

УДК 546. 65' 56' 431

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ Gd/Ln НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln – La, Nd, Sm, Eu, Gd)

Войтенко Т.А., Недилько С.А., Левицкая Е.Е., Зенькович Е.Г., Зеленько Н.А.

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина
E-mail: voitana@ukr.net*

Золь-гель методом синтезированы керамические материалы состава $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln – La $0 \leq x \leq 0,6$, Nd, Sm, Eu, Gd $0 \leq x \leq 0,5$). Исследована область гомогенности, изменение типа симметрии кристаллической решетки и кислородная стехиометрия систем $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln – La, Nd, Sm, Eu, Gd) от степени замещения x. Установлено, что твердые растворы $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln – La, Nd, Sm, Eu, Gd) с $x=0$ и $x=0,05$ в интервале температур 77–300 К проявляют сверхпроводящие свойства. Показано, что область гомогенности увеличивается от Gd^{3+} $0 \leq x \leq 0,3$ к La^{3+} $0 \leq x \leq 0,5$.

Ключевые слова: высокотемпературные сверхпроводящие соединения, лантаноиды, кислородная стехиометрия, золь-гель метод.

ВВЕДЕНИЕ

Высокотемпературные сверхпроводящие соединения уже нашли применение в микроэлектронике, медицине, при создании эффективных систем производства, накопления и передачи энергии.

ВТСП соединения состава $YBa_2Cu_3O_{7\pm \delta}$ (Y123) с критической температурой $T_c \approx 92$ К в виде пленок используются при изготовлении сквидов, балотометров и разнообразных приемных СВЧ устройств [1]. На основе Y123 создана сверхпроводящая пена, которая может стать основой для практически идеальных ограничителей опасных токов в электроэнергетике [2].

Некоторые твердые растворы типа $Ln_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$, являющиеся структурными аналогами Y123, могут иметь большие значения критического тока, чем $YBa_2Cu_3O_{7\pm z}$. Установлено, что такое замещение возможно для La, Nd, Sm, Eu, Gd. Однако детально изучены только системы $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ и $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ [3–7]. В работе [8] изучено замещение Ba^{2+} на Gd^{3+} , и показано, что область гомогенности составляет $0 \leq x \leq 0,25$.

Целью настоящей работы является синтез и изучение структурных и электрофизических свойств систем $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln – La $0 \leq x \leq 0,6$, Nd, Sm, Eu, Gd $0 \leq x \leq 0,5$).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы синтезированы золь-гель методом [9]. В качестве исходных веществ использовали оксиды РЗЭ, карбонат бария, которые растворяли в уксусной кислоте и ацетат меди (II). Все исходные вещества были квалификации не ниже "х. ч.". Содержание редкоземельных элементов и меди определяли методом прямого трилонометрического титрования [10], содержание Ва определяли весовым методом [11]. В качестве гелеобразователя использовали раствор цитрата аммония. Полученную смесь упаривали до образования геля, который разлагали при постепенном нагревании до 800⁰С.

Полученную керамику перетирали и прокаливали на воздухе при 820–840⁰С в течение 72 часов, потом снова перетирали и прессовали таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1–2 мм. Процесс разложения шихты дополнительно контролировали ИК-спектральным методом. ИК-спектры поглощения продуктов прокаливания записывали на спектрофотометре UR-10 в области 1200–1800 см⁻¹, используя методику прессования таблеток с KBr.

На следующем этапе таблетки спекали в течение 4 часов при 900⁰С, а затем выдерживали в течение 24 часов при 450⁰С в атмосфере кислорода с последующим медленным охлаждением в токе кислорода.

Содержание кислорода определяли методом йодометрического титрования [12].

Фазовый состав и параметры кристаллических ячеек определяли рентгенографически (ДРОН-3М; Cu_{Kα} излучение с Ni-фильтром). Дифрактограммы записывали со скоростью 1 град./мин.

При расчете параметров всегда использовали один набор рефлексов (7 для тетрагональной и 11 для орторомбической).

Резистивные измерения проводили в интервале температур 78–300 К стандартным четырехконтактным зондовым методом с использованием индий-галлиевой эвтектики.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографические исследования показали, что в системе GdLn_xBa_{2-x}Cu₃O_{7±z} (Ln – La 0 ≤ x ≤ 0,6, Ln - Nd, Sm, Eu, Gd 0 ≤ x ≤ 0,5) с увеличением степени замещения x параметры a и c уменьшаются (табл.). Вследствие этого происходит и уменьшение объема элементарной ячейки ΔV. Это связано с меньшими значениями ионных радиусов La³⁺ (r=1,160 нм), Nd³⁺ (r=1,109 нм), Sm³⁺ (r=1,079 нм), Eu³⁺ (r=1,066 нм), Gd³⁺ (r=1,053 нм) по сравнению с ионным радиусом Ba²⁺ (r=1,42 нм).

Показано, что область гомогенности для систем GdLn_xBa_{2-x}Cu₃O_{7±z}, в случае Ln – La составляет 0 ≤ x ≤ 0,5, для Ln-Nd - 0 ≤ x ≤ 0,45, для Ln-Sm - 0 ≤ x ≤ 0,4, для Ln – Eu - 0 ≤ x ≤ 0,35, для Ln – Gd – 0 ≤ x ≤ 0,3. С увеличением значения x в образцах наряду с фазой Ln123, где Ln – La, Nd, Sm, Eu, Gd, наблюдаются примеси фазы BaCuO₂ и CuO, при этом происходит изменение параметров элементарной ячейки в сравнение с чистой Ln123 фазой. Таким образом, для твердых растворов в системе GdLn_xBa_{2-x}Cu₃O_{7±z} (Ln – La, Nd, Sm, Eu, Gd) границы гомогенности увеличиваются

от Gd^{3+} к La^{3+} , что объясняется увеличением ионных радиусов катионов РЗЭ в этом же направлении.

Установлено, что во всех исследуемых системах $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln – La, Nd, Sm, Eu, Gd) увеличение степени замещения x приводит к уменьшению орторомбической деформации кристаллической решетки и стабилизации тетрагональной фазы. Мы предполагаем, что это связано с тем, что при гетеровалентном замещении x атомов бария на x атомов редкоземельных элементов увеличивается заряд в плоскости Ba^{2+} . Избыточный кислород занимает вакансии в позиции O(2) на оси a в плоскости Cu(1). Таким образом, при увеличении степени замещения x происходит перераспределение вакансий между O(1) и O(2), снятие орторомбического искажения решетки и стабилизация тетрагональной фазы при $x \geq 0,05$.

Кроме того, при увеличении степени замещения x растет заряд слоя ($Ba^{2+}_{1-x/2}Gd^{3+}_{x/2}$), который компенсируется вхождением дополнительных атомов кислорода в позициях O(2) на оси a . Наличие этих дополнительных атомов кислорода увеличивает координационное число атомов меди Cu(1) до 5 или даже до 6. Изменение орторомбической симметрии на тетрагональную при степени замещения $x \geq 0,05$ также может быть следствием образования устойчивых полиэдров Cu(1)O₅ и Cu(1)O₆.

Для подтверждения результатов рентгенографического исследования было проведено определение содержания кислорода в образцах $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln – La, Nd, Sm, Eu, Gd). Общее содержание кислорода y состоит из оксидного ($6,5+x/2$) и мобильного (z) кислорода, наличие которого обусловлено присутствием меди со степенью окисления +3, то есть $y = 6,5 + x/2 + z$.

В таблице 1 показана зависимость содержания общего кислорода (y) от степени замещения x в твердых растворах $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln – La, Nd, Sm, Eu, Gd). Содержание кислорода y с ростом x увеличивается немонотонно.

Одновременно изучена зависимость содержания мобильного кислорода z от значения степени замещения x (табл. 1). Полученные результаты, по нашему мнению, свидетельствуют, что вначале дополнительный кислород, наличие которого обусловлено замещением Ba^{2+} на катион редкоземельного элемента, практически эквивалентно замещает мобильный кислород в позиции O(1) в плоскости Cu(1) при увеличении степени замещения в интервале $0 \leq x \leq 0,05$. При дальнейшем росте x до $x \geq 0,3$ для Ln – La, Sm, Eu, Gd, и $x \geq 0,4$ для Ln-Nd происходит изменение структуры кристаллической решетки, что является следствием заполнения вакансий в позиции O(2) на оси a в плоскости Cu(1) и перераспределения кислородных вакансий между позициями O(1) и O(2). При дальнейшем увеличении степени замещения x содержание мобильного кислорода уменьшается, что является следствием дальнейшего вытеснения его уже с позиций O(2) дополнительным кислородом, который входит в решетку при замещении бария на катион РЗЭ.

Таблица 1
Параметры элементарной ячейки кристаллической решетки, температура перехода в сверхпроводящее состояние и содержание кислорода для системы $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln-La, Nd, Sm, Eu, Gd)

Состав	$a \pm 0,0001$, нм	$b \pm 0,0001$, нм	$c \pm 0,003$, нм	T_c^{on} , К	y	z
GdBa ₂ Cu ₃ O _y	0,3875	0,3885	1,174	94	6,87	0,37
GdLa _{0,05} Ba _{1,95} Cu ₃ O _y	0,3874	0,3883	1,174	88	6,86	0,34
GdLa _{0,1} Ba _{1,9} Cu ₃ O _y	0,3873		1,173	-	6,89	0,34
GdLa _{0,2} Ba _{1,8} Cu ₃ O _y	0,3870		1,172	-	6,99	0,39
GdLa _{0,3} Ba _{1,7} Cu ₃ O _y	0,3869		1,170	-	7,07	0,42
GdLa _{0,4} Ba _{1,55} Cu ₃ O _y	0,3869		1,168	-	7,09	0,39
GdLa _{0,5} Ba _{1,5} Cu ₃ O _y	0,3864		1,166	-	7,12	0,37
GdNd _{0,05} Ba _{1,95} Cu ₃ O _y	0,3873	0,3881	1,170	86	6,84	0,32
GdNd _{0,1} Ba _{1,9} Cu ₃ O _y	0,3871		1,168	-	6,87	0,32
GdNd _{0,2} Ba _{1,8} Cu ₃ O _y	0,3868		1,166	-	6,97	0,37
GdNd _{0,3} Ba _{1,7} Cu ₃ O _y	0,3868		1,165	-	6,99	0,34
GdNd _{0,4} Ba _{1,6} Cu ₃ O _y	0,3865		1,161	-	7,06	0,37
GdNd _{0,45} Ba _{1,55} Cu ₃ O _y	0,3864		1,160	-	7,09	0,31
GdSm _{0,05} Ba _{1,95} Cu ₃ O _y	0,3871	0,3875	1,169	84	6,82	0,3
GdSm _{0,1} Ba _{1,9} Cu ₃ O _y	0,3870		1,167	-	6,87	0,32
GdSm _{0,2} Ba _{1,8} Cu ₃ O _y	0,3868		1,167	-	6,96	0,36
GdSm _{0,3} Ba _{1,7} Cu ₃ O _y	0,3864		1,165	-	7,01	0,36
GdSm _{0,4} Ba _{1,6} Cu ₃ O _y	0,3859		1,161	-	7,05	0,35
GdEu _{0,05} Ba _{1,95} Cu ₃ O _y	0,3865	0,3871	1,166	84	6,81	0,29
GdEu _{0,1} Ba _{1,9} Cu ₃ O _y	0,3865		1,166	-	6,86	0,31
GdEu _{0,2} Ba _{1,8} Cu ₃ O _y	0,3863		1,163	-	6,95	0,35
GdEu _{0,3} Ba _{1,7} Cu ₃ O _y	0,3861		1,163	-	7,04	0,39
GdEu _{0,35} Ba _{1,65} Cu ₃ O _y	0,3860		1,162	-	7,04	0,34
Gd _{1,05} Ba _{1,95} Cu ₃ O _y	0,3865	0,3871	1,164	83	6,81	0,29
Gd _{1,1} Ba _{1,9} Cu ₃ O _y	0,3863		1,162	-	6,85	0,3
Gd _{1,2} Ba _{1,8} Cu ₃ O _y	0,3862		1,160	-	6,95	0,35
Gd _{1,3} Ba _{1,7} Cu ₃ O _y	0,3860		1,158	-	7,03	0,38

Резистивные измерения образцов соединений в системах $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln – La, Nd, Sm, Eu, Gd) в интервале температур 77-300 К показали, что переход в сверхпроводящее состояние при температуре выше 77 К наблюдается для $GdBa_2Cu_3O_{7\pm z}$ и $GdLn_{0,05}Ba_{1,95}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln – La, Nd, Sm, Eu, Gd) (табл.). Образцы со степенью замещения больше 0,05 при температурах выше 77 К в сверхпроводящее состояние не переходят. Так же, из литературы известно, что твердые растворы $Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ могут переходить в сверхпроводящее состояние вплоть до $x = 0,5$,

однако при температурах значительно ниже температуры кипения жидкого азота [3].

Уменьшение проводимости в твердых растворах можно объяснить уменьшением концентрации носителей заряда. В сверхпроводящих соединениях типа Ln123 носителями электрического тока являются дырки, а при гетеровалентном замещении двухвалентного бария на трехвалентный катион редкоземельного элемента, последние поставляют в кристаллическую решетку дополнительные электроны, вследствие чего уменьшается концентрация носителей заряда – дырок.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано изменение кислородного индекса, параметров и типа симметрии кристаллических решеток $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln – La, Nd, Sm, Eu, Gd) от состава.
2. Изучена взаимосвязь структуры и структурных переходов с кислородной стехиометрией.
3. Показано, что при замещении бария на лантаноиды свыше $x=0,05$ в этих системах происходит переход орторомбической фазы в тетрагональную.
4. При исследовании электропроводности образцов $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ установлено, что при температурах выше 77 К образцы $GdBa_2Cu_3O_y$, и $GdLn_{0,05}Ba_{1,95}O_{7\pm z}$ переходят в сверхпроводящее состояние.

Список литературы

1. Третьяков Ю.Д. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников/ Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, Вып. 1. – С. 1–34.
2. Sudhakar R. E. Superconducting foams / R. E.Sudhakar, G.J. Schmitz // Supercond. Sci. Technol. - 2002. – V. 15. – P. 121–24.
3. Tret'yakov Yu.D. Fundamental chemical aspects of the synthesis of neodymium-barium cuprates / Yu.D. Tret'yakov, E.A. Goodilin // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2001– V. 46, Suppl.3. – P S203–S234.
4. Yossefov P. Relationship of solubility parametr (x), powder properties and phase formation in the $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6.5+x/2+\delta}$ system / P. Yossefov, G.E. Shter, G.M. Reisner et al. // Physica C. – 1997. – V. 275. – P. 299–310.
5. Pradhan A.K. Role of oxygen on the flux pinning and vortex phase transitions in $NdBa_2Cu_3O_{7-d}$ crystals. / A.K. Pradhan, Y. Feng, K. Shibata, K. Nakaо, N. Koshisuka // Physica C. – 2001. – V. 357–360.– P. 457–460.
6. Suematsu H. Peak effect in critical current density induced by oxygen non-stoichiometry in cation-stoichiometric $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductor. / H. Suematsu, M. Kawano, T. Onda. et al. // Physica C. – 1999. – V. 324. – P.161–171.
7. Дрозд В.О. Особливості структури і кисневої не стехіометрії $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$. / В.О. Дрозд, С.А. Неділько, В.С. Мельников, І.Л. Багінський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3, № 4. – С. 612–621.
8. Shimizu H. Electrical and magnetic properties of $Gd(Ba_{2-x}Gdx)Cu_3O_{6+\delta}$ / H. Shimizu, T. Tomimatsu, K. Motoya // Physica C. – 2000. – V. 341–348. – P. 621–622.
9. Prado F. High temperature thermodynamic properties, орtоrоmbic/ tetragonal transition and phase stability of $GdBa_2Cu_3O_y$ and related R123 compounds / F. Prado, A. Caneiro, A. Serquis // Physica C. – 1998. – V. 295. – P. 235–249.

10. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование: Пер. с нем. М.: Химия, 1970. – 360с.
11. Шарло Г. Методы аналитической химии: Пер. с франц. М.: Химия, 1965. –972с.
12. Захарчук Н.Ф. Определение кислорода в ВТСП материалах методом йодометрии. Новые возможности и перспективы метода. / Н.Ф. Захарчук, Т.П. Федина, Н.С. Борисова // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1991. – Т.4, №7. – С. 1391–1399.

Войтенко Т.А. Вплив заміщення Gd/Ln на структуру і властивості твердих розчинів $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln-La, Nd, Sm, Eu, Gd) / Т.А. Войтенко, С.А. Неділько, К.Є. Левицька, Е.Г. Зенькович, М.А. Зеленько // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 35-40.

Золь-гель методом синтезовані керамічні матеріали складу $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln-La $0 \leq x \leq 0,6$, Nd, Sm, Eu, Gd $0 \leq x \leq 0,5$). Досліджено область гомогенності, зміну типу симетрії кристалічної ґратки і киснева стехіометрія систем $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln-La, Nd, Sm, Eu, Gd) від ступеня заміщення x . Встановлено, що тверді розчини $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln-La, Nd, Sm, Eu, Gd) з $x=0$ і $x=0,05$ в інтервалі температур 77-300 К проявляють надпровідні властивості. Показано, що межі гомогенності збільшуються від Gd^{3+} $0 \leq x \leq 0,3$ до La^{3+} $0 \leq x \leq 0,5$.

Ключові слова: високотемпературні надпровідники, лантаніди, киснева стехіометрія, золь-гель метод.

Voitenko T.A. Effect of substitution Gd/Ln on the structure and properties of solid solutions of $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln-La, Nd, Sm, Eu, Gd) / Т.А. Voitenko, S.A. Nedilko, K.E. Levitskaya, O.G. Zenkovich, N.A. Zelenko // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 35-40.

HTSC samples of $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln-La $0 \leq x \leq 0,6$, Nd, Sm, Eu, Gd $0 \leq x \leq 0,5$) were synthesized. Dependence of the regions of homogeneity, parameters, kinds of lattice symmetry and oxygen stoichiometry from the displacement degree x was studied. It's adjusted that for solid solutions $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln-La, Nd, Sm, Eu, Gd) just substances with $x=0$ and $x=0,05$ have superconductivity properties in temperature interval 77-300 K. It is shown that increasing the homogeneity of Gd^{3+} $0 \leq x \leq 0,3$ to La^{3+} $0 \leq x \leq 0,5$.

Keywords: high temperature superconductors, lanthanide, oxygen stoichiometry, sol-gel method.

Поступила в редакцію 04.09.2011 г.