

УДК 546.64.43.55

М. Зеленько, канд. хім. наук,
zelikus@ukr.net;С. Неділько, д-р хім. наук
КНУ імені Тараса Шевченка**СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ СПЛУК СКЛАДУ $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_7$ ТА $YBa_{2-x}Ca_xCu_3O_7$**

Синтезовано серію зразків складу $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_7$ та $YBa_{2-x}Ca_xCu_3O_7$ методом твердофазного синтезу. Розраховано параметри кристалічної ґратки та температури переходу до надпровідного стану для синтезованих сполук. Досліджено залежність параметрів та виду симетрії кристалічної ґратки систем від ступеня заміщення x . Встановлено, що зразки, одержані твердофазним методом, є однофазними. Показано, що одержані сполуки мають орторомбічну сингонію, просторову групу $P4/mmm$.

Ключові слова: надпровідність, кристалічна ґратка, твердофазний синтез, критична температура.

Вступ. Складнооксидні сполуки на основі перехідних металів 3d-ряду та рідкісноземельних елементів з перовскітною структурою відіграють важливу роль при створенні сучасних функціональних матеріалів з особливими магнітними, надпровідними, електрофізичними властивостями [1]. Серед високотемпературних надпровідних сполук найбільш повно вивченою експериментально і теоретично можна вважати систему Y-Ba-Cu-O. Більше того, з технологічної точки зору ітрієві надпровідники залишаються найбільш перспективними завдяки своїм робочим характеристикам [2]. Тому зараз, одним з найважливіших завдань сучасної неорганічної хімії є пошук та одержання нових перспективних матеріалів, що мають різноманітні електрофізичні та магнітні властивості, а також вдосконалення характеристик вже існуючих речовин [3, 4].

Об'єкт та мета дослідження. Метою даної роботи є синтез, дослідження складу та електрофізичних властивостей сполук складу $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_7$ та $YBa_{2-x}Ca_xCu_3O_7$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,5$).

Всі вихідні сполуки, що було використано в даній роботі, були промислового виробництва і кваліфікації не нижче "х.ч.". Вихідними речовинами для синтезу слугували порошки $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$, CuO , Y_2O_3 .

Всі реактиви, що використовувалися для синтезу керамічних матеріалів, було проаналізовано на вміст катіону відповідного металу. Аналіз $SrCO_3$ та $CaCO_3$ проводився оберненим трилонометричним титруванням з індикатором еріохромом чорним Т. Аналіз CuO – йодометричним титруванням з індикатором крохмалем. Вміст іонів Y^{3+} визначався прямим трилонометричним титруванням з індикатором ксиленоловим оранжевим. Вміст катіонів Ba^{2+} визначали ваговим методом [5, 6].

Вихідні речовини змішували у визначених стехіометричних співвідношеннях, ретельно перетирали і відпалювали у муфельній печі при температурі близько $900^\circ C$ протягом 48 годин з періодичним перетиранням зразків до зникнення лінії CO_3^{2-} в ІЧ-спектрах. Далі зра-

зки пресували в таблетки та відпалювали в струмені кисню протягом 12 годин при температурі $850^\circ C$.

Процес розкладу шихти контролювали ІЧ-спектральним методом. ІЧ-спектри поглинання продуктів термолізу отримували на спектрофотометрі Spectrum BX FT-IR (Perkin Elmer) в області $1200-1700\text{ см}^{-1}$, використовуючи пресування таблеток з KBr.

Фазовий склад та параметри кристалічних ґраток визначали рентгенографічним методом на дифрактометрі ДРОН-3М, $Cu_{K\alpha}$ -випромінювання з Ni-фільтром. Зйомку проводили зі швидкістю $1-4^\circ/\text{хв}$. Подальшу обробку отриманих даних (віднесення дифрактограм, розрахунок та уточнення параметрів кристалічної ґратки) проводили за допомогою ПК, використовуючи програмне забезпечення Match, FullProf, X-ray та Difwin. При ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDF-2).

Електроопір зразків та їх температурну залежність в інтервалі 300–77 К вимірювали на приладі Pillar-1UM стандартним чотириконтактним методом зі швидкістю охолодження 3 К/хв. Інтервал вимірюваних опорів 10^5-10^2 Ом , точність вимірювання опору $\pm(0,01+10^{-5}/R)\cdot 100\%$, точність вимірювання температури $\pm 1^\circ C$. Дослідження проводили на зразках, що пресувались у таблетки діаметром $\approx 15\text{ мм}$ та товщиною $\approx 2,5\text{ мм}$.

Результати та їх обговорення. Рентгенографічні дослідження показали, що одержані сполуки мають орторомбічну сингонію, просторову групу $P4/mmm$. Результати досліджень свідчать, що зразки кераміки $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_7$ були гомогенними та повністю відповідали одержаним фазам. Встановлено, що сполуки складу $YBa_{2-x}Ca_xCu_3O_7$ – багатофазні. Крім надпровідної фази, до їх складу входять домішкові фази $YBa_2Cu_3O_7$ та $BaCuO_2$. Розраховано параметри кристалічної ґратки надпровідних сполук складу $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_7$ та $YBa_{2-x}Ca_xCu_3O_7$ (табл.1). Заміна барію на інший лужноземельний елемент призводить до зміни параметрів кристалічної ґратки.

Таблиця 1

Параметри елементарної комірки для сполук складу $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_7$ та $YBa_{2-x}Ca_xCu_3O_7$

Склад	a, Å	b, Å	c, Å	V, см^3
$YBa_2Cu_3O_7$	3,782	3,983	11,758	177,163
$YBa_{1,9}Sr_{0,1}Cu_3O_7$	3,777	3,854	11,710	174,265
$YBa_{1,8}Sr_{0,2}Cu_3O_7$	3,761	3,840	11,668	169,970
$YBa_{1,7}Sr_{0,3}Cu_3O_7$	3,754	3,837	11,584	167,577
$YBa_{1,5}Sr_{0,5}Cu_3O_7$	3,734	3,810	11,431	166,039
$YBa_{1,9}Ca_{0,1}Cu_3O_7$	3,703	3,875	11,614	173,014
$YBa_{1,8}Ca_{0,2}Cu_3O_7$	3,693	3,868	11,541	168,492
$YBa_{1,7}Ca_{0,3}Cu_3O_7$	3,690	3,853	11,497	165,880
$YBa_{1,5}Ca_{0,5}Cu_3O_7$	3,686	3,830	11,346	164,029

Так, зі зменшенням величини іонного радіусу лужноземельного елемента та зі збільшенням ступеню заміщення x відбувається зменшення параметрів a , b та c орторомбічної фази одержаних сполук. Крім того, із зменшенням іонного радіусу спостерігається зменшення об'єму елементарної комірки.

Резистивні вимірювання сполук складу $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_7$ та $YBa_{2-x}Ca_xCu_3O_7$ проводили в інтервалі температур 77–300 К. Проведені дослідження показали, що перехід до надпровідного стану при температурі вище 77 К спостерігається для усіх синтезованих сполук. Графіки залежності електричного опору від критичної температури наведено на рис. 1.

Елементи Ca та Sr, що мають характерну валентність +2, входять у позицію Ba^{2+} досить легко, та при цьому не всі сполуки зберігають надпровідні властивос-

ті. Результати досліджень показали, що надпровідні властивості сполук складу $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_7$ та $YBa_{2-x}Ca_xCu_3O_7$ зникають при ступені заміщення $x > 0,5$.

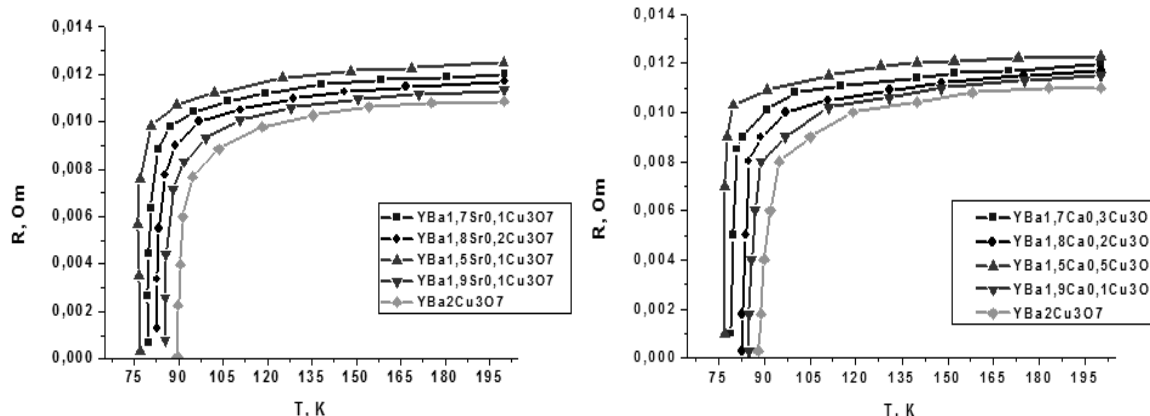


Рис. 1. Графік залежності електричного опору від температури для сполук складу $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_7$ та $YBa_{2-x}Ca_xCu_3O_7$

Таблиця 2
Температури переходу до надпровідного стану для сполук складу $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_7$ та $YBa_{2-x}Ca_xCu_3O_7$

Склад	$T_{C_{onset}}$, K	$T_{C_{zero}}$, K
$YBa_2Cu_3O_7$	93	89
$YBa_{1,9}Sr_{0,1}Cu_3O_7$	91	85
$YBa_{1,8}Sr_{0,2}Cu_3O_7$	89	83
$YBa_{1,7}Sr_{0,3}Cu_3O_7$	87	80
$YBa_{1,5}Sr_{0,5}Cu_3O_7$	86	77
$YBa_{1,9}Ca_{0,1}Cu_3O_7$	92	85
$YBa_{1,8}Ca_{0,2}Cu_3O_7$	88	83
$YBa_{1,7}Ca_{0,3}Cu_3O_7$	87	79
$YBa_{1,5}Ca_{0,5}Cu_3O_7$	85	77

Як видно з табл. 2, температура переходу до надпровідного стану зменшується зі зменшенням величини іонного радіуса для усіх сполук порівняно з незаміщеним $Y123$ і також зменшується зі збільшенням ступеня заміщення для кожної із сполук.

Висновки. В результаті досліджень встановлено, що зі збільшенням ступеню заміщення в сполуках складу $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_7$ та $YBa_{2-x}Ca_xCu_3O_7$, ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,5$) відбувається зміна параметрів кристалічної ґратки та зменшення об'єму елементарної комірки, а також спостерігається зниження температури переходу до надпровідного стану.

Список використаних джерел

1. Wu M.K., Chen D.H., Sheen S.R., Chien F.Z., Chen D.Y. J. Sci. Eng., 2000, 3, 139–144.
2. Kavečanský V., Diko P. Acta Phys. Pol., A, 2010, 118, 1034.
3. Park S.D., Kim H.J., Park B.J., Han Y.H., Jun B.H. Physica C, 2011, 471, 880–883.
4. Dey T.K., Chattopadhyay M.K. J. Supercond., 1999, 12(2), 435–440.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1969, 1206 с.
Sharlo G. Methods of analytical chemistry. Quantitative analysis of inorganic compounds. Moscow, Chemistry, 1206 p. (in Russian).
6. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970, 360 с.
Shvarcenbah G., Flashka G. Complexometric titration. Moscow, Chemistry, 1970, 360 p. (in Russian).

Надійшла до редколегії 29.06.16

Н. Зеленько, канд. хим. наук
zelikus@ukr.net,
С. Недилько, д-р хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

СИНТЕЗ І СВОЙСТВА СОЕДИНЕНЬ $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_7$ І $YBa_{2-x}Ca_xCu_3O_7$

Синтезирована серия образцов $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_7$ и $YBa_{2-x}Ca_xCu_3O_7$ методом твердофазного синтеза. Рассчитаны параметры кристаллической решетки и температуры перехода в сверхпроводящее состояние для синтезированных соединений. Исследована зависимость параметров и вида симметрии кристаллической решетки систем от степени замещения x . Установлено, что образцы, полученные твердофазным методом, являются однофазными. Показано, что полученные соединения имеют орторомбическую сингонию, пространственную группу $P4/mmm$.

Ключевые слова: сверхпроводимость, кристаллическая решетка, твердофазный синтез, критическая температура.

M. Zelenko PhD,
zelikus@ukr.net
S. Nedilko, Dr. Sci.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF COMPOUNDS $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_7$ AND $YBa_{2-x}Ca_xCu_3O_7$

Complex oxide compounds based on transition metals 3d-series and rare earth elements with perovskite structure play an important role in the development of modern functional materials with special magnetic, superconducting, electro properties. Among the high-temperature superconducting compounds most closely studied experimentally and theoretically can be considered a system of Y-Ba-Cu-O. Moreover, from a technological point of view yttrium superconductors are the most promising because of its performance. So now, one of the most important problems of modern inorganic chemistry is to search for and obtain new promising materials with different magnetic and electro, as well as improving the performance of existing substances. We synthesized the set of samples of $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_7$ and $YBa_{2-x}Ca_xCu_3O_7$ composition using the method of solid-state synthesis. The crystal lattice parameters and the superconducting transition temperature were calculated for synthesized compounds. We investigated the dependence of systems parameters and crystal lattice symmetry type on x substitution degree. It was determined that the samples obtained by the solid-state method are single-phased. It is shown that obtained compounds have orthorhombic syngony, space group $P4/mmm$. It is shown that a decrease in the ionic radius of alkaline earth element and with increasing degree of substitution decreases parameters a , b and c orthorhombic phase synthesized compounds. In addition, with decreasing ionic radius decrease the volume of the unit cell. Investigated that the transition temperature to the superconducting state decreases with decreasing ionic radius values for all compounds compared to unsubstituted $Y123$ and also decreases with increasing degree of substitution for each of the compounds.

Keywords: superconductivity, crystal lattice, solid-state synthesis, critical temperature.