

С.А. Неділько, О.Б. Ничипорук

## Заміщення Eu на Ln в системах складу $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ і $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ (Ln = Pr, Tb: $0 \leq x \leq 0,5$ )

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

Синтезовано зразки у системах  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  і  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  (Ln=Pr, Tb:  $0 \leq x \leq 0,5$ ) за керамічною технологією. В кожній системі проведено рентгенографічні дослідження сполук, визначено вміст кисню (y) та залежність його вмісту від ступеня заміщення РЗЕ. Вивчена електропровідність зразків та знайдена залежність надпровідних властивостей від типу заміщених атомів.

**Ключові слова:** високотемпературна надпровідність, параметри кристалічної ґратки, киснева стехіометрія, заміщення, твердо фазний синтез.

*Стаття постуила до редакції 07.02.2007; прийнята до друку 15.06.2007.*

### Вступ

Купрати на основі рідкісноземельних елементів Ln123, Ln124 є високотемпературними надпровідними матеріалами, практичне використання яких є перспективним для мікроелектроніки, медицини, створення ефективних систем виробництва, накопичення та передачі енергії.

Відомо, що ітрієва кераміка  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  є високотемпературним надпровідником з  $T_c=92$  К [1,2]. За даними [2], заміщення ітрію в сполуці  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (123) на РЗЕ, крім Се, Pr, Tb, Pm, майже не впливає на температуру переходу в надпровідний стан ( $T_c \approx 90$ К). Можна помітити, що при збільшенні іонного радіусу іонів  $\text{Ln}^{3+}$  (Ln=La, Nd, Sm, Eu, Pr і Gd) ( $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ )  $T_c$  трохи підвищується від лютецію до неодиму, а потім знижується до лантану. Крім того, саме на зразках Nd123 досягнуто найвищі серед Ln123 значення критичної температури та критичної густини струму[3]. Надпровідні 123-фази на основі Се, Tb не утворюються [4].

Основна маса повідомлень торкається вивченню сполук на основі ітрію та менша кількість даних для ВТНП типу 123 і 124, отриманих на основі інших рідкісноземельних елементів, тим часом як європейські ВТНП є більш перспективними порівняно з ітрієвими для напилування плівок надпровідних сполук через широку область гомогенності [5] надпровідних сполук на основі європію.

Заміщення окремих позицій іонів в їх структурі може впливати на електронну структуру ВТНП, вміст кисню, динамічні властивості кристалічної решітки. А це в свою чергу впливає на характеристики НП-

переходу. Особливу увагу в літературі приділяють заміщенню в сполуках типу 123 іонів Cu, у зв'язку з його визначальним значенням в забезпеченні надпровідних властивостей даних ВТНП. Наявність Fe в решітці європейських ВТНП зменшує рухливість кисню, тому в серії зразків  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$  вміст кисню є нижчим, ніж у відповідних ітрієвих системах, а в області малих концентрацій ( $x \leq 0,15$ ) нижчим, ніж в не заміщених Eu ВТНП [6].

Надпровідні властивості синтезованих сполук безпосередньо залежать від його кристалічної структури, яка в свою чергу, визначається як складом, так і умовами протікання процесу, а саме температурою, характером фазових перетворень, що супроводжують процес синтезу, а також режимом охолодження після його завершення. Підчас синтезу надпровідника шляхом спікання оксидів завдяки їх відносно великій хімічній стійкості частина вихідних реагентів не вступає в реакцію та залишається в кінцевому продукті як домішки, що значно погіршує його надпровідні властивості. Тому при керамічному методі синтезу як реагенти часто використовують менш стійкі хімічні сполуки, наприклад  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{R}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  та ін. [7], що приводить до утворення більш однорідного за складом продукту.

Для вивчення можливостей стабілізації чи навіть поліпшення надпровідних властивостей було досліджено вплив заміщення Eu на Ln (Ln = Pr, Tb) в системах  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  і  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  (Ln = Pr, Tb:  $0 \leq x \leq 0,5$ ).

## I. Мета і об'єкт дослідження

Метою даної роботи є синтез зразків і вивчення надпровідних властивостей ВТНП-матеріалів  $\text{Eu}_{123}$  і  $\text{Eu}_{124}$  з частковим заміщенням Європію на Pr, Tb.

Зразки систем  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  і  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$ ) виготовляли методом твердофазного синтезу з  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ч.,  $\text{Tb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  ч.,  $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  ч.,  $\text{BaCO}_3$  ч.д.а.,  $\text{CuO}$  ч.д.а. Вміст основного компоненту визначили методом трилонометричного титрування. Суміші відповідних оксидів, оксалатів та карбонату металів ретельно гомогенізували в агатовій ступці. Спінання зразків проводили при температурі  $100\text{--}900^\circ\text{C}$  протягом 5 год. з поступовим підвищенням температури  $100^\circ/30$  хв. При максимальній температурі ( $900^\circ\text{C}$ ) зразки витримували: 72 год (системи з Pr), 96 год (системи з Tb). Потім зразки охолоджували. Одержану шихту ще раз перетирали, пресували таблетки. Відпалювали протягом 6 год. в атмосфері кисню з поступовим зниженням температури з  $900^\circ\text{C}$  до  $450^\circ\text{C}$  та охолоджували разом з пічкою.

Рентгенографічні дослідження проводили на порошках та таблетках (ДРОН-3М;  $\text{Cu}_{\text{Ka}}$  випромінювання з Ni-фільтром). Резистивні вимірювання проводили в інтервалі температур  $300\text{--}78\text{K}$  стандартним чотирьохконтактним методом з використанням індій-галієвої евтектики.

Вміст кисню визначали методом йодометричного титрування [8].

## II. Результати та їх обговорення

Рентгенографічно встановлено, що всі синтезовані зразки у системах  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  і  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$ ) ізоструктурні 123 і 124-фазам відповідно. Для кожної системи встановлено параметри кристалічних ґраток ( $a, b, c, V$ ), визначено вміст кисню ( $y$ ) та  $T_c$ .

Всі сполуки  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$ ) мають орторомбічну структуру перовскітного типу (як і  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ), а сполуки  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$ )-як  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ , періоди та об'єми елементарних комірок яких змінюються відповідно до значення іонного радіусу Ln.

Вихідні зразки  $\text{Eu}_{123}$  і  $\text{Eu}_{124}$  є однофазними із звичайними параметрами решітки. Так як значення іонного радіусу  $\text{Eu}^{3+}$  є більшим порівняно з  $\text{Y}^{3+}$ , тому

і значення параметрів решіток дещо змінюються порівняно з аналогічними  $\text{Y}_{123}$ ,  $\text{Y}_{124}$  (табл. 1).

При заміщенні Європію на Pr із збільшенням ступеня заміщення зразки стають багатофазовими. Для системи  $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  область гомогенності лежить в межах значення  $x$  від 0 до 0,4. В системі  $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) зразки гомогенні до значення  $x \leq 0,3$ . Із збільшенням вмісту Pr зразки багатофазові. Так як значення іонного радіусу празеодиму перевищує значення іонного радіусу Європію, тому очевидним спостерігається зростання параметрів елементарних решіток в гомогенних зразках обох систем  $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  та  $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ). В даних системах значення параметру  $a$  практично не змінюється, параметр  $c$  поступово збільшується, при цьому зростає об'єм елементарної комірки. Цікавим видається факт подібної закономірної зміни параметрів  $a$  і  $c$  від вмісту Pr в обох системах.

В системах із заміщенням Європію на тербій спостерігається поступове зменшення об'єму елементарної комірки. Це пояснюється меншим значенням іонного радіусу тербію порівняно з Eu. Область гомогенності для обох систем  $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  і  $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) знаходиться в межах значення  $0 \leq x \leq 0,3$ . В системі  $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) із зростанням вмісту тербію зменшуються параметри  $a$  і  $c$ . В системі  $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) в гомогенних зразках поступово зменшується лише параметр  $a$ . Закономірної зміни параметру  $c$  із зростанням вмісту тербію в даній системі не виявлено. При більшому ступені заміщення Європію на тербій зразки стають багатофазними.

Нами було визначено загальний вміст кисню для гомогенних зразків в усіх синтезованих системах. В системах  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$ ) чіткої зміни значення  $y$  залежно від ступеню заміщення Європію на відповідний елемент не виявлено. Значення  $y$  змінюються зигзагоподібно і знаходяться в межах похибки експерименту, хоча межі кореляції є не широкими і знаходяться в межах  $6,96 \leq y \leq 7,00$ . В зв'язку з особливостями структури систем типу 124 вміст кисню в гомогенних зразках  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$ ) сталий і за деякими виключеннями у має значення 8.

Параметри кристалічних ґраток фаз синтезованих систем та значення  $y$  наведено в табл. 2.

Проведені резистивні вимірювання показали, що заміщення Європію на празеодим і тербій приводить

Таблиця 1

Параметри кристалічних ґраток, значення  $T_c$  для гомогенних систем  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  і  $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  ( $R = \text{Y}, \text{Eu}$ ) та іонні радіуси елементів

R		$r_{\text{іон}}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$T_c, \text{K}$
123	Y	1.019	3,839	3,884	11,655	173,78	92
	Eu	1.066	3,838	3,891	11,660	174,13	93,5
124	Y	1.019	3,837	3,865	27,260	404,27	80
	Eu	1.066	3,843	3,874	27,324	406,79	108-85

Таблиця 2

Параметри кристалічних ґраток, температури переходу у надпровідний стан та вміст кисню для гомогенних систем  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  і  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$ )

Формула речовини	a, Å ±0,004	c, Å ±0,002	V, Å <sup>3</sup> ±0,23	T <sub>c</sub> , К	y
$\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,838	11,660	174,13	93,5	7,00
$\text{Eu}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,836	11,664	174,27	98	7,00
$\text{Eu}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,837	11,670	174,41	96	6,98
$\text{Eu}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,836	11,675	174,45		6,98
$\text{Eu}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,840	11,676	174,64		7,00
$\text{Eu}_{0,6}\text{Pr}_{0,4}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,839	11,684	174,71		6,96
$\text{Eu}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,832	11,650	173,71	105	7,00
$\text{Eu}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,829	11,642	173,45	100,5	6,98
$\text{Eu}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,826	11,638	173,25		6,98
$\text{Eu}_{0,7}\text{Tb}_{0,3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,825	11,632	173,12		7,00
$\text{EuBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,843	27,324	406,79	108-85	8,00
$\text{Eu}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,840	27,438	409,44	110	8,00
$\text{Eu}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,844	27,452	409,90	102	8,00
$\text{Eu}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,841	27,462	410,07		7,98
$\text{Eu}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,842	27,480	410,38		8,00
$\text{Eu}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,840	27,318	406,39	114	8,00
$\text{Eu}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,839	27,322	406,15		8,00
$\text{Eu}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,837	27,324	405,74		7,96
$\text{Eu}_{0,7}\text{Tb}_{0,3}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,835	27,296	405,41		8,00

до зниження температури переходу в надпровідний стан. Для системи  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $\text{Ln}=\text{Pr, Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$ ) при заміщенні европію на празеодим та тербій надпровідність при температурі вище 78К зберігається до  $x=0,1$  (табл.2, рис.1). В системі  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  ( $\text{Ln}=\text{Pr, Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$ ) при заміщенні европію на празеодим надпровідність також зберігається до  $x=0,1$  (табл.2, рис.2). У випадку з тербієм вище 78 К надпровідність фіксується лише до  $x=0,05$  (табл.2). При збільшенні ступеня заміщення европію на празеодим та тербій в обох системах  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $\text{Ln}=\text{Pr, Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$ ) і  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  ( $\text{Ln}=\text{Pr, Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$ ) відповідно надпровідність при температурах вище 78К зникає.

Більшість синтезованих зразків в системах  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $\text{Ln}=\text{Pr, Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$ ) і  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  ( $\text{Ln}=\text{Pr, Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$ ) є однорідними, для них характерні досить чіткі зерна. Співставлення даних просвічуючої електронної мікроскопії та рентгенографічного аналізу дозволяє говорити про те, що склад зразків  $\text{Eu}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  та  $\text{Eu}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  відповідає фазі Eu 124 (рис.3 а), б),

в). Проте для зразка  $\text{Eu}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  характерна наявність зерен різного розміру (рис.3 в). Більш крупні зерна утворилися шляхом склеювання дрібних. Проте зразки є однофазними до ступеня заміщення  $x \geq 0,4$ . Ці дані збігаються з даними рентгенофазового аналізу.

## Висновки

В результаті експерименту визначені залежності параметрів елементарної комірки, вміст кисню, вивчена електропровідність всіх гомогенних зразків в системах  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  і  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  ( $\text{Ln}=\text{Pr, Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$ ) та знайдена залежність надпровідних властивостей від ступеню заміщення на відповідний елемент.

**Неділько С.А.** – д.х.н., професор кафедри неорганічної хімії;  
**Ничипорук О.Б.** – аспірант.

- [1] P.H. Hor, R.B. Meng, Y.Q. Wang et al. Superconductivity abover 90 K in the square-planar compound system  $\text{ABa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  A=Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Er and Lu//Phys.Rev.Lett.V.58.№18.pp.1891-1894.(1987)
- [2] С.Ф. Пашин, Е.В. Антинов, Л.М. Ковба Влияние катионного замещения в твердых растворах  $\text{YBa}_2\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  на температуру сверхпроводимости //Сверхпроводимость: физика, химия, техника. Т.3.№ 10.Ч.2.с.с.2386-2389 (1990).
- [3] Yu.D. Tret'yakov, E.A. Goodilin Fundamental chemical aspects of the synthesis of neodymium-barium cuprates // Russian Journal of Inorganic Chemistry.-.V.46.№3.-pp.S203-S2034 (2001)

- [4] P. Sladeczek, U. Neukirch., Simmons. et al.  $T_c$  superssion and rare-earth valency in  $Y_{1-x}M_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (M=Ce, Pr, Tb) // *Physica*. Vol.C153-155.pp. 916-917 (1988).
- [5] А.А. Дитятьев, Ю.Н. Русняк, Е.М. Соколовская – *СФХТ*, т.2, №4,с.с.94-96. (1989)
- [6] Р.А. Стукан, В.Е. Прусаков, А.Г. Книжник, О.В. Кононов, Е.Ф. Макаров. Изучение методом гамма-резонансной пектроскопии ВТСП соединений  $EuBa_2Cu_3O_y$  допированных железом // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, т.4, №12,с.с.2368-2373. (1991)
- [7] T. Aselage, K. Keefer // *J.Mater. Res.* V. 3, № 6. P. 1279-1285 (1988)
- [8] 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*, Т.4.№7.с.с.1391-1399. (1991).