

С.А. Неділько¹, Т.А. Войтенко¹, М.А. Зеленько¹, М.О. Оболенський²,
М.М. Чеботаєв², В.І. Білецький²

Високотемпературна надпровідна кераміка в системах $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+z}$ (Ln-La, Nd, Y)

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет,
вул. Володимирська, 60, Київ, 01033, Україна, nedilko@univ.kiev.ua

²Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, фізичний факультет,
пл. Свободи, 4, Харків, 61000, Україна

Твердофазним методом з попереднім одержанням прекурсору синтезовано керамічні матеріали складу $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+z}$ (Ln-La, Nd, Y). Проведено дослідження ділянки гомогенності, фазового складу, структурних характеристик та кисневої стехіометрії систем $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+z}$ (Ln-La, Nd, Y) від ступеня заміщення x та температури переходу у надпровідний стан $T_c^{\text{он}}$. Вивчено магнітну сприйнятливості синтезованих зразків.

Ключові слова: високотемпературна надпровідність, рідкісноземельні елементи, критична температура, оксигенна стехіометрія, твердофазний синтез.

Стаття постуила до редакції 20.01.2007; прийнята до друку 14.09.2007.

Вступ

Високотемпературні надпровідні матеріали на основі оксиду бісмуту знайшли своє практичне застосування в техніці, зокрема при виготовленні довгомірних виробів (стрічок, дротів тощо) [1]. Відомо, що властивості керамічних матеріалів в більшості випадків суттєво залежать від температурних режимів обробки, хімічного складу, середовища та вмісту кисену. Причому, саме наявність оксиген-дефіцитних областей розглядається багатьма дослідниками як найбільш ймовірний механізм утворення центрів піннінгу [2-4]. Тому, варіювання катіонного складу, зокрема $\text{Bi}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$, дозволить змінювати електрофізичні характеристики та оксигенну стехіометрію сполук складу $\text{Bi}2201$, що буде корисним для всебічного вивчення властивостей даних ВТНП матеріалів і дозволить встановити характер зв'язку між хімічним складом, температурою переходу у надпровідний стан та оксигенною стехіометрією для кераміки цього складу.

I. Об'єкт та мета дослідження

Метою даної роботи є дослідження впливу заміщення бісмуту рідкісноземельними елементами на фазовий склад, структурні параметри,

електрофізичні властивості та оксигенну стехіометрію ВТНП кераміки складу $\text{Bi}2201$.

Полікристалічні зразки складних купратів бісмуту складу $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+z}$ (Ln-La, Nd, Y) одержували двоступінчатим твердофазним методом з попереднім одержанням прекурсору [5]. Всі вихідні речовини були кваліфікації не нижче «х.ч». Вміст катіонів бісмуту, стронцію, рідкісноземельних елементів і купруму у вихідних компонентах визначали методом трилометричного титрування [6]. На першій стадії одержували прекурсор. Порошки SrCO_3 , CuO змішували в стехіометричному відношенні 2:1, ретельно перетирали і відпалювали в печі при температурі 800°C протягом 6 годин. Повноту відпалення CO_3^{2-} іонів перевіряли ІЧ-спектроскопічним методом. До синтезованого прекурсору додавали розраховані кількості оксидів бісмуту, лантану, ітрію, та неодиму, ретельно гомогенізували суміш в агатовій ступці, пресували таблетки і відпалювали при 830°C протягом 48 годин з проміжним перетиранням.

ІЧ-спектри поглинання продуктів відпалювання записували на спектрофотометрі UR-10 на ділянці $1200-1800\text{ см}^{-1}$, пресуючи таблетки з KBr.

Фазовий склад і параметри елементарних комірок визначали рентгенографічним методом на порошках (ДРОН-3М; $\text{Cu}_{K\alpha}$ випромінювання з Ni-фільтром). Дифрактограми записували зі швидкістю 1 град./хв..

Вимірювання критичної температури зразків складу $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+z}$ (Ln-La, Nd, Y) проводили

Таблиця

Параметри елементарної комірки, критична температура T_c , загальний вміст кисню у та вміст мобільного кисню z для сполук складу $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_{6+z}$ (Ln-La, Nd, Y)

Склад	$a \pm 0,0003$, нм	$c \pm 0,002$, нм	$V \pm 0,003$, нм ³	T_c	y	z
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+z}$	0,3802	2,459	0,356	-	6,09	0,09
$\text{Bi}_{1,9}\text{La}_{0,1}\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+z}$	0,3803	2,461	0,356	12	6,22	0,22
$\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+z}$	0,3805	2,461	0,356	20	6,25	0,25
$\text{Bi}_{1,7}\text{La}_{0,3}\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+z}$	0,3806	2,461	0,356	8	6,25	0,25
$\text{Bi}_{1,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+z}$	0,3799	2,463	0,355	-	6,11	0,11
$\text{Bi}_{1,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+z}$	0,3798	2,457	0,355	-	6,17	0,17
$\text{Bi}_{1,7}\text{Nd}_{0,3}\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+z}$	0,3798	2,456	0,354	-	6,18	0,18
$\text{Bi}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+z}$	0,3798	2,457	0,355	-	6,11	0,11
$\text{Bi}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+z}$	0,3797	2,457	0,354	-	6,15	0,15
$\text{Bi}_{1,7}\text{Y}_{0,3}\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+z}$	0,3797	2,456	0,354	-	6,15	0,15

індуктивним методом по зміні комплексної магнітної сприйнятливості на частоті 1985 Гц за допомогою фазочутливого нановольтметра «MERA» при швидкості зміни температури 1 К/хв. Зразки для вимірювань були вирізані із таблеток у вигляді паралелепіпедів розміром $2 \times 2 \times 12$ мм.

Вміст кисню визначали методом йодометричного титрування [7].

III. Результати та їх обговорення

Рентгенографічні дослідження показали, що у випадку Ln-La зі збільшенням ступеня заміщення x в системі $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_{6+z}$ (Ln-La, Nd, Y) спостерігається збільшення параметру a в межах похибки та постійність параметру c (табл.) в порівнянні з чистою Bi_{2201} -фазою. При цьому, об'єм елементарної комірки V залишається однаковим для $0 \leq x \leq 0,3$ (табл.), що можна пояснити близькими значеннями йонних радіусів катіонів La^{3+} ($r=1,16 \text{ \AA}$) та Bi^{3+} ($r=1,17 \text{ \AA}$). Для Ln- Nd, Y зі збільшенням ступеня заміщення x параметри a і c зменшуються (табл.), що призводить до зменшення й елементарної комірки V (табл.). Це пов'язано з меншими значеннями йонних радіусів Nd^{3+} ($r=1,109 \text{ \AA}$) та Y^{3+} ($r=1,019 \text{ \AA}$) в порівнянні з йонним радіусом бісмуту ($r=1,17 \text{ \AA}$).

Рентгенографічні дослідження зразків складу $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+z}$ показали, що межі гомогенності для Ln-La, Nd, Y складають $0 \leq x \leq 0,3$. При подальшому зростанні ступеню заміщення x на дифрактограмах з'являються піки, що відповідають домішковим фазам, зокрема Sr_2CuO_3 та CuO . Таким чином, для системи $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ область гомогенності залишається однакою для всіх трьох елементів.

Вимірювання магнітної сприйнятливості зразків складу $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+z}$ (Ln-La, Nd, Y) в інтервалі температур 0-20 К показали, що перехід у надпровідний стан спостерігається лише для зразків з Ln-La (рис.1). Зразки з Ln-Nd, Y у надпровідний стан не переходять, що ймовірно пояснюється меншими значеннями йонного радіусу РЗЕ, в порівнянні з

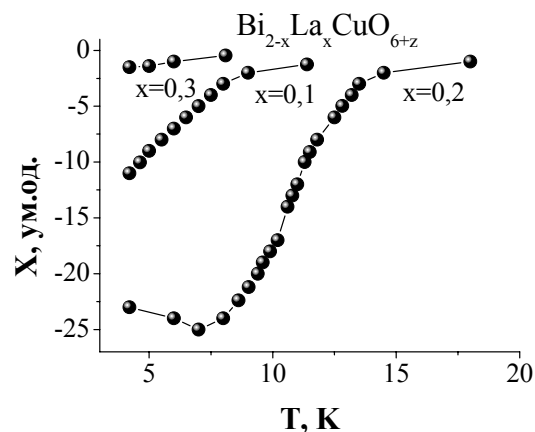


Рис. 1 Температурна залежність магнітної сприйнятливості для зразків складу $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+z}$ бісмутом.

Для дослідження зв'язку між вмістом кисню та ступенем заміщення x було визначено загальний вміст кисню та вміст мобільного кисню у зразках $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+z}$ (Ln-La, Nd, Y).

На рис. показано залежність загального вмісту кисню (y) (рис.2а) та вмісту мобільного кисню z (рис.2б) від ступеня заміщення (x) для зразків складу $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+z}$ (Ln-La, Nd, Y). З рис. 2 видно, що збільшення x ($x = 0,2$) супроводжується збільшенням загального вмісту кисню (y) до $y = 6,25$ для Ln-La, $y = 6,11$ для Ln-Nd, $y = 6,17$ для Ln-Y, $y = 6,15$ у порівнянні з чистою Bi_{2201} фазою ($y = 6,09$). Подальше зростання ступеня заміщення x суттєво на кількість вмісту загального кисню y не впливає. Це пов'язано з тим, що відбувається заміщення тривалентного бісмуту на тривалентний катіон рідкісноземельного елемента, до того ж різниця в радіусах катіонів Bi^{3+} та Ln^{3+} (Ln^{3+} -La, Nd, Y) не є значною.

У зв'язку з заміщенням тривалентного катіону Bi^{3+} на тривалентний катіон рідкісноземельного елемента Ln^{3+} залежність вмісту активного кисню z - ступінь заміщення x (рис. 2, б) має характер

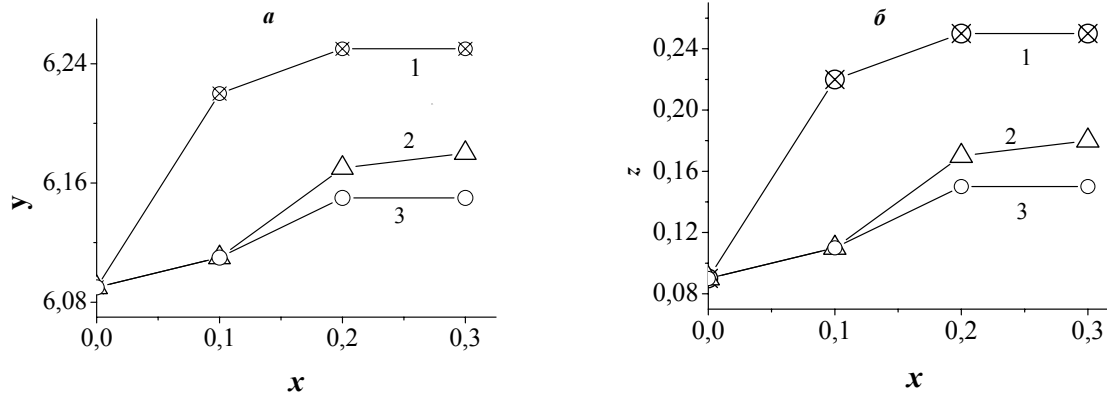


Рис. 2. Залежність загального вмісту кисню у (а) та вмісту активного кисню z (б) від ступеня заміщення x для зразків складу $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+z}$, де 1-Ln-La, 2-Ln-Nd, 3-Ln-Y

ідентичний з залежністю загальний вміст кисню у-ступінь заміщення x (рис. 2, а). Найвірогідніше, що надлишковий кисень при цьому займає вакантні позиції у шарах Bi_2O_2 .

III. Висновки

Таким чином, для сполук складу $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+z}$ (Ln-La, Nd, Y) встановлено межі

гомогенності, досліджено їхній фазовий склад та електрофізичні властивості. Показано немонотонне зростання значення загального вмісту кисню, а відповідно і кисневого індексу z зі збільшенням ступеня заміщення x, в той же час однозначного зв'язку між кисневою стехіометрією та критичною температурою не встановлено.

- [1] Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников // *Успехи химии*, **89**(1), с.1-34 (2000).
- [2] С.В. Черняев, М.М.Кудра, А.П.Можаяев. Катионная и кислородная стехиометрия висмутсодержащих ВТСП // *Журн. неорг. химии*, **38**(4), с.571-576 (1993).
- [3] S. Kambe, K. Abe, K. Koike, Y. Takasugi et. al. Correlation between Cu valence, hole density and T_c of Bi2201, Bi2212 and Bi2223 superconductors // *Applied superconductivity*, **5**(1-6), pp.53-60 (1997).
- [4] Y. Hongjie, M. Zhiqiang, X. Gaojie, Z. Yuheng. Shift of the apical oxygen of the CuO_6 octahedron and the superconductivity in $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_y$ systems // *Phys. Rev. B.*, **59**(13), pp. 8459-8462 (1999).
- [5] X. Gaojie, M. Zhiqiang, Y. Hongjie et. al. Thermoelectric power of the $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_y$ system // *Condens. Matter*, (10), pp. 8843-8850 (1998).
- [6] Г. Шварценбах, Г. Флашка. *Комплексонометрическое титрование*. М., 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, T.A. Voitenko, M.A. Zelenko, M.O. Obolenskiy¹,
V.I. Biletskiy¹, M.M. Chebotaev¹

High Temperature Superconducting Ceramic in the Systems $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+z}$ (Ln-La, Nd, Y)

Taras Shevchenko Kyiv National University, Department of Chemistry,
Volodymyrska str., 60, 01033, Kyiv, Ukraine, nedilko@univ.kiev.ua
*Karazin Kharkiv National University, Department of Physics,
Svobody sq, 4, 61077, Kharkiv, Ukraine

The samples $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+z}$ (Ln-La, Nd, Y) were synthesized using the ceramic technique with precursor. For $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+z}$ (Ln-La, Nd, Y) a homogeneity region, phase composition, structural parameters, oxygen stoichiometry and magnetic susceptibility depend on their composition (x) and T_c^{on} value was study.