

УДК 546.431'65'56
PACS number(s): 74.70.-b

ЗАМІЩЕННЯ Y НА P3E В 124 ВТНП-КЕРАМІЦІ

С. Неділько, О. Ничипорук

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

Синтезовані зразки в системах $Y_{1-x}A_xBa_2Cu_4O_y$ ($A=Pr, Tb; 0 \leq x \leq 0,5$).
Всі зразки синтезовано керамічним методом. Проведено рентгено-
графічні дослідження синтезованих сполук, визначено вміст кисню (y) та
залежність його вмісту від ступеня заміщення P3E. Вивчено
електропровідність зразків і визначено залежність надпровідних
характеристик від типу заміщуючих атомів.

Ключові слова: надпровідники, твердофазний синтез, заміщення,
рентгенографія, киснева стехіометрія.

Інтенсивні дослідження металоксидних сполук стимульовані відкриттям
високотемпературної надпровідності в системі La-Ba-Cu-O, зумовили появу нових
ВТНП-фаз, які мають вищі температури переходу в надпровідний стан. Сполуки з
високотемпературними надпровідними властивостями є потенційно
перспективними матеріалами для досліджень завдяки цінним фізико-хімічним
властивостям. Високотемпературні надпровідні матеріали складу $YBa_2Cu_4O_8$
(Y124) з критичною температурою $T_c=80-95$ К вивчені не так добре, як їх
структурні аналоги Y123. Але матеріали на основі Y124 вже застосовують в
техніці та електроніці.

Для надпровідника $YBa_2Cu_4O_8$ з $T_c=80$ К важливим параметром є заповнення
електронного шару в його кристалах. Але під тиском можна змінити заповнення
шару, створюючи структуру більш стійку [1].

Кристали $YBa_2Cu_4O_8$ характеризуються точною стехіометрією та відсутністю
дефектів за кисневими вакансіями, які характерні для кристалів з не повністю
заповненим електронним шаром та відсутністю парних зв'язків. Кристали
 $YBa_2Cu_4O_8$ характеризуються проміжними анізотропними параметрами між Y123
та Bi2212 [2]. Результати досліджень засвідчують, що це може бути пов'язано з
додатковим пінінговим механізмом в $YBa_2Cu_4O_8$ за температур нижче 40 К [3].

У працях [4-5] вивчено часткове заміщення міді на Fe, Co, Ni, Zn і Ga у
системі $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_4O_8$ ($0 \leq x \leq 0,05$). Всі отримані зразки мали орторомбічно-
тетрагональну структури. В разі заміщення міді на Fe, Co і Ga були отримані
зразки з орторомбічною структурою, яка за більших заміщень переходить у
тетрагональну. В зразках метали-замісники займали [Cu(1)] позиції. Під час

заміщення міді на Ni і Zn отримали зразки з орторомбічною структурою, в якій заміщуючі атоми займали [Cu(2)] позиції. Така залежність схожа до спостережень із заміщень міді на відповідні метали в Y123 купратах $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_{7-y}$. При цьому зниження значень T_c в Y124 системах є значно більшим, ніж в подібних Y123 купратах за таких самих ступенів заміщення. Структурні ланцюги Cu-O в системах $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_4O_8$ є важливішими, ніж в аналогічних структурах $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_{7-y}$ у появі надпровідності. Отримані дані зазвичай допомагають пояснити механізми надпровідного стану купритів.

Перші 124 кристали, вирощені в тиглях з Al_2O_3 , мали температуру переходу в надпровідний стан 71 K [5]. Порядок зниження T_c пояснюють проникненням невеликої кількості Al у структуру зразків. Тому використання алундових тиглів для вирощування кристалів з високою перехідною температурою системи Y-Ba-Cu-O є недоцільним [6–11].

Метою даної статті є синтез зразків та вивчення властивостей ВТНП-матеріалів на основі ітрію складу $Y_{1-x}A_xBa_2Cu_4O_y$ ($A=Pr, Tb$; $0 \leq x \leq 0,5$).

Зразки в системах $Y_{1-x}A_xBa_2Cu_4O_y$ ($A=Pr, Tb$; $0 \leq x \leq 0,5$) отримували методом твердофазного синтезу з Y_2O_3 (чистий), $Tb_2(C_2O_4)_3$ (чистий), $Pr_2(C_2O_4)_3$ (чистий), $BaCO_3$ (чистий для аналізу), CuO (чистий для аналізу) Вміст основного компоненту визначали методом тригонометричного титрування. Суміші відповідних оксидів, оксалатів та карбонату металів ретельно гомогенізували в агатовій ступці. Спикання зразків проводили за температури 100–930°C протягом 6 год з поступовим підвищенням температури 100/30 хв. За максимальної температури (930°C) зразки витримували 72 год з проміжним перетиранням. Останні 12 год зразки пропалювали у потоці кисню зі зниженням температури 930–450°C та охолоджували разом з піччю.

Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток визначали рентгенографічним методом (ДРОН-3М; Cu_{Ka} випромінювання з Ni-фільтром). Резистивні вимірювання проводили в інтервалі температур 300–78K стандартним чотирьохконтактним методом з використанням індій-галієвої евтектики.

Вміст кисню визначали методом йодометричного титрування.

Усі сполуки $Y_{1-x}A_xBa_2Cu_4O_y$ ($A=Pr, Tb$; $0 \leq x \leq 0,5$) мають орторомбічну структуру перовскітного типу, як і $YBa_2Cu_4O_8$, періоди та об'єми елементарних комірок яких зростають відповідно до збільшення іонного радіусу Ln.

Рентгенографічно з'ясовано, що всі синтезовані зразки у системах $Y_{1-x}A_xBa_2Cu_4O_y$ ($A=Pr, Tb$; $0 \leq x \leq 0,5$) ізоструктурні 124-фазам. Для кожної системи визначені параметри кристалічних ґраток (a , b , c , V), визначено загальний вміст кисню (y) та T_c .

При заміщенні ітрію на празеодим простежено поступове збільшення об'єму елементарної комірки (V) зі збільшенням вмісту Pr ($0 \leq x \leq 0,5$), що пояснюють більшим значенням іонного радіусу Pr порівняно з Y. У системі $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_4O_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) простежено поступове збільшення параметра a (окрім $Y_{0,7}Pr_{0,3}Ba_2Cu_4O_y$) зі збільшенням елементарної комірки. На відміну від параметра a , параметр c змінюється зигзагоподібно. Для цих зразків область гомогенності розміщено в межах $0 \leq x \leq 0,3$. При $x \geq 0,4$ системи багатозазові.

У системах $Y_{1-x}Tb_xBa_2Cu_4O_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) при заміщенні ітрію на тербій простежено поступове збільшення об'єму елементарної комірки (V) залежно від вмісту тербію. Лінійної залежності зростання параметра a зі збільшенням вмісту тербію не визначено. У цій системі спостерігається збільшення параметра c (окрім

$Y_{0,95}Tb_{0,05}Ba_2Cu_4O_y$). Для системи $Y_{1-x}Tb_xBa_2Cu_4O_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) область гомогенності розташована в межах ($0 \leq x \leq 0,3$). При збільшенні x зразки багатофазові.

Надпровідні властивості 124 ВТНП керамік залежать від загального вмісту кисню (y). Тому ми визначили залежність загального вмісту кисню (y) від ступеня заміщення Y на P3E (Pr, Tb).

У системі $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_4O_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) простежено зниження вмісту кисню (y) зі збільшенням x ($7,86 \leq y \leq 7,96$). Для зразків в системі $Y_{1-x}Tb_xBa_2Cu_4O_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) не має закономірної зміни вмісту кисню (y) із зростанням x .

Параметри кристалічних ґраток фаз синтезованих систем та значення y показано в таблиці.

Таблиця

Параметри кристалічних ґраток, температури переходу у надпровідний стан та вміст кисню для гомогенних систем $Y_{1-x}A_xBa_2Cu_4O_y$ ($A=Pr, Tb; 0 \leq x \leq 0,5$)

Формула речовини	$a, \text{Å}$ $\pm 0,0051$	$c, \text{Å}$ $\pm 0,0039$	$V, \text{Å}^3$ $\pm 0,231$	T_c, K	y
$YBa_2Cu_4O_8$	3,8370	27,2602	404,266	80	8,00
$Y_{0,95}Pr_{0,05}Ba_2Cu_4O_y$	3,8278	27,2863	404,124	93	7,96
$Y_{0,9}Pr_{0,1}Ba_2Cu_4O_y$	3,8316	27,2511	404,192		7,90
$Y_{0,8}Pr_{0,2}Ba_2Cu_4O_y$	3,8390	27,2766	404,487		7,88
$Y_{0,7}Pr_{0,3}Ba_2Cu_4O_y$	3,8227	27,3364	404,680		7,86
$Y_{0,95}Tb_{0,05}Ba_2Cu_4O_y$	3,8200	27,2575	402,263	96	7,94
$Y_{0,9}Tb_{0,1}Ba_2Cu_4O_y$	3,8515	27,1994	402,879	98	7,94
$Y_{0,8}Tb_{0,2}Ba_2Cu_4O_y$	3,8389	27,2109	404,420		7,90
$Y_{0,7}Tb_{0,3}Ba_2Cu_4O_y$	3,8523	27,2462	406,726		7,92

Проведені резистивні вимірювання свідчать, що заміщення ітрію на празеодим та тербій призводить до погіршення надпровідних властивостей. Так, у випадку $Ln=Pr$ надпровідність за температури вище 78К зберігається лише до $x=0,05$ (див. табл., рис.). У випадку з тербієм надпровідність зберігається до $x=0,1$ (див. табл., рис.). У разі збільшення ступеня заміщення ітрію на празеодим та тербій надпровідність за температур вище 78 К зникає.

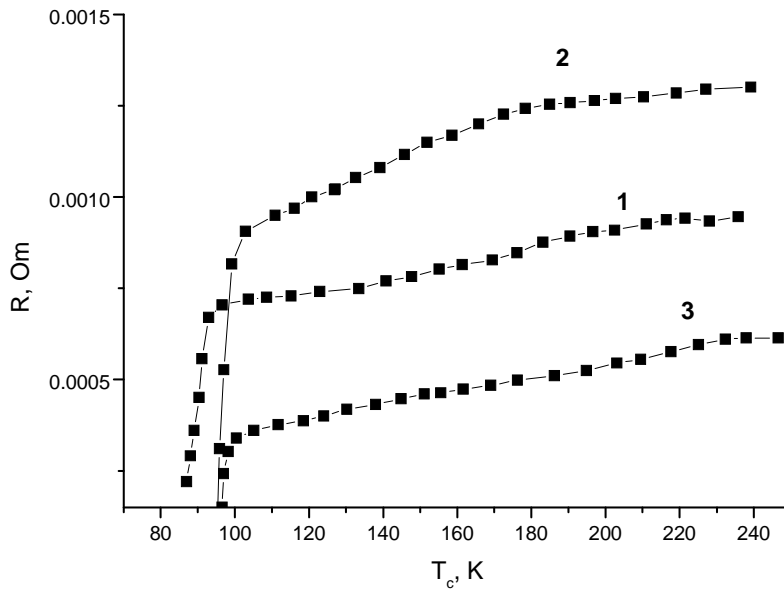


Рис. Залежність електричного опору від температури для зразків
 $1-Y_{0.95}Pr_{0.05}Ba_2Cu_4O_y$, $2-Y_{0.95}Tb_{0.05}Ba_2Cu_4O_y$, $3-Y_{0.9}Tb_{0.1}Ba_2Cu_4O_y$

У наслідок експерименту в серії зразків $Y_{1-x}A_xBa_2Cu_4O_y$ ($A=Pr, Tb$; $0 \leq x \leq 0,5$) визначено вплив заміщення ітрію на РЗЕ на параметри елементарної комірки та вміст кисню, вивчено електропровідність цих зразків та знайдено залежність надпровідних властивостей від типу заміщувальних атомів.

1. Junod A. in "Studies of high temperature superconductors Vol. 19", Ed. A. Narlikar, Nova, Commack 1996. 1 p.
2. Kagaya N., Ishida T., Okuda K., Adachi S., Tajima S. Physica C. 2001. 357–360. 302 p.
3. Ishida T., Katayama K., Yamamoto N., Adachi S., Tajima S. Physica C. 2003. 388–389. P. 271–272.
4. Meen T.H., Juang F.L., Huang W.J., Chen Y.C., Huang K.C., Yang H.D. Physica C. 1995. Vol. 242. P. 373–380.
5. Karpinski J., Rusiecki S., Kaldis E., Bucher B., Jilek E. Physica C. 1989. Vol. 169. 449 p.
6. Miyatake T., Gotoh S., Koshizuka N. Tanaka, Nature. 1989. Vol. 341. 41 p.
7. Dabrowski B., Zhang K., Pluth J.J., Wagner J.L., Hinks D.G. Physica C. 1992. Vol. 202. 271 p.
8. Schwer H., Kaldis E., Karpinski J., Rossel C. J. Solid State Chem. 1994. Vol. 111. 96 p.
9. Miyatake T., Takata T., Yamaguchi K., Takamuku K., Koshizuka N. et. al. Mat. Res. Symp. Proc. 1992. Vol. 251. 319 p.

10. Kaldis E., Karpinski J., Rusiecki S., Bucher B., Conder K. et. al. Physica C. 1991. 185-189. 190 p.
11. Schwer H., Karpinski J., Kaldis E., Meijer G.I., Rossel C., Mali M. Physica C. 1996. Vol. 267. P. 113–118.

SUBSTITUTIONS Y ON REE IN 124 HTSC-CERAMIC

S. Nedilko, O. Nichiporuk

*Kyiv National University by Taras Shevchenko,
chemistry department Str., Volodymyrska, 60, 01033 Kyiv, Ukraine
e-mail: nedilko@univ.kiev.ua*

The samples $Y_{1-x}A_xBa_2Cu_4O_y$ ($A=Pr, Tb: 0 \leq x \leq 0,5$) were synthesized by ceramic technique. The structural parameters electrophysical properties and oxygen content depend on their composition were study. The electrophysical properties depend on the type of atom REE was investigate.

Key words: superconductors, ceramic synthesis, substitutions, X-ray, oxygen stoichiometry.

Стаття надійшла до редколегії 29.05.2006
Прийнята до друку 09.06.2008