

УДК 546.43'56'64+542.8

**О.Г. Дзязько, А.О. Пилипенко, С.А. Неділько, І.В. Фесич, А.С. Булачок**

## КИСНЕВА НЕСТЕХІОМЕТРІЯ ТА НАДПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ( $0 \leq x \leq 0,25$ )

**Київський національний університет імені Тараса Шевченка**

У даній роботі твердофазним методом синтезовано тверді розчини  $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ). Досліджено фазовий склад сполук методом рентгенівської порошкової дифракції. За допомогою програм INDEX та X-Ray було виконано індексування рентгенограм та визначено просторову групу та кристалографічні параметри. Синтезовані тверді розчини мають перовскітоподібну структуру з деформованою орто-ромбічною симетрією. Встановлено, що при вмісті Bi 10% і більше, утворюється домішкова фаза  $Ba_2YBiO_6$ , однак наявність домішкових фаз суттєво не впливає на електричні властивості. Вміст нестехіометричного кисню визначено йодометричним титруванням. Кисневий індекс ( $7-\delta$ ) для синтезованих зразків практично не відрізняється, спостерігається більший вміст окисилену у зразку з  $x=0$ , що добре корелює з надпровідними властивостями. Електричні властивості були вимірюні чотирьох-зондовим методом в інтервалі температур 300–77 K. Температура початку переходу для зразків знаходитьться в межах 80–84 K. Беручи до уваги результати рентгенофазового аналізу зразків, розраховані значення елементарних комірок і встановлений методом йодометричного титрування кисневий індекс, визначено, що тверді розчини утворюються при значеннях  $x=0–0,1$ , а при  $x>0,1$  утворюється суміш фаз.

**Ключові слова:** твердофазний синтез, надпровідні сполуки, електрична провідність, киснева нестехіометрія.

### **Вступ**

Стрімкий розвиток науково-технічного прогресу потребує створення нових матеріалів з набором заданих фізико-хімічних властивостей. Серед таких матеріалів виділяються своєю унікальністю складнооксидні високотемпературні надпровідні (ВТНП) сполуки на основі купруму. З кожним роком зростає потреба у ВТНП продукції (силових кабелів, трансформаторів, двигунів і генераторів, магнітних систем тощо), тому дослідження оптимальних умов отримання надпровідних зразків і дослідження їх властивостей є актуальним напрямом та одним з головних завдань хімії твердого тіла [1].

Покращення електричних властивостей надпровідних сполук системи  $Ln-Ba-Cu-O$  має важливе значення у розвитку ВТНП матеріалів. Тому заміщення іонів в різних позиціях в структурі надпровідних сполук представляє актуальне завдання, тому що може впливати на їх електронну будову, вміст окисилену, динамічні властивості кристалічної решітки, що в свою чергу

впливає на характеристики надпровідного переходу. Науковий і практичний інтерес в дослідженні ізоморфного заміщення в родині надпровідників типу Y123 полягає в знаходженні впливу заміщень катіонів у різних підрешітках, або в декількох одночасно, на структурні та електро-фізичні властивості заміщених надпровідників, а також кореляції між їх фізико-хімічними властивостями і вмістом нестехіометричного кисню. Від початку відкриття надпровідності в класі сполук типу 123 ( $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ) [2] і до цього часу ведуться дослідження з впливу ізоморфних заміщень на фізико-хімічні властивості цих сполук з метою покращення їх експлуатаційних характеристик. Беручи до уваги, що в кристалічній структурі 123 ВТНП є чотири нееквівалентні положення атомів металів, які можуть бути заміщені на катіони з близькими іонними радіусами, теоретично очікувана кількість ізоморфно-заміщених сполук буде досить велика.

У твердих розчинах типу  $Y_{1-x}R_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (де R – рідкісноземельний елемент) існування

відповідних фаз R123 приводить до утворення необмежених твердих розчинів. Тільки у випадку заміщення на Ce та Tb, для яких більш характерний ступінь окислення +4, граничне заміщення х становить 0,03 та 0,33 відповідно [3]. У роботах [4–8] показано, що повне заміщення ітрію в сполузі  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (123) на РЗЕ, крім Ce, Pr, Tb, Pm, практично не впливає на температуру переходу в надпровідний стан ( $T_c \approx 90$  К). Аналізуючи літературні джерела, можна відзначити, що при збільшенні іонного радіуса іонів  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Pr} \text{ i } \text{Gd}$ ) в положенні Y температура переходу у надпровідний стан ( $T_c$ ) трохи підвищується від лютецію до неодиму, а потім знижується до лантану.

Дослідженню системи  $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  присвячено декілька робіт [9–11]. Автори досліджень сходяться на думці, що заміщення Y на Bi не відбувається взагалі. Так, уже при мінімальній кількості  $\text{Bi}=(0,01)$  [11], спостерігається утворення іншої фази. Тим не менше, було зафіксовано покращення електропровідних властивостей при малих вмістах Bi, що може бути наслідком зміни коефіцієнта нестехіометричності за відношенням до недопованого зразка. У роботі [9] показано, що сполука з  $x=0,1$  має кисневий індекс більший, ніж сполука з  $x=0,05$ .

Таким чином наявність неоднозначних свідчень про систему  $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , а також відсутність даних кисневої нестехіометрії для цих твердих розчинів потребує додаткового їх дослідження. По-перше, оптимальна температура для синтезу з оксидом бісмуту становить 817–825°C, тому можна очікувати формування рідкої фази при відносно низькій температурі і відповідно покращення зв'язку між надпровідними зернами. По-друге іонний радіус бісмуту (1,20 Å) є суттєво більший за іонний радіус ітрію (1,06 Å), що призводить до обмеження заміщення, а також може викликати збільшення відстаней між площинами  $\text{CuO}_2$  та збільшення вмісту активного окисигену в цих сполуках.

Для вивчення можливостей стабілізації та спроби поліпшення надпровідних властивостей було досліджено вплив заміщення Y на Bi в системі  $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ).

#### **Експериментальна частина**

Зразки  $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $x=0, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25$ ) було одержано твердофазним методом. Відповідні кількості порошків  $\text{CuO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  та  $\text{BaCO}_3$  ретельно перетирали в агатовій ступці до утворення однорідної суміші та піддавали термообробці. Чистота всіх реагентів відповідала кваліфікації «х.ч.». Прожарювання проводили

до 100 год при 870°C з проміжним перетиранням і пресуванням в таблетки. Після останнього прожарювання зразки піддавали повільному охолодженню до температури 400°C. При даній температурі сполуки витримували 7 год в струмені  $\text{O}_2$ .

Процес розкладу шихти контролювали ІЧ-спектроскопічним методом. ІЧ-спектри поглинання відпалених зразків в інтервалі 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  записували на спектрофотометрі Spectrum BXFT-IR (PerkinElmer) в таблетках з KBr.

Фазовий склад сполук визначали методом рентгенівської порошкової дифракції на дифрактометрі ДРОН-3 з геометрією Брегга-Брентано ( $\text{CuK}_\alpha$  – випромінювання з Ni-фільтром,  $\lambda=1,54178$  Å, діапазон кутів  $11 \leq 2\theta \leq 72^\circ$ ) при кімнатній температурі. Зйомку здійснювали зі швидкістю 1 град/хв. Для ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS PDF-2).

Індексування рентгенограм, визначення просторової групи та розрахунок кристалографічних параметрів виконували за допомогою програм INDEX та X-Ray.

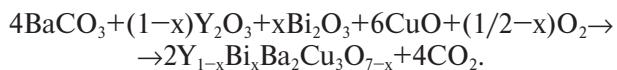
Для визначення вмісту оксигену в зразках виконувалося йодометричне титрування [12].

Питомий електричний опір с полікристалічних зразків вимірювали чотиризондовим методом на приладі Pillar-1UM в інтервалі температур 300–77 K.

#### **Результати та обговорення**

Надпровідні властивості синтезованих сполук знаходяться в залежності від кристалічної структури, яка, в свою чергу, визначається як складом, так і умовами протікання процесу, а саме температурою, характером фазових перетворень, що супроводжують процес синтезу, а також режимом охолодження після його завершення. Під час синтезу надпровідника шляхом спікання оксидів завдяки їх відносно великій хімічній стійкості частина вихідних реагентів не вступає в реакцію та залишається в кінцевому продукті як домішки, що значно погіршує його надпровідні властивості. Тому для одержання однорідних зразків та підвищення повноти проходження твердофазної реакції рекомендується в процесі синтезу робити декілька проміжних перетирань зразка з наступним термічним обробленням.

Твердофазний метод синтезу зразків у системі  $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  здійснювали за наступною хімічною реакцією:



Для реалізації оптимальних умов синтезу були проаналізовані режими термообробки у роботах з дослідженням системи  $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (табл. 1).

Таблиця 1  
Порівняння умов твердофазного синтезу в системі  $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Температура синтезу, $^{\circ}\text{C}$ , (атмосфера)	Тривалість прожарювання, год	Посилання
860	10	[9]
930( $\text{O}_2$ )	18	
940( $\text{O}_2$ )	6	
400( $\text{O}_2$ )	24	
950	16	
500( $\text{O}_2$ )	12	[10]
900	72	

[11]

Спираючись на режими термообробки, наведені у попередніх роботах, та кінцеві результати, що були отримані, а також відомості про термодинамічні дані з окислення системи переходних металів  $\text{MeO}-\text{O}_2$  ( $\text{Me} = \text{Mn, Co, Ni, Cu}$ ), ми визначили оптимальні значення температури синтезу, що складали  $800^{\circ}\text{C}$  впродовж 100 год та  $400^{\circ}\text{C}$  в потоці кисню протягом 7 год.

У даному випадку класичний твердофазний метод синтезу обумовлює контроль над вмістом карбонатів у шихті сполук. Відсутність карбонатів свідчить про завершення твердофазної реакції. Коли на ІЧ-спектрах зразків у вигляді порошку стали відсутні смуги поглинання характерні карбонатам, порошок пресували у таблетки.

До процесу термообробки та на перших її стадіях (10–30 год) шихта містила значну кількість карбонатів ( $\nu=1430-1500 \text{ cm}^{-1}$ ) та води ( $\nu=3400, 2400 \text{ cm}^{-1}$  та  $\delta=1640 \text{ cm}^{-1}$ ). Однак після процесу термооброблення вода і карбонати поступово видалилися, тому на кінцевих ІЧ-спектрах зразків (100 год) в діапазоні  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$  відсутні домішкові смуги поглинання (рис. 1).

На рис. 2 показано зміни на дифрактограмах твердих розчинів  $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) в залежності від кількості замісника. Було ідентифіковано основну фазу Y123 та домішкові фази:  $\text{Ba}_2\text{YBiO}_6$  та  $\text{CuO}$ , що були виявлені при підвищенні ступеня заміщення. За допомогою рентгенофазового аналізу було встановлено, що

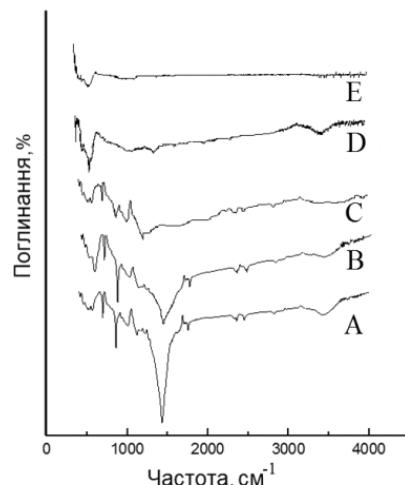


Рис. 1. Типові ІЧ-спектри зразків  $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) на різних етапах термооброблення:  
A – без термооброблення; B – 10 год термооброблення при  $800^{\circ}\text{C}$ ; C – 30 год при  $800^{\circ}\text{C}$ ; D – 60 год при  $800^{\circ}\text{C}$   
E – 100 год при  $800^{\circ}\text{C}$

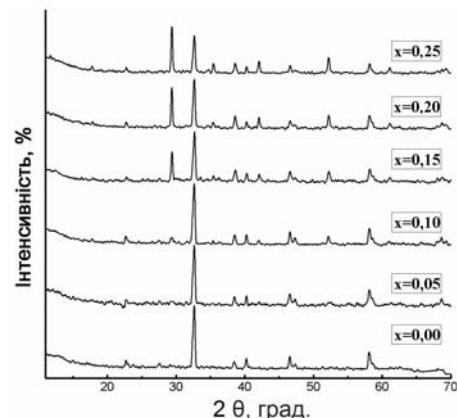


Рис. 2. Дифрактограми зразків  $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

синтезовані тверді розчини мають первоскітоподібну структуру з дещо спотвореною орторомбічною симетрією.

Розраховані параметри елементарної комірки та їх довірчі інтервали для фази Y123 наведені на рис. 3. Параметр  $c$  для фази Y123 є практично незмінним, а зміна параметрів  $b$  відповідає симбатній зміні вмісту окисигену в даних зразках. Для визначення індексу нестехіометричності було проведено йодометричне титрування результати якого показані в табл. 2. Розбіжності між результатами титрування та рентгенівських досліджень можна пояснити наявністю  $\text{Bi}^{5+}$  у фазі  $\text{Ba}_2\text{YBiO}_6$ , що впливає на результати йодометричного титрування, і як наслідок в негомогенних зразках з Bi реальна кількість окисигену на

кожну формульну одиницю буде нижчою.

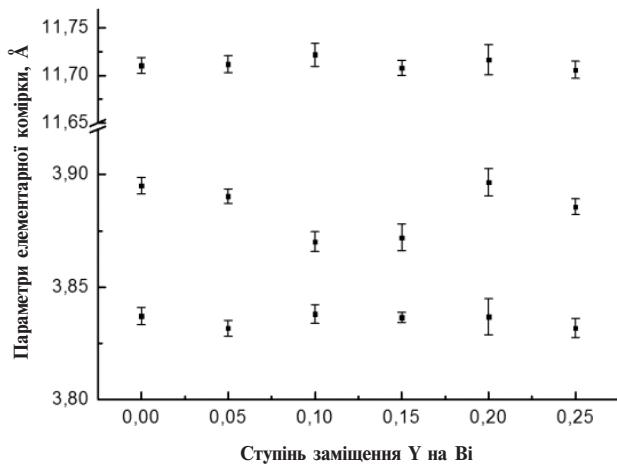


Рис. 3. Параметри елементарної комірки фази Y123 для зразків з різним ступенем заміщення Y на Bi

Таблиця 2  
Результати йодометричного титрування зразків  
 $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ )

Вміст Bi, мол. частка	Наявність домішкових фаз	Кисневий індекс ( $7-\delta$ )
0	однофазний	6,71
0,05	однофазний	6,64
0,10	незначні домішки	6,65
0,15	багатофазний	6,64
0,20	багатофазний	6,65
0,25	багатофазний	6,61

Результати електричних властивостей зразків з відповідним вмістом бісмуту показують, що зразок з  $x=0,05$  маєвищу температуру початку переходу в надпровідний стан  $T_c=88$  К, а для зразка з  $x=0,1$  спостерігається незначне зменшення опору в нормальному стані відносно нелегованого зразка, що може бути обумовлено кращим контактом зерен надпровідної фази. При збільшенні вмісту бісмуту при  $x \geq 0,1$  суттєво зростає опір, що може бути спричинено великою кількістю домішок на границях зерен. Температура початку переходу для зразків знаходиться в межах 80–84 К.

В нормальному стані питомий опір зразків з  $x=0,20$  та  $x=0,25$  має слабку напівпровідниковою залежність ( $d\rho/dT < 0$ ). Натомість, зразки з  $x=0,15$  демонструють металічний характер провідності при  $T < T_c$  ( $d\rho/dT \geq 0$ ). Висока електропровідність зразків з  $x=0$  та  $x=0,05$  може бути зумовлена внеском провідності на міжкристалі-

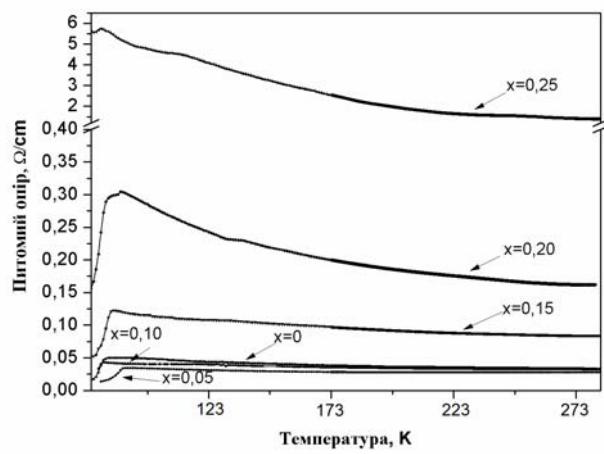


Рис. 4. Залежність питомого опору зразків  $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x=0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25$ ) від температури

чних зернах за рахунок їх високої дисперсності.

Відомо [13], що в кристалічній структурі орторомбічної фази  $RBa_2Cu_3O_{7-d}$  атоми Cu знаходяться в плоскоквадратному оточенні, утвореному атомами оксигену. Плоскі фрагменти  $CuO_4$  об'єднуються в ланцюжки ( $CuO_2$ ) $_{\infty}$ . За мірою зменшення вмісту оксигену орторомбічне викривлення кристалічної решітки, пов'язане з впорядкованим розміщенням оксигенових вакансій в площині Cu, зменшується та по-гіршуються надпровідні властивості. Однак в синтезованих нами зразках (табл. 2) кисневий індекс ( $7-\delta$ ) практично не відрізняється, спостерігається більший вміст оксигену у зразку з  $x=0$ , що добре корелює з електричними властивостями (рис. 4).

### Висновок

В результаті здійсненого дослідження було синтезовано за твердофазною методикою надпровідні тверді розчини  $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ). Процес синтезу контролювали ГЧ-спектроскопічним аналізом. Йодометричним титруванням визначено вміст нестехіометричного кисню. За допомогою РФА охарактеризовано фазовий склад, розраховано параметри елементарної комірки. Розрахунки за дифрактограмами синтезованих зразків показали, що тверді розчини мають перовскітоподібну структуру з дещо спотвореною орторомбічною симетрією. Результати досліджень заміщення Bi на Y у надпровідній системі Y123 показують, що при вмісті Bi 10% і більше, утворюється домішкова фаза  $Ba_2YBiO_6$ . Невелика кількість домішкової фази, що утворилася при синтезі, сприяє кращому контакту зерен фази Y123. При додаванні бісмуту

понад 10%, відносно Y, резистивні характеристики керамічного продукту погіршуються, опір зразків при кімнатній температурі більший в порівнянні з чистим Y123, а  $T_c$  (кінцева) збільшується при збільшенні вмісту  $\text{Ba}_2\text{YBiO}_6$ . При зниженні температури питомий опір зразків з  $x=0,20; 0,25$  має слабку напівпровідникову залежність. Натомість, зразки з  $x=0-0,15$  демонструють металічний характер провідності. Висока електропровідність зразків з  $x=0$  та  $x=0,05$  може бути зумовлена внеском провідності на міжкристалічних зернах за рахунок їх високої дисперсності. Результати рентгенофазового аналізу зразків, розраховані значення елементарних комірок та встановлений методом йодометричного титрування кисневий індекс, показали, що тверді розчини утворюються при значеннях  $x=0-0,1$ , а при  $x>0,1$  утворюється суміш фаз. Таким чином заміщення Y на Bi хоч призводить до неоднорідності фазової структури, але суттєво не погіршує електричні властивості.

Diko P., Muralidhar M., Koblischka M.R., Murakami M. // Physica C. – 2000. – Vol.339. – No. 3. – P.143-147.

9. Pop M., Cerbanic G., Simon S. Magnetic properties of the  $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  superconducting system // Mater. Sci. Forum. – 2001. – Vol.373-376. – P.685-688.

10. Substituting effect of Bi on superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  / Nagata S., Ikeda T., Nakajima M., Chikazawa S. // Japan. J. Appl. Phys. – 1990. – Vol.29. – Part 2. – No. 9. – P.L1624-L1627.

11. Superconducting and normal-state properties of  $(\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $x=0.00-0.30$ ) / Fatmasari M., Alhad H.A., Malitan M.S.A., Salem S.S.O., Abd-Shukor R. // J. Supercond. Novel Magn. – 2012. – Vol.25. – No. 2. – P.249-253.

12. Effect of phase composition of superconductor  $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18+\delta}$  on its conducting characteristics / Pilipenko A.O., Nedilko S.A., Dziazko A.G., Fesich I.V. // Theor. Exp. Chem. – 2017. – Vol.52. – P.342-348.

13. Gholipour S., Daadmehr V., Rezakhani A.T. Structural Phase of Y358 Superconductor Comparison with Y123 // J. Supercond. Novel Magn. – 2012. – Vol. 25. – P.2253-2258.

Надійшла до редакції 29.08.2017

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Development of a compact, lightweight, mobile permanent magnet system based on high  $T_c$  Gd-123 superconductors / Tomita M., Fukumoto Yu., Suzuki K., Ishihara A., Muralidhar M. // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol.109. – No. 2. – P.023912(1-4).
2. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y–Ba–Cu–O compound system at ambient pressure / Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J., Hor P.H. // Phys. Rev. Lett. – 1987. – Vol.58. – No. 9. – P.908-910.
3. Lanthanide substitution in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(9-\delta)}$  / Karen P., Fjellvdg H., Braaten O., Kjekshus A., Bratsberg H. // Acta Chem. Scand. – 1990. – Vol.44. – P.994-1001.
4. Critical currents at the grain boundary of  $(\text{Sm}_{0.8}\text{Dy}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  film under oblique magnetic fields / Lim M., Jung Y., Jang K., Youm D. // Physica C. – 2006. – Vol.444. – No. 1-2. – P.57-63.
5. Effects of nanoscale defects on critical current density of  $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films / Goswami R., Haugan T.J., Barnes P.N., Spanos G., Holtz R.L. // Physica C. – 2010. – Vol.470. – No. 23-24. – P.318-322.
6. Synthesis and rietveld refinement of  $(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  compound / Flores J., Bustamante A., Feijoo J., Gonzalezba J.C., Sanchezand D. // Physics Procedia. – 2012. – Vol.36. – P.576-581.
7. Lin J.G., Huang C.Y., Ho J.C. Pressure-induced charge transfer and hole depletion in  $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  // Physica C. – 2000. – Vol.340. – No. 1. – P.79-85.
8. Homogeneous distribution of 211 secondary-phase particles in single-grain melt-grown  $(\text{Nd},\text{Eu},\text{Gd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  bulk /

## OXYGEN NON-STOICHIOMETRY AND SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF SOLID SOLUTION $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ( $0 \leq x \leq 0.25$ )

A.G. Dzyazko, A.O. Pilipenko, S.A. Nedilko, I.V. Fesych, A.S. Bulachok

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

In this work, solid solutions  $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) were synthesized by the ceramic method. The phase composition of the compounds was studied by X-ray powder diffraction. X-ray indexing was carried out and the spatial group and crystallographic parameters were determined by means of software packages INDEX and X-Ray. The synthesized solid solutions have a perovskite-like structure with somewhat distorted orthorhombic symmetry. It was found that an impurity phase of  $\text{Ba}_2\text{YBiO}_6$  was formed at a Bi content of 10% and more, however, the presence of impurity phases does not significantly affect the electrical properties. The content of non-stoichiometric oxygen was determined by iodometric titration. The oxygen index ( $7-\delta$ ) is practically the same for the synthesized samples; a higher oxygen content is observed in the sample with  $x=0$ , which correlates well with superconducting properties. The electrical properties were measured by four-probe method in the temperature range of 300 to 77 K. The temperature of the beginning of the superconducting transition of the samples is in the range of 80 to 84 K. Taking into account the results of X-ray phase analysis of the samples, the calculated values of the unit cells and the oxygen index determined, it was stated that the solid solutions are formed at the values  $x=0-0.1$ , and a mixture of phases is formed at  $x>0.1$ .

**Keywords:** solid phase; synthesis; superconducting compounds; electrical conductivity; non-stoichiometric oxygen.

## REFERENCES

1. Tomita M., Fukumoto Y., Suzuki K., Ishihara A., Muralidhar M. Development of a compact, lightweight, mobile permanent magnet system based on high  $T_c$  Gd-123 superconductors. *Journal of Applied Physics*, 2011, vol. 109, article no. 023912. Available at: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3537827>.

2. Wu M.K., Ashburn J.R., Torg C.J., Hor P.H., Meng R.L., Gao L., Huang Z.J., Wang Y.Q., Chu C.W. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y–Ba–Cu–O compound system at ambient pressure. *Physical Review Letters*, 1987, vol. 58, pp. 908–910.
3. Karen P., Fjellvdg H., Braaten O., Kjekshus A., Bratsberg H. Lanthanide substitution in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(9-\delta)}$ . *Acta Chemica Scandinavica*, 1990, vol. 44, pp. 994–1001.
4. Lim M., Jung Y., Jang K., Lee S.M., Jung Y.H., Youm D. Critical currents at the grain boundary of  $(\text{Sm}_{0.8}\text{Dy}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  film under oblique magnetic fields. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 2006, vol. 444, pp. 57–63.
5. Goswami R., Haugan T.J., Barnes P.N., Spanos G., Holtz R.L. Effects of nanoscale defects on critical current density of  $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 2010, vol. 470, pp. 318–322.
6. Flores J., Bustamante A., Feijoo L.J., Gonzalez J.C., Sanchez D., Cernicchiaro G.R.C. Synthesis and rietveld refinement of  $(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  compound. *Physics Procedia*, 2012, vol. 36, pp. 576–581.
7. Lin J.G., Huang C.Y., Ho J.C. Pressure-induced charge transfer and hole depletion in  $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . *Physica C: Superconductivity*, 2000, vol. 340, pp. 79–85.
8. Diko P., Muralidhar M., Koblischka M.R., Murakami M. Homogeneous distribution of 211 secondary-phase particles in single-grain melt-grown  $(\text{Nd},\text{Eu},\text{Gd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  bulk. *Physica C: Superconductivity*, 2000, vol. 339, pp. 143–147.
9. Pop M., Cerbanic G., Simon S. Magnetic properties of the  $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  superconducting system. *Materials Science Forum*, 2001, vol. 373–376, pp. 685–688.
10. Nagata S., Ikeda T., Nakajima M., Chikazava S. Substituting effect of Bi on superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ . *Japanese Journal of Applied Physics*, 1990, vol. 29, part 2, no. 9, pp. L1624–L1627.
11. Fatmasari M., Alhad H.A., Malitan M.S.A., Salem S.S.O., Abd-Shukor R. Superconducting and normal-state properties of  $(\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $x=0.00–0.30$ ). *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2012, vol. 25, pp. 249–253.
12. Pilipenko A.O., Nedilko S.A., Dziazko A.G., Fesich I.V. Effect of phase composition of superconductor  $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18+\delta}$  on its conducting characteristics. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2017, vol. 52, pp. 342–348.
13. Gholipour S., Daadmehr V., Rezakhani A.T., Khosroabadi H., Shahbaz Tehrani F., Hosseini Akbarnejad R. Structural phase of Y358 superconductor comparison with Y123. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2012, vol. 25, pp. 2253–2258.