

УДК 546. 65' 56' 431

Неділько С.А., Шафорост Ю.А.\*, Зенькович О.Г., Бойко В.І.\* (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, \*Черкаський національний університет ім. Б.Хмельницького)

### КИСНЕВА НЕСТЕХІОМЕТРІЯ ЧАСТКОВО ЗАМІЩЕНИХ 123 ВТНП КУПРАТИВ

*Проведено визначення кисневої нестехіометрії оксидних ВТНП матеріалів складу  $LnBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  з частковим заміщенням  $Ln$  на  $Ln'$  ( $Ln, Ln' — Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ).*

*Ключові слова: високотемпературна надпровідність, складні оксидні сполуки, киснева нестехіометрія.*

**Вступ.** Важливим напрямком дослідження високотемпературної надпровідності є вивчення фізико-хімічних властивостей високотемпературних надпровідників (ВТНП). При вивченні провідності в системі  $Y_2O_3$ -BaO-CuO на початковій стадії дослідження було встановлено, що характер і температура переходу в надпровідний стан залежать від умов термічної обробки зразків (температури й атмосфери випалювання, швидкості охолодження). Спочатку це сприймалося дослідниками як невідтворюваність властивостей матеріалу, проте систематичні дослідження показали, що киснева нестехіометрія сполук є найважливішим чинником, що визначає електрофізичні і магнітні властивості [1].

Всі ВТНП сполуки типу  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  мають перовскітоподібну структуру, дефектну за киснем. Наявність великого числа кисневих вакансій і можливість впорядкування останніх в структурі визначає їх електричні властивості. Багато досліджень присвячено вивченню кисневої нестехіометрії в системах  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Ця проблема є виключно складною. З літературних даних відомо, що температура, загальний тиск та парціальний тиск кисню в системі суттєво впливають на вміст кисню у ВТНП-фазі, особливості упорядкування кисню та сингонію ВТНП-фази, стабільність різних гомологів ВТНП-фази (123, 247 або 124). За даними [1, 2] максимальне значення  $T_c$  досягаються при оптимальному вмісті кисню у ВТНП-фазі. Для  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$   $T_{c(max)} = 93,5$  К при  $\delta=0,06$ , тоді як при  $\delta=0$  та  $\delta=0,15$  значення  $T_c$  складають 87 К.

Експериментально встановлено, що для виникнення надпровідності необхідно, щоб формальна ступінь окиснення міді в  $CuO_2$  шарах була трохи відмінна від +2 і знаходилась в межах від +2,05 до +2,25 (для діркових надпровідників – 123, Bi-, Tl-родин) [3]. Зміна вмісту кисню може привести до суттєвої зміни фазової стабільності, а також до структурних фазових переходів. Так у ферроеластичних фазах  $LnBa_2Cu_3O_z$  відбувається фазовий перехід, який призводить до змінення тетрагональної сингонії кристалів на ромбічну [4]. Тобто, в залежності від індексу кисню  $\delta$  для  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  характерне існування двох модифікацій: тетрагональної (ненадпровідної) і орторомбічної (надпровідної). Як орторомбічна, так і тетрагональна фаза характеризується надструктурою з параметрами елементарної комірки, пов'язаними з параметрами перовскітної комірки  $a_p \approx 3,8$  Å співвідношеннями:  $a \approx b \approx a_p$ ;  $c \approx 3a_p$ . Потроєний надперіод вздовж осі  $c$  утворюється за рахунок впорядкованого розташування за кристалографічними позиціями катіонів рідкісноземельного елемента і барію.

При підвищенні температури може виникати фазовий перехід між орторомбічною та тетрагональною фазами. При низьких температурах і

високому вмісті кисню ( $7-\delta > 6,75-6,8$ ) стійкою є орторомбічна модифікація, що відноситься до просторової групи  $Rm\bar{m}m$  з параметрами ґратки для  $YBa_2Cu_3O_7$ :  $a=3,8185 \text{ \AA}$ ;  $b=3,8856 \text{ \AA}$ ;  $c=11,6804 \text{ \AA}$  [2].

Проте, якщо індекс  $7-\delta$  в сполуці  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  не перевищує 6,65, то атоми кисню розподіляються за обома позиціями в базисній площині  $Cu(1)$ . До втрати кисню призводить підвищення температури в умовах постійного  $p(O_2)$ , що в свою чергу призводить до зняття орторомбічного спотворення. При значеннях  $6,0 < 7-\delta < 6,25-6,4$  для сполуки  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  стійка тетрагональна фаза. Особливістю ідеальної тетрагональної фази ( $P4/m\bar{m}m$ ) з параметрами  $a=b=3,8578$  і  $c=11,8391 \text{ \AA}$  для  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , є повна відсутність кисню в базисній площині для складу з  $\delta=1$  [2].

В системі  $LnBa_2Cu_3O_{7\pm\delta}$  один рідкісноземельний елемент може бути легко заміщений на інший рідкісноземельний елемент, при цьому всі вище перераховані структурні властивості зберігаються. Важливо зазначити, що параметри ґратки, значення температури і індексу кисню для структурного переходу, киснева стехіометрія та інші властивості неоднакові для ізоструктурних  $Ln_{123}$  сполук з різними РЗЕ. З ростом іонного радіуса атома РЗЕ зростає і коефіцієнт дифузії кисню в структурі. Тому в  $Ln_{123}$  збільшується загальний вміст кисню  $7-\delta$  і значення індексу кисню в точці структурного переходу від ітрію до неодиму, а температура переходу, навпаки, знижується при однаковому парціальному тиску  $p(O_2)$  [5]. Це можна також пояснити існуванням вакансій в позиціях  $O(4)$ , кількість яких збільшується із зменшенням іонного радіусу РЗЕ.

Киснева нестехіометрія визначається температурою і парціальним тиском кисню при термічній обробці, ступенем заміщення  $x$ , тобто зміна цих параметрів дає змогу контролювати вміст кисню у широких межах.

Метою даної роботи є дослідження кисневої нестехіометрії надпровідних  $Ln_{123}$  матеріалів при частковому заміщенні  $Ln$  на  $Ln'$  ( $Ln, Ln' — Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ) у  $LnBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

**Методика експерименту.** Зразки системи  $Ln_{1-x}Ln'_xBa_2Cu_3O_{7\pm\delta}$  виготовляли методом твердофазного синтезу з оксидів рідкісноземельних елементів —  $Y_2O_3, La_2O_3, Sm_2O_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3, Dy_2O_3, Ho_2O_3$ , карбонатів —  $Pr_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O, Nd_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O, Tm_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O, Lu_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$ , нітратів —  $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O, Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ , барій карбонату  $BaCO_3$  та купрум (II) оксиду  $CuO$ . Усі вихідні матеріали мали кваліфікацію не гірше ніж «ч.д.а». Реактиви, що використовувались для синтезу керамічних матеріалів були проаналізовані на вміст катіону відповідного металу. Вміст іонів рідкісноземельних елементів визначався прямим трилонометричним титруванням з індикатором ксиленоловим оранжевим [6], купрум(II) — прямим трилонометричним титруванням з індикатором мурексидом [6]. Вміст катіонів  $Ba^{2+}$  визначали ваговим методом [7]. Стехіометричну суміш відповідних оксидів, нітратів або карбонатів металів ретельно гомогенізували в агатовій ступці. Спікання зразків проводили при температурі  $100-900^\circ\text{C}$  протягом 5 годин з поступовим підвищенням температури  $100^\circ/30$  хв. Одержану шихту перетирали і витримували при температурі  $900^\circ\text{C}$  протягом 20 годин для розкладу карбонатів. Наявність карбонатів контролювали методом ІЧ-спектроскопії на UR-10 в області  $1200-1800 \text{ cm}^{-1}$ , пресуючи таблетки з KBr. 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  $900^\circ\text{C}$ . Потім таблетки відпалювали протягом 6 годин в атмосфері кисню з

поступовим зниженням температури з 900°C до 450°C і охолоджували разом з піччю.

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  $0,1^\circ$ ,  $\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$  випромінювання з Mn-фільтром. Дифрактограма оброблена програмою первинної обробки DIFWIN, яка виконала процедуру сгладжування спектра, відділення фону і обчислення параметрів максимумів.

Визначення вмісту кисню твердих розчинів типу Ln123 проводили методом йодометричного титрування. Для аналізу взяли дві наважки  $\approx 0,07\text{--}0,08$  грам. При визначенні загального вмісту купруму у вигляді  $\text{Cu}^{2+}$ , першу наважку порошку масою  $\approx 0,07\text{--}0,08$  г розчиняли в 0,7М розчині HCl на повітрі протягом 30–40 хв. Після цього до одержаної суміші додавали 1М розчин KI. Йод, що при цьому виділявся, відтитровували 0,1н розчином  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . При визначенні загального вмісту купруму, що знаходиться у різних ступенях окиснення  $\text{Cu}^{1+}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$  чи  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Cu}^{3+}$ , другу наважку зразку розчиняли у суміші розчинів 0,7М HCl і 1М KI при перемішуванні на магнітній мішалці протягом 30–40хв. Йод, що виділявся, титрували 0,1н розчином  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Кисневий індекс (y) визначали за формулою:  $y = 6,5 + x/2 + 1,5(V_{II} - V_I)/V_I$ , де  $V_{II}$ ,  $V_I$  — об'єми розчинів натрій тіосульфату, що пішли на титрування наважок порошку на першому і другому етапах відповідно. Різниця об'ємів розчинів натрій тіосульфату ( $V_{II} - V_I$ ), що пішли на титрування, еквівалентна вмісту  $\text{Cu}^{3+}$  і вмісту мобільного кисню у зразках. Похибка визначення вмісту висню при використанні методу йодометричного титрування становить  $\pm 0,02$  на формульну одиницю.

Резистивні властивості одержаних зразків вимірювали стандартним чотирьохконтактним методом з використанням індій-галієвої евтектики в інтервалі температур 300–78 К.

**Результати та їх обчислення.** 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 Ln = Y, Pr, Sm, Gd, Ho, Er, Tm, Yb утворюються неперервні ряди твердих розчинів. Всі одержані тверді розчини та  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (Ln = Nd, Eu, Dy) однофазні, мають орторомбічну структуру, пр.гр.Pmmm та відповідають Y-123 фазі. Дифракційні піки, що відповідають оксидам або іншим фазам відсутні.

Визначені кисневі індекси та розраховані параметри кристалічних ґраток одержаних твердих розчинів в системах  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), де Ln = Sm, Er наведені в табл. 1.

**Таблиця 1.** Параметри елементарної комірки кристалічної ґратки та кисневий індекс (y) сполук у системах  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (Ln, Ln' = Sm, Er)

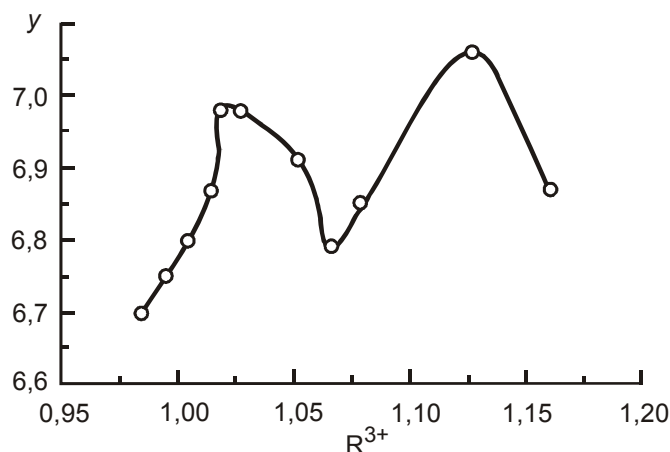
Склад	a, нм	b, нм	c, нм	y
$\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,908(5)	3,924(6)	11,82(1)	6,9
$\text{Sm}_{0,2}\text{La}_{0,8}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,902(6)	3,915(7)	11,82(1)	7,12
$\text{Sm}_{0,4}\text{La}_{0,6}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,899(5)	3,900(8)	11,78(1)	7,24
$\text{Sm}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,891(2)	3,893(2)	11,680(6)	7,46
$\text{Sm}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,891(3)	3,895(3)	11,688(7)	7,58
$\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,859(2)	3,919(2)	11,763(7)	6,9
$\text{Er}_{0,2}\text{La}_{0,8}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,910(4)	3,905(7)	11,71(2)	7,31
$\text{Er}_{0,4}\text{La}_{0,6}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,892(5)	3,929(6)	11,75(2)	7,07
$\text{Er}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,868(8)	3,87(2)	11,70(1)	7,01
$\text{Er}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,88(1)	3,82(1)	11,651(7)	6,97
$\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,888(4)	3,815(2)	11,668(3)	6,8

Кисневі індекси сполук  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Y, La, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$ ) наведені в таблиці 2.

**Таблиця 2.** Кисневий індекс ( $y$ ) сполук  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Y, La, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$ )

Склад	$y$
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	6,98
$\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	6,87
$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	7,06
$\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	6,85
$\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	6,79
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	6,91
$\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	6,98
$\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	6,87
$\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	6,80
$\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	6,70
$\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	6,70

Результати, що наведені у таблиці 2, свідчать про те, що величина кисневого індексу для сполук  $\text{Ln}$  123 ( $\text{Ln} = \text{Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$ ) залежить від рідкісноземельного елемента, тобто від величини його радіусу. На рис. 1 наведено залежність значень кисневого індексу від радіусу рідкісноземельного елемента.



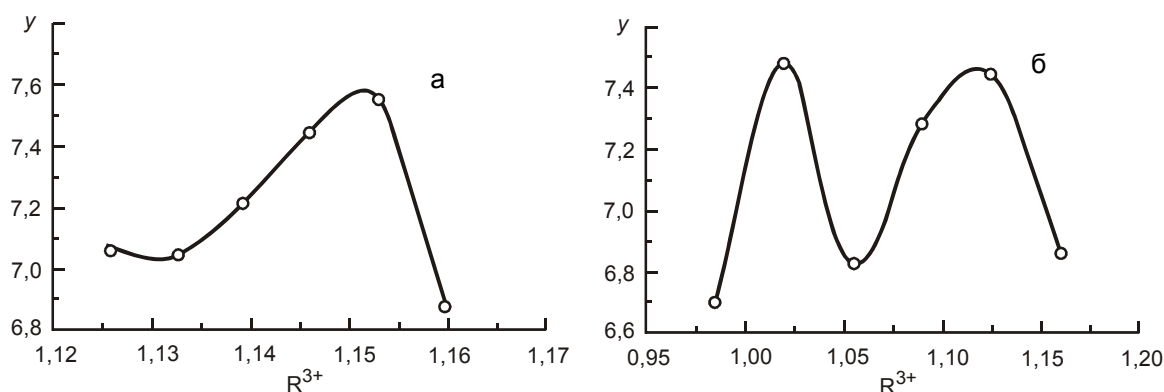
**Рис.1.** Залежність кисневого індексу від радіусу рідкісноземельного елемента

На кривій спостерігаються два чітко визначених максимуми при  $R^{3+} \approx 1,02$ ;  $1,13$  та мінімум при  $R^{3+} \approx 1,07$ . Значення кисневого індексу для всіх  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  знаходяться в межах  $6,7 \leq y \leq 6,98$ , за виключенням  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . Пояснити значення  $y=7,06$  для останнього можна вірогідністю існування празеодиму в даній сполуці у вигляді  $\text{Pr}^{4+}$ .

Проведені дослідження показали складний характер залежності кисневої нестехіометрії від ступеня заміщення  $x$  (змінення величини іонного радіусу  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x$ ) для систем  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Y, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$ ).

Одержана нами залежність кисневого індексу від суми радіусів для  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  суттєво відрізняється від аналогічної залежності для  $\text{La}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . На графіках спостерігається поступова зміна вигляду залежності кисневого індексу від значення суми двох іонних радіусів у відповідних співвідношеннях від плавної кривої з одним максимумом (для празеодиму (рис. 2а)) до кривої з двома чітко визначеними максимумами та одним мінімумом (для ітербію (рис. 2б)). Відмічено, що при заміщенні лантану в

$\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  на Ln з іонним радіусом близьким до  $R^{3+}_{\text{La}}$  графік залежності має вигляд наближений до правильної синусоїди. В системі  $\text{La}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  спостерігається співпадання значень  $R^{3+}$ , на які припадають  $y_{\text{max}}$  та  $y_{\text{min}}$  з загальною залежністю  $y$  від  $R^{3+}_{\text{Ln}}$ .



**Рис.2.** Залежність кисневого індексу від суми радіусів  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x$  ( $\text{Ln}=\text{Pr}$  (а),  $\text{Yb}$  (б))

Резистивні характеристики  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  та  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  були досліджені в інтервалі температур 300–77 К. Надпровідні властивості при температурах, вищих температури кипіння рідкого азоту, зберігаються для всіх  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$  за виключенням  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . Критична температура переходу в надпровідний стан для систем  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  знаходиться в межах  $90 \leq T_c \leq 94$  К.

**Висновки.** В роботі досліджено вплив ізовалентного заміщення  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x$  в  $\text{Ln}123$ . Розраховані кисневі індекси  $y$  і визначена залежність останніх від величин іонних радіусів Ln. Явище кисневої нестехіометрії в високотемпературних надпровідниках типу Ln 123 вивчають досить часто, в той же час одержувані дані є суперечливими, а також досі не встановлено механізм, за яким киснева стехіометрія та структурні особливості впливають на надпровідність в ВТНП-сполуках. Саме тому подальші дослідження в цьому напрямку є дуже актуальними.

### Література

1. Грабой И.Э., Путляев В.И. Кислородная стехиометрия высокотемпературных сверхпроводников // Журн. ВХО им. Д.И.Менделеева, 1989. — Т. 34. — № 4. — С. 473–480.
2. Высокотемпературная сверхпроводимость. Фундаментальные и прикладные исследования / Под ред. Киселёва А.А. — Л.: Машиностроение, 1990. — Вып. 1. — 686 с.
3. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников. // Успехи химии, 2000. — Т. 69. — № 1. — С. 1–34.
4. Th. Wolf. Crystal growth mechanisms and growth anisotropy of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  crystals // J. Cryst. Growth, 1996. — V. 166. — № 1–4. — P. 810–815.
5. Tallon J.L., Flower N.E. Stoichiometric  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  is overdoped // Physica C, 1993. — V. 204. — № 3–4. — P.237–246.
6. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 360 с.
7. Шарло Г. Методы аналитической химии. — М.: Химия, 1965. — 972 с.

© Неділько С.А., Шафорост Ю.А., Зенькович О.Г., Бойко В.І., 2009

Поступила в редакцию 28.03.2009 г.