Lu}_{0,3}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,3814	3,039	442,1	8,16	0,1	90
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,95}\text{La}_{0,05}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,3825	3,100	453,5	8,15	0,01	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,95}\text{Nd}_{0,05}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,3818	3,085	449,7	8,17	0,01	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,3851	3,080	456,8	8,18	0,03	91
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,95}\text{Ho}_{0,05}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,3825	3,083	451,1	8,18	0,01	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,9}\text{Ho}_{0,1}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,3853	3,074	456,3	8,10	0,04	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,95}\text{Lu}_{0,05}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,3822	3,081	450,0	8,16	0,01	91
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,3853	3,066	455,2	8,14	0,004	90

значениях (x) на дифрактограммах наряду с фазой Bi-2212 появляются примесь фазы Bi-2201, а также $\text{Ln}_x\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_y$, $\text{La}_x\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_y$, CaCu_2O_3 , CuO . При увеличении степени замещения (x) происходит изменение параметров элементарной ячейки по сравнению с чистой Bi-2212 фазой.

Для подтверждения данных рентгенофазового анализа микроструктуру образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) и $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Ln — La, Nd, Ho, Lu) исследовали при помощи электронного микроскопа.

Как известно, с морфологической точки зрения данная ВТСП-керамика представляет собой совокупность сверхпроводящих кристаллитов различных форм, размеров и кристаллографических ориентаций, находящихся в механическом контакте друг с другом.

Исходя из данных СЕМ (рис. 1), керамика состоит в основном из наноразмерных зерен тетрагональной фазы ($D_{\text{cp}} = 0,5-1,5$ мкм).

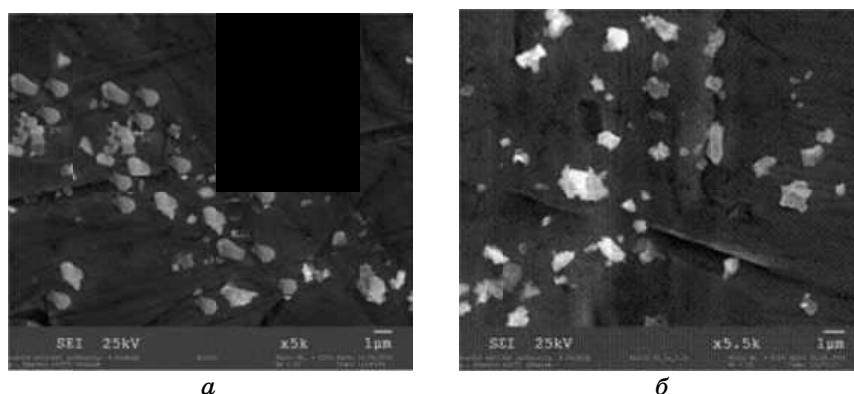


Рис. 1.

Кроме того, с увеличением степени замещения x имеются вкрапления других фаз различного состава, которые мы идентифицируем как примесные, что практически полностью подтверждает результаты рентгенофазового анализа.

Из СЕМ-фотографий видно, что значительная часть кристаллитов представляет собой относительно тонкие пластины (неправильной, чаще всего вытянутой в одном из направлений, формы), плоскость которых близка к плоскости (001). Это связано с тем, что преимущественным направлением роста кристаллитов является направление [100]. Кроме того, в результате термической обработки, происходит спекание зерен с последующим образованием крупных зерен — агломератов.

Измерение электрического сопротивления образцов в системах $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($\text{Ln} — \text{La, Nd, Y, Ho, Lu}$) и $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($\text{Ln} — \text{La, Nd, Ho, Lu}$) при температурах 77–300 К показали, что для гомогенных образцов (табл. 1) при температуре выше 77 К наблюдается сверхпроводящий переход. Образцы, содержащие примесные фазы, при температурах выше 77 К в сверхпроводящее состояние не переходят.

Подавление сверхпроводимости в образцах можно объяснить уменьшением концентрации носителей заряда. В сверхпроводящих соединениях типа Bi-2212 носителями электрического тока являются дырки, а при гетеровалентном замещении двухвалентного кальция на трехвалентный катион редкоземельного элемента, последние поставляют в кристаллическую решетку дополнительные электроны, вследствие чего уменьшается концентрация носителей заряда — дырок.

Так, температура перехода в сверхпроводящее состояние для замещенных образцов снижается, по сравнению с чистой Bi-2212 фазой. Кроме того, также наблюдается уменьшение критической тем-

пературы при увеличении степени замещения x для образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) и $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Ln — La, Nd, Ho, Lu).

Для изучения взаимосвязи между содержанием O и степенью замещения x было определено общее содержание кислорода и содержание мобильного кислорода в образцах $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_{y+\delta}$ (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) и $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{y+\delta}$ (Ln — La, Nd, Ho, Lu). Как известно, общее содержание кислорода y состоит из оксидного и мобильного кислорода (δ), наличие которого обусловлено присутствием меди со степенью окисления +3 и висмута со степенью окисления +5.

Из таблицы 1 видно, что для образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_{y+\delta}$ (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) увеличение x ($x = 0,1$) сопровождается снижением общего содержания кислорода (y) до $y = 8,17$ для Ln = La, $y = 8,16$ для Ln = Nd, $y = 8,15$ для Ln = Y, $y = 8,12$ для Ln = Ho, $y = 8,12$ для Ln = Lu по сравнению с чистой Bi-2212 фазой при незначительном изменении δ . Дальнейшее увеличение x ($x > 0,1$) приводит к уменьшению содержания активного кислорода δ теперь при относительном постоянстве y , и только в случае Ln = Lu при $x = 0,3$ наблюдается некоторое увеличение величины δ . Относительно постоянное значение y , в данном случае, указывает на вхождение стехиометрического кислорода в освобожденные в результате замещения двухвалентного иона Ca^{2+} на трехвалентный катион редкоземельного элемента в структурные позиции в кислородной подрешетке и постепенному насыщению вакантных позиций в слоях Bi_2O_2 кислородом. Кроме того, вхождение избыточного кислорода в данные позиции приводит к значительному уменьшению расстояния между висмуткислородными слоями и параметра c в целом.

Необходимо также отметить, что, уменьшение δ при относительном постоянстве y возможно вследствие того, что, в отличие от чистого Bi-2212, на величину кислородного индекса в данной фазе влияет степень замещения двухвалентного кальция на трехвалентный лантаноид.

Для гомогенных образцов состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{y+\delta}$ (Ln — La, Nd, Ho, Lu) при увеличении x увеличивается общее содержание кислорода (y) по сравнению с чистой Bi-2212 фазой (табл. 1). Это можно объяснить заменой катиона двухвалентного стронция на катион трехвалентного редкоземельного элемента. Так как известно, что вхождение сверхстехиометрического кислорода в плоскость (Ca□) маловероятно из-за возникающих аномально коротких расстояний Cu—O.

Установлено, что изменение величины кислородного индекса не влияет на структуру кристаллической решетки. Величина кислородного индекса изменяется в соответствии с изменением ионного радиуса катиона редкоземельного элемента.

ТАБЛИЦА 2. Электрофизические свойства и содержание О в зависимости от режимов охлаждения образцов состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$, где Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu.

Состав	T_{c1}	y_1	δ_1	T_{c2}	y_2	δ_2	T_{c3}	y_3	δ_3
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$	94	8,20	0,20	94	8,20	0,20	94	8,19	0,19
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Cu}_2\text{O}_{8+z}$	92	8,17	0,12	92	8,16	0,1	92	8,17	0,12
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Cu}_2\text{O}_{8+z}$	92	8,16	0,1	92	8,16	0,1	92	8,17	0,12
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{Cu}_2\text{O}_{8+z}$	92	8,15	0,1	92	8,15	0,1	92	8,14	0,09
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{Cu}_2\text{O}_{8+z}$	92	8,12	0,07	92	8,12	0,07	92	8,12	0,07
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Cu}_2\text{O}_{8+z}$	92	8,12	0,07	92	8,12	0,07	92	8,12	0,07

Примечание: T_{c1} , y_1 , δ_1 — быстрое охлаждение на воздухе; T_{c2} , y_2 , δ_2 — быстрое охлаждение в жидком азоте; T_{c3} , y_3 , δ_3 — медленное охлаждение.

Таким образом, однозначной связи между температурой перехода в сверхпроводящее состояние и содержанием кислорода не наблюдается.

Исследование влияния условий термообработки, в частности, режима прокаливания образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) в токе кислорода на кислородную стехиометрию выполняли на образцах с $x = 0,1$ как наиболее оптимальных по содержанию редкоземельного элемента.

В таблице 2 приведены значения критической температуры T_c , общего содержания кислорода y и активного кислорода δ в зависимости от режимов охлаждения.

Результаты исследований показали, что существенного влияния на критические характеристики и содержание кислорода скорость охлаждения не имеет. Однако медленное охлаждение приводит к увеличению интервала температурного перехода в сверхпроводящее состояние по сравнению с быстрым охлаждением на воздухе (рис. 2). Возможно, это связано с тем, что медленное охлаждение приводит к неполной кристаллизации зерен или нарушению контакта между зернами сверхпроводящей фазы в кристаллических структурах образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu). Кроме того, это, может быть причиной того, что кривая 2 на рисунке не достигает нулевого значения сопротивления при $T = 77$ К (рис. 2).

Значения общего содержания кислорода y и активного кислорода δ практически не изменяются при различных режимах охлаждения. Изменение значений y и δ , в некоторых случаях, происходят в пределах ошибки титрования.

Таким образом, твердофазным методом с предварительным получением прекурсора были получены сложные купраты с размером зерен 0,5–1,5 мкм. Показано, что изменение режимов и скорости

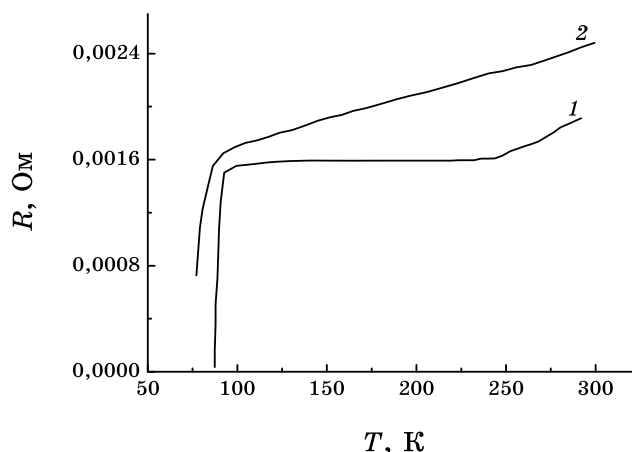


Рис. 2.

охлаждения не оказывает существенного влияния на величину кислородного индекса и значение критической температуры. Однако при медленном охлаждении наблюдается увеличение ширины температурного интервала.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Д. Третьяков, Е. А. Гудилин, *Успехи химии*, **89**, № 1: 1 (2000).
2. *Сверхпроводники для электроэнергетики* (Ред. В. С. Круглов) (Издательство РНЦ «Курчатовский институт»: 2009), т. 6.
3. Ю. Д. Третьяков, Е. А. Гудилин, Д. В. Перышков, Д. М. Иткис, *Успехи химии*, **73**, № 9: 954 (2004).
4. P. E. Kazin, V. V. Poltavets, M. S. Kuznetsov, D. D. Zaytsev, Yu. D. Tretyakov, M. Jansen, and M. Schreyer, *Supercond. Sci. Technol.*, **11**: 880 (1998).
5. A. Polasek, L. A. Saléh, C. V. de Sena, M. A. Sens, E. T. Serra, and F. Rizzo, *Physica C*, **460–462**: 1349 (2007).
6. Sun-Li Huang, M. R. Koblishka, K. Fossheim, T. W. Ebbesen, and T. H. Johansen, *Physica C*, **311**, Iss. 3–4: 172 (1999).
7. H. Fujii, H. Kumakura, and K. Togano, *Physica C*, **355**, Iss 1–2: 111 (2001).
8. M. Karppinen, M. Kotiranta, T. Nakane et al., *Phys. Rev. B*, **67**: 134522 (2003).
9. С. А. Недилько, Т. А. Войтенко, *Украинский химический журнал*, № 8: 80 (2007).
10. Г. Шварценбах, Г. Флашка, *Комплексонометрическое титрование* (Москва: Химия: 1970).
11. Н. Ф. Захарчук, Т. П. Фебина, Н. С. Борисова, *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **4**, № 7: 1391 (1991).