

УДК 546.56'65'

**Левицька К.Є., Войтенко Т.А., Неділько С.А.** (Київський національний університет імені Тараса Шевченка)

### **РЕНТГЕНОГРАФІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЯВИЩЕ КИСНЕВОЇ НЕСТЕХІОМЕТРІЇ В ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ ЗАМІЩЕННЯ СКЛАДУ $R_xR\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ( $R= \text{Y}, \text{Sm}, \text{Nd}$ )**

*Досліджено вплив гетеровалентного заміщення на параметри елементарної комірки та на кисневу стехіометрію в твердих розчинах заміщення складу  $R_xR\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $R= \text{Y}, \text{Sm}, \text{Nd}$ ).*

*Ключові слова: високотемпературна надпровідність, киснева нестехіометрія.*

#### **Вступ**

Високотемпературні надпровідні сполуки (ВТНП) складу  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  (Y123) з температурою переходу в надпровідний стан приблизно 93 К у вигляді плівок знайшли своє практичне застосування при виготовленні різноманітних прийомних НВЧ приладів. На основі Y123 створена надпровідна піна, яка може стати основою для практично ідеальних обмежувачів небезпечних струмів в електроенергетиці.

В кристалічній структурі орторомбічної фази  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  атоми Cu1 знаходяться в плоскоквадратному оточенні, утвореному атомами кисню O1 і O4. Плоскі фрагменти  $\text{CuO}_4$  об'єднуються в ланцюжки  $(\text{CuO}_2)_\infty$ . По мірі зменшення вмісту кисню орторомбічне викривлення кристалічної решітки, пов'язане з впорядкованим розміщенням кисневих вакансій в площині Cu1, зменшується, надпровідні властивості погіршуються — утворюється тетрагональна фаза. В кристалічній структурі тетрагональної ненадпровідної фази  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  немає ланцюжків з плоских груп  $\text{CuO}_4$ . Атоми Cu1 розташовуються в гантелях, утворених атомами кисню O2 (O2, O3 в орторомбічній фазі) [1].

Застосування принципу електронейтральності до R123-сполук, які піддавалися термічній обробці в потоці кисню показує, що вміст кисню значно перевищує той, що відповідає звичайним ступеням окиснення елементів (міді і барію (+2), а ітрію чи лантаню (+3)), які входять до складу вихідних речовин, що використовуються для синтезу. Це є наслідком утворення міді із ступенем окиснення +3 в площині Cu(1) [1–3].

Явище кисневої нестехіометрії в високотемпературних надпровідниках типу R123 вивчено досить добре, в той же час одержувані дані досить часто є суперечливими, а також досі не встановлено механізм, за яким киснева стехіометрія та структурні особливості впливають на надпровідність в ВТНП-сполуках. Гетеровалентне заміщення є зручним способом впливу на кисневу нестехіометрію і структурні параметри в ВТНП-сполуках і тому може бути корисним методом вивчення зв'язку надпровідних властивостей, структурних характеристик і хімічного складу.

Метою даної роботи був синтез фаз  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (R123,  $R= \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) та твердих розчинів заміщення складу  $\text{R}_x\text{R}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $x = 0,05\text{--}0,5$ ;  $y = 6\text{--}7$ ),

встановлення залежностей між параметрами елементарної комірки та ступеня заміщення  $x$  і дослідження явища кисневої нестехіометрії.

### Експериментальна частина

Як вихідні речовини для синтезу зразків  $RR_xBa_2Cu_3O_y$  ( $R = Y, Nd, Sm$ ) ( $x = 0-0,5$ ), були взяті порошки купрум(II), самарій оксидів, неодим та барій карбонатів у стехіометричних співвідношеннях ( $R:Ba:Cu$  як 1:2:3 для зразків складу  $RBa_2Cu_3O_y$ ; для твердих розчинів також у відповідних співвідношеннях катіонів). На першому етапі суміш вихідних компонентів ретельно перетирала в агатовій ступці і прожарювали в фарфорових тиглях в муфельній печі протягом 12–24 годин при температурі  $900^\circ\text{C}$  до зникнення коливань груп  $CO_3^{2-}$  на ІЧ-спектрах. Потім зразки ретельно гомогенізували, пресували в таблетки діаметром  $\approx 10$  мм, товщиною  $\approx 1-2$  мм і прожарювали їх в печі протягом 24 годин при  $900^\circ\text{C}$  на повітрі. Під час синтезу для покращення контактів між зернами зразки після 12 годин прожарювання подрібнювались в агатовій ступці і знову пресувалися в таблетки. Після цього зразки прожарювали протягом 1 години в тоці кисню при температурі  $700^\circ\text{C}$ , після чого температуру понижували до  $450^\circ\text{C}$  та прожарювали ще протягом 10–12 годин.

Процес розкладу шихти контролювали методом інфрачервоної спектроскопії. ІЧ-спектри поглинання продуктів термолізу записували на спектрофотометрі UR-10 в області  $1200-1700\text{ см}^{-1}$ , використовуючи пресування таблеток з KBr.

Фазовий склад і параметри кристалічних решіток визначали рентгенографічним методом на дифрактометрах ДРОН-3М ( $Cu_{K\alpha}$ -випромінювання з Ni-фільтром, діапазон кутів  $12 < 2\theta < 74^\circ$ , зразки у вигляді таблеток діаметру  $\sim 10$  мм, а також у вигляді порошків) та Shimadzu LabX XRD-6000 ( $Cu_{K\alpha}$ -випромінювання, діапазон кутів  $10 < 2\theta < 90^\circ$ , зразки у вигляді порошків). Зйомку проводили зі швидкістю 2 град./хв. Подальші розрахунки одержаних спектрів (віднесення дифрактограм, розрахунок та уточнення параметрів кристалічної ґратки) проводили на ПК, використовуючи програми Origin, Match, FullProf, X-ray та Difwin. Розрахунок дифрактограм завжди проводився для однакового набору рефлексів (10 для тетрагональної та 15 для орторомбічної сингонії).

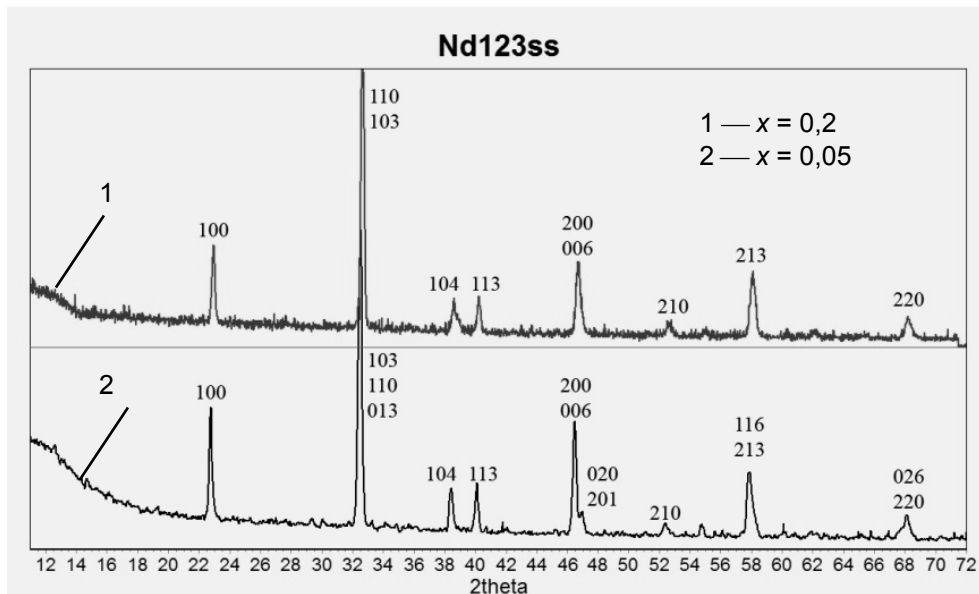
Вміст кисню в твердих розчинах  $R_xRBa_{2-x}Cu_3O_y$  ( $R = Y, Nd, Sm$ ) визначали методом йодометричного титрування [4]. Цей метод є найбільш доступним, водночас він забезпечує високу точність визначення кисню. Похибка визначення індексу кисню методом йодометричного титрування становить 0,02 на формульну одиницю.

### Результати та їх обговорення

Область гомогенності синтезованих твердих розчинів складала  $0 \leq x \leq 0,15$  для  $Y_xYBa_{2-x}Cu_3O_y$ ,  $0 \leq x \leq 0,5$  для  $Sm_xSmBa_{2-x}Cu_3O_y$  та  $0,05 \leq x \leq 0,5$  для  $Nd_xNdBa_{2-x}Cu_3O_y$ . Така мала область гомогенності для ітрію пояснюється великою різницею між йонними радіусами ітрію та барію (0, 101 нм та 0,142 нм відповідно, радіуси за Шенноном).

На рис. 1 наведені дифрактограми зразків складу  $Nd_{0,05}NdBa_{1,95}Cu_3O_{6,71}$  та  $Nd_{0,20}NdBa_{1,80}Cu_3O_{6,69}$  з орторомбічно та тетрагональною будовою відповідно. В межах кутів  $46 \leq 2\theta \leq 48$  при  $0 \leq x \leq 0,15$  піки, що відповідають орторомбічній фазі спостерігаються окремо. При переході орторомбічної фази до тетрагональної при  $x > 0,2$  (при  $x > 0,15$  для систем з самарієм) ці піки з'єднуються і утворюється

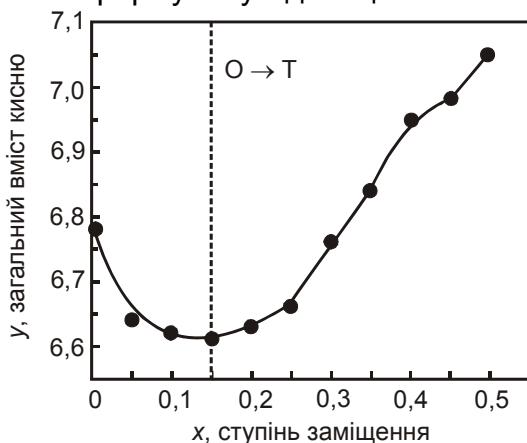
один пік, що відповідає тетрагональній фазі. Для ітрію переходу в межах області гомогенності зафіксовано не було.



**Рис 1.** Рентгенівська дифрактограма зразків складу  $Nd_{0,05}NdBa_{1,95}Cu_3O_{6,71}$  , (орторомбічна сингонія, просторова група Pmmm) та  $Nd_{0,20}NdBa_{1,80}Cu_3O_{6,69}$  (тетрагональна сингонія, просторова група P4/mmm)

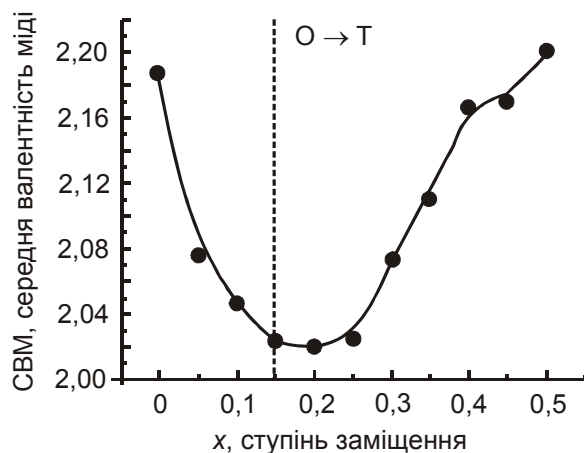
Встановлено, що в усіх досліджуваних системах зі збільшенням ступеня заміщення  $x$  параметри елементарної комірки зменшуються. Внаслідок цього відбувається і зменшення об'єму елементарної комірки  $V$ . Це пов'язано з меншим значенням іонного радіусу катіону РЗЕ в порівнянні з іонним радіусом  $Ba^{2+}$ . Проте для системи  $Nd_xNdBa_{2-x}Cu_3O_y$  спостерігається аномальна залежність параметрів елементарної комірки від ступеня заміщення  $x$  в області  $x$  від 0,3 до 0,5.

Одночасно з рентгенографічним дослідженням було визначено вміст кисню в досліджуваних зразках. Похибка при використанні цього методу складає 0,02 на формульну одиницю. Загальний вміст кисню у складається з оксидного (6,5), додаткового ( $x/2$ ), який компенсує різницю зарядів при гетеровалентному заміщенні барію на РЗЕ та мобільного ( $\delta$ ) кисню, наявність якого обумовлена присутністю міді в ступені окиснення +3. На рис. 2 показано графік залежності загального вмісту кисню ( $y$ ) від ступеня заміщення  $x$  в твердих розчинах  $Sm_xSmBa_{2-x}Cu_3O_y$   $0 \leq x \leq 0,5$ . Як можна бачити, вміст кисню  $y$  з зростанням  $x$  спочатку зменшується, після переходу з орторомбічної фази в тетрагональну збільшується, а при значеннях  $x = 0,5$  перевищує 7.



**Рис. 2.** Графік залежності загального вмісту кисню ( $y$ ) від ступеня заміщення  $x$  в твердих розчинах заміщення складу  $Sm_xSmBa_{2-x}Cu_3O_y$ ,  $0 \leq x \leq 0,5$

Аналогічні залежності спостерігалися і для систем з ітрієм та неодимом.



**Рис. 3.** Графік залежності СВМ від ступеня заміщення  $x$  в твердих розчинах складу  $\text{Sm}_x\text{SmBa}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ,  $0 \leq x \leq 0,5$

На рис. 3 показано графік залежності середньої валентності міді (СВМ) від ступеня заміщення  $x$  в твердих розчинах  $\text{Sm}_x\text{SmBa}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ,  $0 \leq x \leq 0,5$ . Як можна бачити, СВМ зі зростанням  $x$  спочатку зменшується, а після переходу з орторомбічної фази в тетрагональну та при подальшій стабілізації тетрагональної фази збільшується.

Перехід з орторомбічної фази в тетрагональну пояснюється розупорядкуванням атомів кисню при гетеровалентному заміщенні

атомів барію атомами неодиму. Спочатку додатковий кисень, наявність якого зумовлена гетеровалентним заміщенням барію на неодим, практично еквівалентно заміщує мобільний кисень в площині  $\text{Cu}(1)$ . При переході з орторомбічної фази в тетрагональну та при подальшій її стабілізації відбувається впорядкування кисневої підрешітки, заповнення кисневих вакансій в площині  $\text{Cu}(1)$  та, відповідно, загальне збільшення вмісту кисню та СВМ.

### Висновки

Синтезовано ряд зразків складу  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ), тверді розчини заміщення складу  $\text{R}_x\text{R}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) ( $x = 0,05-0,5$ ). Досліджено характер зміни параметрів і симетрії кристалічних ґраток  $\text{R}\text{R}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) від складу. Показано, що при заміщенні барію на рідкісноземельний елемент при збільшенні значення ступеня заміщення  $x$  відбувається перехід орторомбічної симетрії кристалічної ґратки в тетрагональну. Параметри елементарної комірки досліджуваних систем зменшуються при збільшенні ступеня заміщення. Досліджено кисневу нестехіометрію синтезованих твердих розчинів. Показано, що при збільшенні ступеня заміщення  $x$  загальний вміст кисню та середня валентність міді спочатку зменшуються, а при переході з орторомбічної фази в тетрагональну та при подальшій стабілізації тетрагональної фази, зростають, при  $x=0,5$  загальний вміст кисню перевищує 7 атомів на формульну одиницю.

### Література

1. Высокотемпературная сверхпроводимость. Фундаментальные и прикладные исследования / Под ред. Киселева А.А. — Л.:Машиностроение, 1990. — Вып.1. — 686 с.
2. Чесноков Г.А. Влияние условий термической обработки на величину стехиометрии по кислороду и структуру соединений  $\text{Eu}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  / Чесноков Г.А., Стебунов А.А., Новичков В.А. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. — 1990. — Т. 3. — № 4. — С. 725–729.
3. Бланк А.Б. Аномальные валентные состояния элементов в высокотемпературных сверхпроводниках / Бланк А.Б., Панталер Р.П. — Харьков: Ин-т. Монокристаллов НАН Украины, 1992. — 21 с. — (Препр. / НАН Украины. Ин-т. Монокристаллов; 92–10).
4. Karppinen M. Determination of oxygen content and metal valences in oxide superconductors by chemical methods / Karppinen M., Fukuoka A., Niinisto L. [et al.] // Supercond. Sci. technol. — 1996. — V. 9. — № 2. — P. 121–135.

© Левицька К.Є., Войтенко Т.А., Неділько С.А., 2009  
Поступила в редакцію 28.03.2009 г.