

С.А. Неділько, Д.Д. Наумова

Дослідження впливу заміщення Sr на Ln у Ві-вмісній надпровідній кераміці

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, м. Київ, вул. Володимирська, 60,
E-mail: Naumova-Dina@rambler.ru*

Вивчено утворення ВТНП систем $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_y$ і показано що заміщення Sr на La, Nd, Eu, Ho, Er, Lu призводить до зміни параметрів кристалічної ґратки, електрофізичних властивостей та кисневої стехіометрії. Рентгенографічні дослідження показали, що ці системи при значенні $x \geq 0,2$ системи гетерогенні.

При заміщенні Sr на Ln відбувається зниження температури переходу в надпровідний стан нижче температури кипіння рідкого азоту. Загальний вміст кисню (y) зростає при збільшенні x в порівнянні з чистою $\text{Bi}_2\text{212}$ фазою.

Ключові слова: купрати, надпровідники, синтез, гетеровалентне заміщення.

Стаття поступила до редакції 15.05.2010; прийнята до друку 15.09.2010.

Вступ

Увага до високотемпературних надпровідників пояснюється в першу чергу тим, що підвищення робочої температури до азотної (а в перспективі – до кімнатної) дозволить істотно спростити та удешевити надпровідні пристрої, оскільки вартість холодоагенту та витрати на підтримку необхідної температури знижуються в 50-100 разів.

Можливості практичного використання ВТНП - матеріалів залишаються багатообіцяючими для мікроелектроніки, медицини, ефективних систем виробництва, накопичення та передачі енергії [1-4].

Одним із найперспективніших для практичного застосування у вигляді дротів, стрічок вважаються надпровідний купрат $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$, який має високу критичну температуру переходу у надпровідний стан [5]. Для цієї сполуки важливо встановити вплив заміщення на взаємозв'язки між хімічним складом, структурою та електрофізичними властивостями, що сприяє розумінню природи надпровідності.

Саме тому метою даної роботи було вивчення впливу заміщень на фазовий склад, фізичні властивості у системі $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_y$, (Ln-La, Nd, Eu, Gd, Ho, Er, Lu) при значенні x від 0,05 до 0,5. Встановити залежність параметрів кристалічної ґратки та температури переходу в надпровідний стан, вивчити питання кисневої стехіометрії в залежності від складу досліджуваних систем від ступеня заміщення.

I. Методика експерименту

Полікристалічні зразки складних купратів на основі бісмуту складу

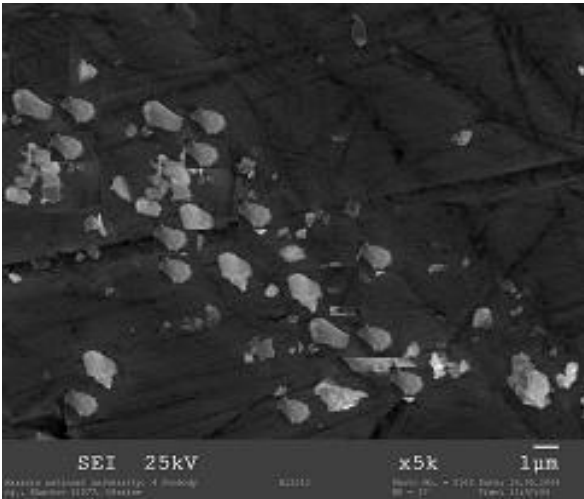
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$, одержували двоступінчатим твердофазним методом з використанням прекурсору. Всі вихідні речовини були кваліфікації не нижче «х.ч». Вміст катіонів кальцію, стронцію, рідкісноземельних елементів і міді та вісмуту визначали методом трилонометричного титрування [6].

Порошки SrCO_3 , CaCO_3 , CuO змішували в стехіометричному відношенні 2:1:2, ретельно перетирали і відпалювали в печі при температурі 840°C протягом 48 годин до зникнення ліній CO_3^{2-} в ІЧ-спектрах, одержуючи тим самим прекурсор для подальшого синтезу заданих складів. Потім до прекурсору додавали розраховані кількості оксидів вісмуту та обраного лантаноїду, ретельно гомогенізували суміш в агатовій ступці, пресували таблетки і відпалювали при 840°C протягом 100 годин з проміжним перетиранням.

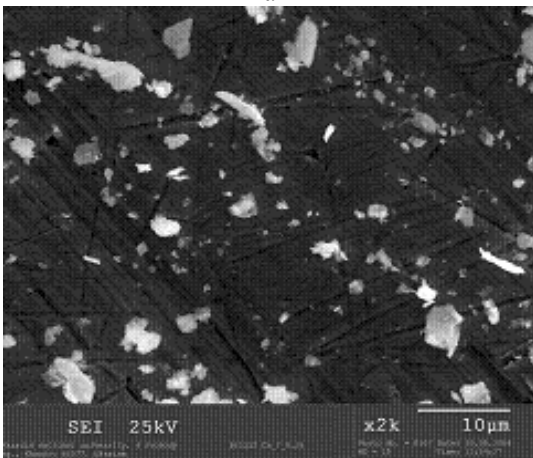
Загартування зразків проводили при швидкому охолодженні від температури прожарювання до кімнатної температури.

Параметри кристалічних ґраток і фазовий склад визначали рентгенографічним методом на порошках (Shimadzu LabX XRD-6000; $\lambda(\text{Cu } K_{\alpha 1}) = 1,54056 \text{ \AA}$ з Ni фільтром).

ІЧ-спектри поглинання продуктів відпалювання



а



б

Рис. 1. ПЕМ фотографії зразків складу $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.95}\text{Er}_{0.05}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (а) та $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Er}_{0.5}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (б).

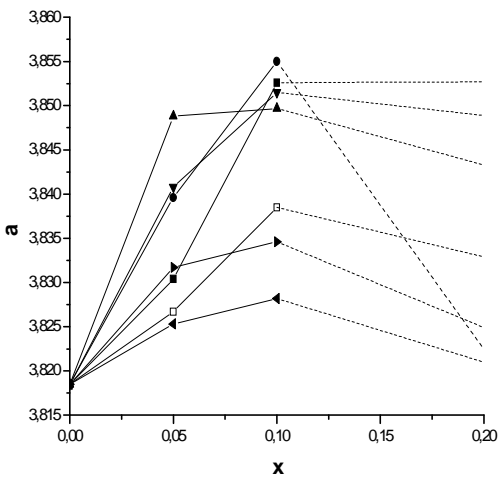


Рис. 2. Залежність параметру елементарної комірки a від ступеня заміщення x для системи складу $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (де Ln - ■- La, -●- Nd, -▲- Eu, -▼- Gd, -□- Ho, -▶- Er, -◀- Lu $0 \leq x \leq 0,2$).

записували на спектрофотометрі Spectrum BX FT-IR (Perkin Elmer) в області $1200-1800 \text{ cm}^{-1}$, використовуючи методику пресування таблеток з

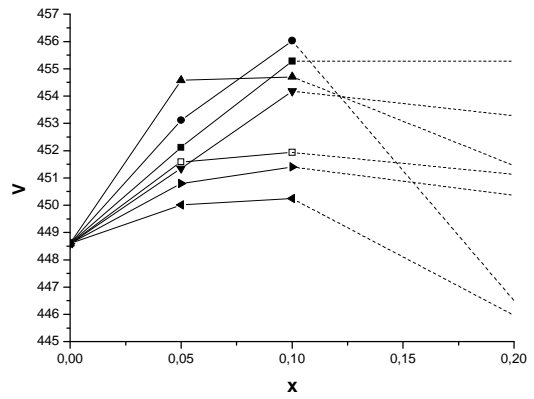


Рис. 3. Залежність об'єму елементарної комірки (V) від ступеня заміщення x для системи складу $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (де Ln - ■- La, -●- Nd, -▲- Eu, -▼- Gd, -□- Ho, -▶- Er, -▶- Lu $0 \leq x \leq 0,2$).

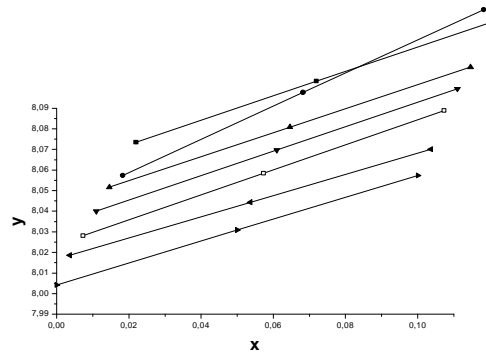


Рис. 4. Залежність вмісту кисню (y) від ступеня заміщення x в системі $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (де Ln - ■- La, -●- Nd, -▲- Eu, -▼- Gd, -□- Ho, -▶- Er, -▶- Lu $0 \leq x \leq 0,2$).

КВт

Резистивні вимірювання проводили в інтервалі температур $300-78 \text{ K}$ стандартним чотирьохконтактним методом з використанням індій-галієвої евтектики.

Просвічуючу електронну мікроскопію (ПЕМ) проводили на електронному мікроскопі Hitachi S2400.

Дослідження кисневої стехіометрії проводили титриметричним методом [7]. Похибка визначення при цьому складає $0,02$.

II. Експериментальна частина

Рентгенографічні дослідження зразків складу $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Ln- La, Gd, Eu, Er, Nd, Ho, Lu) показали, що межі гомогенності для всіх лантанодів складають $0 \leq x \leq 0,1$. При збільшенні значення $x=0,2$ поряд з фазою Bi-2212 з'являються домішки фази Bi-2201, а також CaCu_2O_3 , CuO.

Мікроструктуру зразків $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Ln-

La, Gd, Eu, Er, Nd, Ho, Lu $0 \leq x \leq 0,5$) було досліджено методом просвічуючої електронної мікроскопії і встановлено, що розміри кристалітів знаходяться в межах 2-2,2 мкм.

За даними електронної мікроскопії видно, що структура зразка $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,95}\text{Er}_{0,05}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (рис. 1. а) є досить однорідною і для неї характерні достатньо чіткі зерна. Порівняння даних рентгенографічного аналізу і просочуючої електронної мікроскопії дозволяє говорити про те, що склад зразків відповідає фазі Bi2212. Зі збільшенням ступеня заміщення x , зокрема у випадку Ln-Er $x = 0,5$ (рис.1. б), наряду з більш крупними зернами фази Bi2212 з'являються дрібні зерна, які можна ідентифікувати як домішкові фази. Ці дані узгоджуються з даними рентгенографічного аналізу.

На рис. 2 та рис. 3. приведена залежність параметрів елементарної комірки a (А), V (Б) від ступеня заміщення x для системи складу Bi 2212 де Sr заміщений на La, Nd, Eu, Gd, Ho, Er, Lu.

Рентгенографічні дослідження показали, що в системах $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Ln- La, Nd, Eu, Ho, Er, Lu) при значенні $x \geq 0,2$ системи гетерогенні.

Аналізуючи зміну параметрів кристалічної решітки, а також враховуючи іонні радіуси Ln, Bi, Sr та Ca, іони Ln скоріше всього знаходяться в позиціях Ca або Sr. При цьому La та Nd ймовірно входять в позиції Sr. А інші Ln, які мають менші іонні радіуси, входять в позицію Ca.

Вимірювання залежності опору від температури показали, що критична температура переходу в надпровідний стан для чистого B2212 зразка складає 92 K, а при заміщенні Sr на Ln температура переходу в надпровідний стан зменшується нижче температури кипіння рідкого азоту.

Методом йодометричного титрування було досліджено зв'язок між вмістом кисню y та ступенем заміщення x . Для гомогенних зразків при збільшенні x зростає загальний вміст кисню (y) в порівнянні з чистою Bi-2212 фазою. Таке збільшення можна пояснити заміною катіона двовалентного стронцію на катіон тривалентного рідкісноземельного елемента.

Встановлено, що зміна величини кисневого індексу не впливає на структуру кристалічної решітки. Величина кисневого індексу змінюється відповідно до зміни іонного радіуса катіону рідкісноземельного елемента. рис. 4.

Дослідження впливу заміщення в системі Bi2212 на параметри кристалічної ґратки, електрофізичні властивості та кисневу стехіометрію дозволяє зрозуміти природу та механізм високотемпературної надпровідності для подальшого практичного застосування.

*Неділько С.А. – доктор хімічних наук, професор;
Наумова Д.Д. – аспірант.*

- [1] Е.А. Гудилин, Ю.Д. Третьяков Химические принципы получения металлоксидных с-срхпроводников. // *Успехи химии*, **69**(1), сс.1-34 (2000)
- [2] J.M. Tarascon, W.R. McKinnon, P. Barboux. et al. Preparation, structure and properties of the superconducting compound series $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ with $n = 1, 2$ and 3 // *Phys. Rev. B*. **V. 2.** (13). pp. 8885-8895 (1988).
- [3] А.П. Малоземов и др. *Высокотемпературная сверхпроводимость*. Мир, М. (1988).
- [4] К.С. Лихарев, В.С. Семенов, А.Б. Зорин. *Возможности для сверхпроводниковой электроники*. ВИНТИ (1988).
- [5] Н.В. Антонова, М.Н. Воловик, С.А. Недилько. Химическая деградация висмутсодержащей высокотемпературной сверхпроводящей керамики // *Укр. хим. журнал*. **57**(7), сс. 705-707 (1991).
- [6] Г. Шварценбах, Г. Флашка. *Комплексометрическое титрование*: Пер. с нем. Химия, М. 360 с. (1970).
- [7] Н.Ф. Захарчук, Т.П. Федина, Н.С. Борисова. Определение кислорода в ВТСП материалах методом йодометрии. Новые возможности и перспективы метода.// *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*. **4**(7), сс. 1391-1399 (1991)

S.A. Nedilko, D.D. Naumova

Investigation of Sr/Ln Substitution in Bi-Containing HTSC Ceramics

*Kyiv Taras Shevchenko National University
60 Volodymyrs'ka St., 01033 Kyiv-1, Ukraine*

Formation of $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_y$ HTSC compounds has been investigated. It was shown, that Sr/ La, Nd, Eu, Ho, Er, Lu substitution influences on crystal structure, electrophysical properties and oxygen stoichiometry. X-ray researches shown, that samples with x higher than 0,2 are heterogenic.

Sr/La substitution leads to decrease of critical temperature below liquid nitrogen boiling point temperature. Total oxygen content increases with x comparing to pure Bi2212 phase.

Key words: cuprates, superconductors, synthesis, heterovalent substitution.