

С.А. Неділько, О.Б. Ничипорук

Заміщення Eu на Ln в системах складу $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ і $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ (Ln = Pr, Tb: $0 \leq x \leq 0,5$)

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет, вул. Володимирська, 60. 01033, Київ, Україна. E-mail: nedilko@univ.kiev.ua

Синтезовано зразки у системах $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ і $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ (Ln=Pr, Tb: $0 \leq x \leq 0,5$) за керамічною технологією. В кожній системі проведено рентгенографічні дослідження сполук, визначено вміст кисню (y) та залежність його вмісту від ступеня заміщення РЗЕ. Вивчена електропровідність зразків та знайдена залежність надпровідних властивостей від типу заміщених атомів.

Ключові слова: високотемпературна надпровідність, параметри кристалічної ґратки, киснева стехіометрія, заміщення, твердо фазний синтез.

Стаття постуила до редакції 07.02.2007; прийнята до друку 15.06.2007.

Вступ

Купрати на основі рідкісноземельних елементів Ln123, Ln124 є високотемпературними надпровідними матеріалами, практичне використання яких є перспективним для мікроелектроніки, медицини, створення ефективних систем виробництва, накопичення та передачі енергії.

Відомо, що ітрієва кераміка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ є високотемпературним надпровідником з $T_c=92$ К [1,2]. За даними [2], заміщення ітрію в сполуці $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (123) на РЗЕ, крім Се, Pr, Tb, Pm, майже не впливає на температуру переходу в надпровідний стан ($T_c \approx 90$ К). Можна помітити, що при збільшенні іонного радіусу іонів Ln^{3+} (Ln=La, Nd, Sm, Eu, Pr і Gd) ($\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$) T_c трохи підвищується від лютецію до неодиму, а потім знижується до лантану. Крім того, саме на зразках Nd123 досягнуто найвищі серед Ln123 значення критичної температури та критичної густини струму[3]. Надпровідні 123-фази на основі Се, Tb не утворюються [4].

Основна маса повідомлень торкається вивченню сполук на основі ітрію та менша кількість даних для ВТНП типу 123 і 124, отриманих на основі інших рідкісноземельних елементів, тим часом як європейські ВТНП є більш перспективними порівняно з ітрієвими для напилування плівок надпровідних сполук через широку область гомогенності [5] надпровідних сполук на основі європію.

Заміщення окремих позицій іонів в їх структурі може впливати на електронну структуру ВТНП, вміст кисню, динамічні властивості кристалічної решітки. А це в свою чергу впливає на характеристики НП-

переходу. Особливу увагу в літературі приділяють заміщенню в сполуках типу 123 іонів Cu, у зв'язку з його визначальним значенням в забезпеченні надпровідних властивостей даних ВТНП. Наявність Fe в решітці європейських ВТНП зменшує рухливість кисню, тому в серії зразків $\text{EuBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ вміст кисню є нижчим, ніж у відповідних ітрієвих системах, а в області малих концентрацій ($x \leq 0,15$) нижчим, ніж в не заміщених Eu ВТНП [6].

Надпровідні властивості синтезованих сполук безпосередньо залежать від його 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. Підчас 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 при керамічному методі синтезу як реагенти часто використовують менш стійкі хімічні сполуки, наприклад BaCO_3 , $\text{R}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ та ін. [7], що приводить до утворення більш однорідного за складом продукту.

Для вивчення можливостей стабілізації чи навіть поліпшення надпровідних властивостей було досліджено вплив заміщення Eu на Ln (Ln = Pr, Tb) в системах $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ і $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ (Ln = Pr, Tb: $0 \leq x \leq 0,5$).

I. Мета і об'єкт дослідження

Метою даної роботи є синтез зразків і вивчення надпровідних властивостей ВТНП-матеріалів Eu_{123} і Eu_{124} з частковим заміщенням Європію на Pr, Tb.

Зразки систем $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ і $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$) виготовляли методом твердофазного синтезу з Eu_2O_3 ч., $\text{Tb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ч., $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ч., BaCO_3 ч.д.а., CuO ч.д.а. Вміст основного компоненту визначили методом трилонометричного титрування. Суміші відповідних оксидів, оксалатів та карбонату металів ретельно гомогенізували в агатовій ступці. Спінання зразків проводили при температурі $100\text{--}900^\circ\text{C}$ протягом 5 год. з поступовим підвищенням температури $100^\circ/30$ хв. При максимальній температурі (900°C) зразки витримували: 72 год (системи з Pr), 96 год (системи з Tb). Потім зразки охолоджували. Одержану шихту ще раз перетирали, пресували таблетки. Відпалювали протягом 6 год. в атмосфері кисню з поступовим зниженням температури з 900°C до 450°C та охолоджували разом з пічкою.

Рентгенографічні дослідження проводили на порошках та таблетках (ДРОН-3М; Cu_{Ka} випромінювання з Ni-фільтром). Резистивні вимірювання проводили в інтервалі температур $300\text{--}78\text{K}$ стандартним чотирьохконтактним методом з використанням індій-галієвої евтектики.

Вміст кисню визначали методом йодометричного титрування [8].

II. Результати та їх обговорення

Рентгенографічно встановлено, що всі синтезовані зразки у системах $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ і $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$) ізоструктурні 123 і 124-фазам відповідно. Для кожної системи встановлено параметри кристалічних ґраток (a, b, c, V), визначено вміст кисню (y) та T_c .

Всі сполуки $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$) мають орторомбічну структуру перовскітного типу (як і $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$), а сполуки $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$)-як $\text{EuBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$, періоди та об'єми елементарних комірок яких змінюються відповідно до значення іонного радіусу Ln.

Вихідні зразки Eu_{123} і Eu_{124} є однофазними із звичайними параметрами решітки. Так як значення іонного радіусу Eu^{3+} є більшим порівняно з Y^{3+} , тому

і значення параметрів решіток дещо змінюються порівняно з аналогічними Y_{123} , Y_{124} (табл. 1).

При заміщенні Європію на Pr із збільшенням ступеня заміщення зразки стають багатофазовими. Для системи $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ область гомогенності лежить в межах значення x від 0 до 0,4. В системі $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) зразки гомогенні до значення $x \leq 0,3$. Із збільшенням вмісту Pr зразки багатофазові. Так як значення іонного радіусу празеодиму перевищує значення іонного радіусу Європію, тому очевидним спостерігається зростання параметрів елементарних решіток в гомогенних зразках обох систем $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ та $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$). В даних системах значення параметру a практично не змінюється, параметр c поступово збільшується, при цьому зростає об'єм елементарної комірки. Цікавим видається факт подібної закономірної зміни параметрів a і c від вмісту Pr в обох системах.

В системах із заміщенням Європію на тербій спостерігається поступове зменшення об'єму елементарної комірки. Це пояснюється меншим значенням іонного радіусу тербію порівняно з Eu. Область гомогенності для обох систем $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ і $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) знаходиться в межах значення $0 \leq x \leq 0,3$. В системі $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) із зростанням вмісту тербію зменшуються параметри a і c . В системі $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) в гомогенних зразках поступово зменшується лише параметр a . Закономірної зміни параметру c із зростанням вмісту тербію в даній системі не виявлено. При більшому ступені заміщення Європію на тербій зразки стають багатофазними.

Нами було визначено загальний вміст кисню для гомогенних зразків в усіх синтезованих системах. В системах $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$) чіткої зміни значення y залежно від ступеню заміщення Європію на відповідний елемент не виявлено. Значення y змінюються зигзагоподібно і знаходяться в межах похибки експерименту, хоча межі кореляції є не широкими і знаходяться в межах $6,96 \leq y \leq 7,00$. В зв'язку з особливостями структури систем типу 124 вміст кисню в гомогенних зразках $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$) сталий і за деякими виключеннями у має значення 8.

Параметри кристалічних ґраток фаз синтезованих систем та значення y наведено в табл. 2.

Проведені резистивні вимірювання показали, що заміщення Європію на празеодим і тербій приводить

Таблиця 1

Параметри кристалічних ґраток, значення T_c для гомогенних систем $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ і $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($\text{R} = \text{Y, Eu}$) та іонні радіуси елементів

R		$r_{\text{іон}}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	T_c, K
123	Y	1.019	3,839	3,884	11,655	173,78	92
	Eu	1.066	3,838	3,891	11,660	174,13	93,5
124	Y	1.019	3,837	3,865	27,260	404,27	80
	Eu	1.066	3,843	3,874	27,324	406,79	108-85

Таблиця 2

Параметри кристалічних ґраток, температури переходу у надпровідний стан та вміст кисню для гомогенних систем $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ і $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$)

Формула речовини	a, Å ±0,004	c, Å ±0,002	V, Å ³ ±0,23	T _c , К	y
$\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,838	11,660	174,13	93,5	7,00
$\text{Eu}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,836	11,664	174,27	98	7,00
$\text{Eu}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,837	11,670	174,41	96	6,98
$\text{Eu}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,836	11,675	174,45		6,98
$\text{Eu}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,840	11,676	174,64		7,00
$\text{Eu}_{0,6}\text{Pr}_{0,4}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,839	11,684	174,71		6,96
$\text{Eu}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,832	11,650	173,71	105	7,00
$\text{Eu}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,829	11,642	173,45	100,5	6,98
$\text{Eu}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,826	11,638	173,25		6,98
$\text{Eu}_{0,7}\text{Tb}_{0,3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,825	11,632	173,12		7,00
$\text{EuBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,843	27,324	406,79	108-85	8,00
$\text{Eu}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,840	27,438	409,44	110	8,00
$\text{Eu}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,844	27,452	409,90	102	8,00
$\text{Eu}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,841	27,462	410,07		7,98
$\text{Eu}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,842	27,480	410,38		8,00
$\text{Eu}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,840	27,318	406,39	114	8,00
$\text{Eu}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,839	27,322	406,15		8,00
$\text{Eu}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,837	27,324	405,74		7,96
$\text{Eu}_{0,7}\text{Tb}_{0,3}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,835	27,296	405,41		8,00

до зниження температури переходу в надпровідний стан. Для системи $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{Ln}=\text{Pr, Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$) при заміщенні европію на празеодим та тербій надпровідність при температурі вище 78К зберігається до $x=0,1$ (табл.2, рис.1). В системі $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($\text{Ln}=\text{Pr, Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$) при заміщенні европію на празеодим надпровідність також зберігається до $x=0,1$ (табл.2, рис.2). У випадку з тербієм вище 78 К надпровідність фіксується лише до $x=0,05$ (табл.2). При збільшенні ступеня заміщення европію на празеодим та тербій в обох системах $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{Ln}=\text{Pr, Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$) і $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($\text{Ln}=\text{Pr, Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$) відповідно надпровідність при температурах вище 78К зникає.

Більшість синтезованих зразків в системах $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{Ln}=\text{Pr, Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$) і $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($\text{Ln}=\text{Pr, Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$) є однорідними, для них характерні досить чіткі зерна. Співставлення даних просвічуючої електронної мікроскопії та рентгенографічного аналізу дозволяє говорити про те, що склад зразків $\text{Eu}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ та $\text{Eu}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ відповідає фазі Eu 124 (рис.3 а), б),

в). Проте для зразка $\text{Eu}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ характерна наявність зерен різного розміру (рис.3 в). Більш крупні зерна утворилися шляхом склеювання дрібних. Проте зразки є однофазними до ступеня заміщення $x \geq 0,4$. Ці дані збігаються з даними рентгенофазового аналізу.

Висновки

В результаті експерименту визначені залежності параметрів елементарної комірки, вміст кисню, вивчена електропровідність всіх гомогенних зразків в системах $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ і $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($\text{Ln}=\text{Pr, Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$) та знайдена залежність надпровідних властивостей від ступеню заміщення на відповідний елемент.

Неділько С.А. – д.х.н., професор кафедри неорганічної хімії;
Ничипорук О.Б. – аспірант.

- [1] P.H. Hor, R.B. Meng, Y.Q. Wang et al. Superconductivity abover 90 K in the square-planar compound system $\text{ABa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ A=Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Er and Lu//Phys.Rev.Lett.V.58.№18.pp.1891-1894.(1987)
- [2] С.Ф. Пашин, Е.В. Антинов, Л.М. Ковба Влияние катионного замещения в твердых растворах $\text{YBa}_2\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на температуру сверхпроводимости //Сверхпроводимость: физика, химия, техника. Т.3.№ 10.Ч.2.с.с.2386-2389 (1990).
- [3] Yu.D. Tret'yakov, E.A. Goodilin Fundamental chemical aspects of the synthesis of neodymium-barium cuprates // Russian Journal of Inorganic Chemistry.-.V.46.№3.-pp.S203-S2034 (2001)

- [4] P. Sladeczek, U. Neukirch., Simmons. et al. T_c superssion and rare-earth valency in $Y_{1-x}M_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (M=Ce, Pr, Tb) // *Physica*. Vol.C153-155.pp. 916-917 (1988).
- [5] А.А. Дитягъев, Ю.Н. Русняк, Е.М. Соколовская – *СФХТ*, т.2, №4,с.с.94-96. (1989)
- [6] Р.А. Стукан, В.Е. Прусаков, А.Г. Книжник, О.В. Кононов, Е.Ф. Макаров. Изучение методом гамма-резонансной пектроскопии ВТСП соединений $EuBa_2Cu_3O_y$ допированных железом // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, т.4, №12,с.с.2368-2373. (1991)
- [7] T. Aselage, K. Keefer // *J.Mater. Res.* V. 3, № 6. P. 1279-1285 (1988)
- [8] 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*, Т.4.№7.с.с.1391-1399. (1991).