

Ю.А. Шафорост¹, С.А. Неділько², О.Г. Зенькович², М.А. Зеленько²
Заміщення в ВТНП-системах $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$
(Ln, Ln'=Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)

¹Черкаський національний університет ім.Б.Хмельницького, хімічний факультет,
18031, м. Черкаси, бульв. Шевченка, 81, e-mail: ZdorYulia@ukr.net
²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет,
01033, м. Київ, вул. Володимирська, 60, e-mail: nedilko@univ.kiv.ua

Твердофазним методом синтезовано керамічні матеріали складу $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ (Ln, Ln'=Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Досліджено процеси утворення високотемпературних надпровідних сполук складу $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, встановлено вплив заміщення на температуру переходу в надпровідний стан для системи $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ (Ln, Ln'=Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

Ключові слова: високотемпературна надпровідність, рідкісноземельні елементи, тверді розчини, критична температура.

Стаття поступила до редакції 02.10.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Інтерес до вивчення ВТНП сполук викликаний тим, що вони вже знайшли застосування в мікроелектроніці, медицині, при створенні ефективних систем виробництва, накопичення та передачі електроенергії. ВТНП сполуки складу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ (Y123) з критичною температурою $T_c \approx 92$ К у вигляді плівок знайшли своє практичне застосування при виготовленні сквідів, балотометрів та різноманітних НВЧ приладів [1]. На основі Y123 створена надпровідна піна, яка може стати основою для практично ідеальних обмежувачів небезпечних струмів в електроенергетиці [2].

Однією з проблем, що привертає увагу дослідників - оптимізація умов синтезу та фізико-хімічних властивостей надпровідних сполук. Встановлення впливу заміщення Ln/Ln' в сполуках типу Ln-123 є актуально, перш за все, для розуміння властивостей цих сполук та оптимізації їх надпровідних та фізико-хімічних параметрів, важливих з точки зору практичного застосування ВТНП матеріалів. Тверді розчини типу $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Ln123), де Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu є структурними аналогами ВТНП-купрату $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ (Y123) [3].

Одержання полікристалічної кераміки Ln123 вимагає детального знання фазових рівноваг типу склад-температура-парціальний тиск кисню в системах Ln-Ba-Cu-O. Особливий інтерес викликає киснева стехіометрія в матеріалах на основі

надпровідної кераміки складу Ln123 [4]. Саме вміст, тип та ступінь впорядкованості атомів кисню в кристалічній ґратці суттєво впливають на електрофізичні і структурні властивості цих складних оксидів [5]. Киснева стехіометрія ж визначається температурою, парціальним тиском кисню, а також часом термічної обробки, ступінем заміщення x, тобто зміна цих параметрів дає змогу контролювати вміст кисню в широких межах. Встановлення впливу заміщення Ln/Ln' в сполуках типу Ln-123 є актуально, перш за все, для розуміння властивостей цих сполук та оптимізації їх надпровідних та фізико-хімічних параметрів, важливих з точки зору практичного застосування ВТНП матеріалів.

Тому дослідження процесу утворення ВТНП сполук складу $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, встановлення впливу Ln/Ln' та кисневої стехіометрії на температуру переходу в надпровідний стан дозволять одержати нові дані, необхідні не тільки для розуміння природи та механізму високотемпературної надпровідності, а також для визначення методів покращення фізико-хімічних властивостей надпровідних сполук.

I. Об'єкт та мета дослідження

В роботі досліджено властивості та структуру ВТНП-матеріалів складу $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ та $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($1 \geq x \geq 0$), де Ln, Ln' = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Синтез зразків проводили за керамічною технологією [6]. Усі

Таблиця

Параметри елементарної комірки кристалічної ґратки для сполук у системі $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$)

Склад	Параметри кристалічних ґраток			
	a, нм	b, нм	c, нм	ΔV , нм ³
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,835(5)	3,896(6)	11,682(2)	173,7(2)
$\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,908(5)	3,924(6)	11,82 (1)	181(1)
$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,91(2)	3,93(2)	11,70(2)	180(2)
$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,917(9)	3,92(4)	11,78(2)	180(2)
$\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,859(2)	3,919(2)	11,763(7)	176,5(1)
$\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,906(2)	3,856(2)	11,732(4)	176,7(3)
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,908(3)	3,846(4)	11,724(8)	175(1)
$\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,897(6)	3,829(2)	11,684(3)	174,4(4)
$\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,902(4)	3,833(5)	11,662(5)	173,7(4)
$\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,888 (4)	3,815(2)	11,668(3)	173,1(3)
$\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,875(2)	3,812(2)	11,656(5)	172(2)
$\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,888(5)	3,795(5)	11,66(1)	172,1(6)

вихідні сполуки, що було використано в даній роботі мали кваліфікацію не гірше ніж "ч.д.а". Як вихідні речовини використовувались оксиди РЗЕ – Y_2O_3 , La_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , карбонати – $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Lu}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, нітрати – $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, барій карбонат BaCO_3 та купрум (II) оксид CuO . Вихідні речовини перевірялись перед використанням на вміст основного компоненту методами хімічного аналізу [7]. Рідкоземельні елементи аналізували за допомогою методу трилонометричного титрування в уротропіновому буфері з індикатором ксиленовим оранжевим, мідь – в амміачному середовищі з мурексидом [8]. Вміст Ba^{2+} визначали гравіметричним методом [7]. Стехіометричну суміш відповідних оксидів, нітратів або карбонатів металів ретельно гомогенізували в агатовій ступці. Спікання зразків проводили при температурі 100-900⁰С протягом 5 годин з поступовим підвищенням температури 100⁰/30 хв. Одержану шихту перетирали і витримували при температурі 900⁰С на протязі 20 годин для розкладу карбонатів. Наявність карбонатів контролювали методом ІЧ-спектроскопії на UR-10 в області 1200-1800 cm^{-1} , пресуючи таблетки з КВг. Одержану кераміку знову перетирали і пресували в таблетки масою $\approx 0,5$ грамів, діаметром 10 мм і товщиною 1-2 мм, які спікали протягом 20-30 годин на повітрі при температурі 900⁰С. Потім таблетки відпалювали протягом 6 годин в атмосфері кисню з поступовим зниженням температури з 900⁰С до 450⁰С і охолоджували разом з пічню.

Рентгенографічні дослідження зразків $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($1 \geq x \geq 0$), $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ проведено на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-8 в автоматичному дискретному режимі з шагом сканування $0,1^0$, $\text{FeK}\alpha$ випромінювання з Мп-фільтром. Дифрактограма оброблена програмою первинної обробки DIFWIN, яка виконала процедуру сглажування спектра, відділення фону і обчислення параметрів максимумів.

Резистивні властивості одержаних зразків

вимірювали стандартним чотирьохконтактним методом з використанням індій-галієвої евтектики в інтервалі температур 300-78 К.

II. Результати та їх обговорення

Рентгенографічний аналіз показав, що в системах $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 1$), де $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ утворюються неперевні ряди твердих розчинів. Всі одержані зразки та $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Dy}$) однофазні, мають орторомбічну структуру, пр.гр. Pmmm та відповідають Y-123 фазі. Дифракційні піки, що відповідають оксидам або іншим фазам відсутні. Розрахунок параметрів елементарних комірок показав, що в системах $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 1$), де $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ із збільшенням x параметри a, b, c зменшуються (табл. 1), відповідно зменшується і об'єм елементарної комірки кристалічної ґратки. Залежність зміни об'єму елементарної комірки від ступеню заміщення Ln/Ln' наведена на рис. 1. Зменшення об'єму елементарної комірки можна пояснити тим, що іонний радіус La^{3+} більше за іонні радіуси $\text{Y}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$

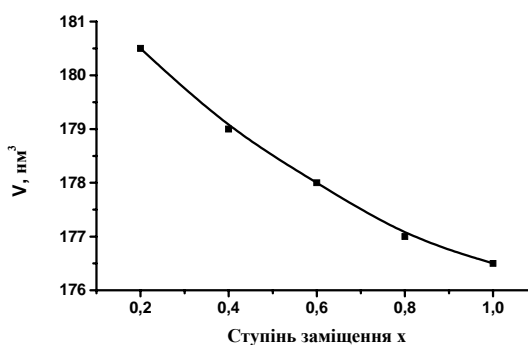


Рис. 1. Залежність об'єму комірки кристалічної ґратки V від ступеня заміщення x для системи $\text{Sm}_x\text{La}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

та Yb^{3+} , Lu^{3+} .

В системах $\text{Ln}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}$) за даними рентгенографічного аналізу утворюються обмежені ряди твердих розчинів. Спроба синтезувати сполуку $\text{LuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ виявилася невдалою. Утворення однофазних зразків в системі $\text{La}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ можливо в межах $0,2 \geq x \geq 0$, а в системі $\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ – лише в межах $0,1 \geq x \geq 0$. Виходячи з даних експерименту можна зробити висновок, що зі зменшенням радіусу заміщаючого іону можливість утворення структури Y-123 зменшується.

Вимірювання резистивних властивостей показало, що всі однофазні зразки $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ та

$\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ проявляли властивості високотемпературних надпровідників. Проведені дослідження показали, що температура переходу до надпровідного стану при температурі вище 77 К спостерігається майже для всіх $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ та $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, але дещо відрізняється між собою та знаходяться в межах від 0 до 1, крім Lu. Для гомогенних зразків в системах $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ критична температура переходу в надпровідний стан $T_c < 90$ К.

- [1] Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин Химические принципы получения металлоксидных сверхпроводников // *Успехи химии*, **69**(1), с.1-34 (2000).
- [2] E. Sudhakar Reddy, G.J. Schmitz. Superconducting foams. // *Supercond. Sci. Technol*, **15**, pp. L21-24 (2002).
- [3] B.N. Lin, Y.M. Lin, H.M. Luo. Crystallographic and physical properties of new orthorhombic $\text{Cu-1212 RBa}_2\text{-xR}'_x\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ system ($\text{R}, \text{R}' = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) // *Physica C*, **341**, pp. 407-410 (2000).
- [4] A.M. Umarji, S. Somasundaraman. Structure and superconducting properties of lanthanide barium cooper oxide ($\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$) and yttrium barium cooper oxide ($\text{Y}_{1-x}\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$) // *Mod.Lett.B*, **3**, p.735 (1989).
- [5] F. Prado, A. Caneiro, A. Serquis. High temperature thermodynamic properties, orthorhombic/tetragonal transition and phase stability of $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ and related R 123 compounds. // *Physica C*, **295**, pp. 235-249 (1998).
- [6] А.П. Можяев, В.И. Першин, В.П. Шабатин. Методы синтеза высокотемпературных сверхпроводников // *Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И.Менделеева*, XXXIV(4), сс. 504-508 (1989)/
- [7] Г. Шарло. *Методы аналитической химии*: Пер. с франц. Химия, М. 972 с. (1965).
- [8] Г. Шварценбах, Г. Флашка. *Комплексонометрическое титрование*: Пер. с нем. Химия, М. 360с. (1970).

Y.A. Shaforost¹, S.A. Nedilko², O.G. Zenkovich², M.A. Zelenko²

Substitution in HTSC-systems $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$)

¹Bogdan Khmelnytskyi Cherkassy National University, Department of Chemistry, Shevchenko av., 81, 18031, Cherkassy, Ukraine, ZdorYulia@ukr.net

²Taras Shevchenko Kyiv National University, Department of Chemistry, Volodymyrska str., 60, 01033, Kyiv, Ukraine, nedilko@univ.kiev.ua

The ceramic materials $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) were synthesized using the ceramic technique. Formation high-temperature superconducting materials $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, dependence substitution on critical temperature for $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) was studied.