

УДК 546.36'43'56'64+538.945

ISSN 1729-4428

І.В. Фесич, С.А. Неділько, О.Г. Дзязько, В.В. Боклащук

Вплив гетеровалентного заміщення Y/Cs на властивості та кисневу нестехіометрію складних купратів ітрію

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська 64/13; 01601 Київ, Україна, e-mail: fesych@univ.kiev.ua

Твердофазним методом синтезовано нові складні купрати ітрію $Y_{3-x}Cs_xBa_5Cu_8O_{18+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$). Встановлено, що область існування твердих розчинів системи $Y_{3-x}Cs_xBa_5Cu_8O_{18+\delta}$ знаходиться в межах ($0 \leq x \leq 0,1$). При більших значеннях x як домішкова фаза утворюється купрат цезію. Однофазні зразки мають орторомбічну елементарну комірку (пр. гр. $Pmm2$). Знайдено, що при частковому гетеровалентному заміщенні Y/Cs відбувається збільшення загального кисневого індексу, середнього ступеня окиснення купруму та процентного вмісту Cu^{3+} . В межах області гомогенності надпровідні властивості цезій-вмісних зразків співставлені з незаміщеним $Y_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$ (Y-358).

Ключові слова: цезій-вмісні складні купрати ітрію, надпровідність, киснева нестехіометрія.

Стаття постуила до редакції 15.07.2012; прийнята до друку 15.09.2012.

Вступ

При створенні сучасних функціональних матеріалів з особливими магнітними, електрофізичними (діелектричними, високопровідними та надпровідними) властивостями важливу роль відіграють складнооксидні сполуки на основі перехідних металів 3d-ряду та РЗЕ з перовскітною та/або перовскітоподібною структурою [1]. Більшість із вищезазначених сполук належить до систем із сильними електронними кореляціями (сильними кулонівськими відштовхуваннями між d-електронами), в тому числі високотемпературні надпровідні оксиди купруму [2].

Як із найбільш перспективних класів оксидних матеріалів із структурно-чутливими властивостями, високотемпературні надпровідні купрати до сьогодняшнього дня залишаються не лише складними та недостатньо вивченими, але й найбільш цікавими об'єктами як для фундаментального, так і для прикладного дослідження. Як приклад, на основі Y-вмісних ВТНП був виготовлений зразок кабелю довжиною 50 м з прийнятними робочими характеристиками 2,4 кВ/кА [3]. Останнім часом особлива увага дослідників приділяється надпровідним системам $R_2Ba_4Cu_7O_{14+\delta}$ (R-247), R = Y, $\delta = 1$ ($T_c = 92$ K) [4], Pr (10 – 16 K), Er (89 K), Dy (60 K) та $Y_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$ (Y-358) з $T_c = 100$ K [5-7]. Зокрема, в 2009 р. з'явилося повідомлення іранських вчених [8] про відкриття нового надпровідного

складу в родині ітрій-барієвих складних купратів з хімічною формулою $Y_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$ та температурою переходу в надпровідний стан значно вищою, ніж у випадку $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Слід відмітити, що в системі Y-Ba-Cu-O на сьогоднішній день відомо чотири надпровідні склади, а саме $YBa_2Cu_3O_7$ (Y-123), $YBa_2Cu_4O_8$ (Y-124), $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ (Y-247) та $Y_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$ (Y-358), які характеризуються шаруватою перовскітоподібною будовою з різною кількістю CuO_2 -площин та CuO -ланцюжків [9-10]. Так, Y-123 має дві площини CuO_2 і один ланцюг CuO , що проходить перпендикулярно до c-вісі [11]. Y-124 має на відмінну від Y-123 додатковий CuO -ланцюг, утворюючи здвоєний - CuO -ланцюг, і є послідовним сполученням структурних фрагментів Y-123-фази вздовж z-напрямку [11]. Y-247 має одну CuO_2 -площину, один CuO -ланцюг та один здвоєний ланцюг - CuO -, тобто в кристалічній структурі Y-247-фази спостерігається лінійне чергування (123)- та (124)- блоків вздовж напрямку c (див. рис. 1). Відкритий нещодавно складний купрат Y-358 має кристалічну структуру подібну до Y-123 і складається з п'яти CuO_2 -площин та трьох CuO -ланцюгів [12]. Таким чином, дослідження авторів стали експериментальним підтвердженням теоретичного припущення стосовно впливу кількості CuO_2 -площин на T_c та спонукали наукову спільноту спрямувати свої зусилля на пошук та синтез нових ітрійєвих ВТНП сполук та твердих розчинів на їх основі.

За останні 5 років ряд дослідників зробили

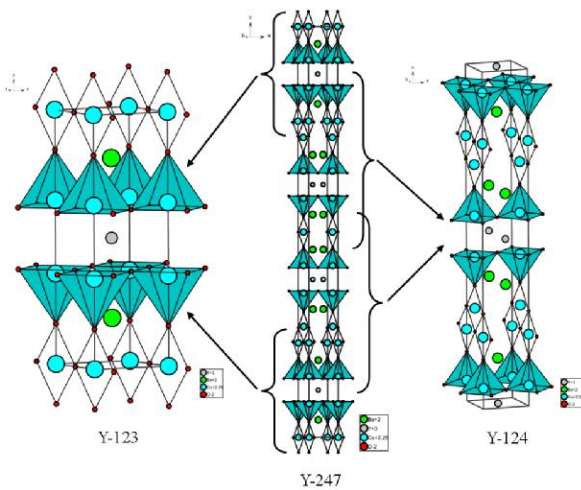


Рис. 1. Кристалічні структури складних ірієвих купратів: $YBa_2Cu_3O_7$ (Y-123), $YBa_2Cu_4O_8$ (Y-124) та $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ (Y-247).

спробу оцінки впливу природи та концентрації замісників на властивості сполук на основі Y-358. Алі Осман Аяш та ін. [13-14] заміщуючи частину атомів барію на менші за розміром атоми кальцію зафіксували зниження T_c до 86,6 К, а у випадку повного заміщення ітрію на інші РЗЕ автори [15-16] виявили падіння критичної температури до 97 К (Sm), 95 К (Nd). А. Есмаелі та ін. [17] вивчаючи вплив заміщення Zn на властивості твердих розчинів $Y_3Ba_5Cu_{8-x}Zn_xO_{18-\delta}$ в надпровідному та нормальному стані, встановили лінійну зміну питомого опору з температурою для всіх зразків, а число локалізованих носіїв заряду зростає при збільшенні вмісту замісника. Враховуючи, що при ізовалентному заміщенні Cu/Zn не відбувається перерозподілу зарядів ні в катіонній, ні в аніонній підгратках, автори стверджують про прогнозоване зниження T_c в заміщених зразках. Однак при незначному фторуванні Y-358 К. Срінівасан та ін. [18] вдалося підвищити T_c аж до 110 К, що на даний час є абсолютним рекордом для системи Y-Ba-Cu-O.

Тому мета даної роботи полягала у вивченні впливу гетеровалентного заміщення Y/Cs на кристалографічні параметри, кисневу нестехіометрію та надпровідні властивості складних купратів ітрію.

I. Методика експерименту

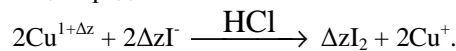
Синтез складних купратів ітрію в системі $Y_{3-x}Cs_xBa_5Cu_8O_{18+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) проводили за стандартною твердофазною методикою. Як вихідні сполуки використовували карбонати цезію та барію (чистота 99,5%), а також купрум (II) та ітрій оксиди (>99%). Взяті у відповідних стехіометричних кількостях оксиди та карбонати ретельно перетирали в агатовій ступці до утворення однорідної маси коричневого кольору. Одержану шихту поміщали у фарфорові тиглі та прожарювали при температурі 1123 К впродовж 24 год. в муфельній печі типу СНОЛ-

1,6.2,5.1/9-И5. Після цього полікристалічний порошок пресували на таблетки при тиску 100 МПа та витримували близько 36 год. при ~ 1123 К на повітрі з послідовним проміжним перетиранням та пресуванням. Загалом тривалість термообробки становила 96 год.

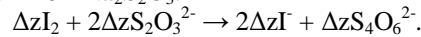
Межі гетеровалентного заміщення Y/Cs та параметри кристалічної ґратки однофазних купратів визначали методом рентгенівської порошкової дифракції на дифрактометрі ДРОН-3 з геометрією Бреґґа-Брентано ($Cu_{K\alpha}$ – випромінювання з Ni-фільтром, $\lambda = 0,154178$ нм, діапазон кутів $11 \leq 2\theta \leq 72^\circ$). Зйомку проводили зі швидкістю $2^\circ/\text{хв}$. При ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS PDF-2). Індексуювання рентгенограм, визначення просторової групи та розрахунок кристалографічних параметрів проводили за допомогою програми INDEX та X-Ray.

Вміст нестехіометричного кисню та середній ступінь окиснення купруму визначали за допомогою йодометричного титрування [19]. Експеримент можна умовно поділити на два етапи. Перший етап (I): визначення загального вмісту купруму, що знаходиться в різних ступенях окиснення (Cu^{1+} ; Cu^{2+} чи Cu^{2+} і Cu^{3+}).

До наважки порошку масою (m_1) ~ 70 -80 мг додавали розчин HCl/KI, перемішували на магнітній мішалці впродовж 30-40 хв.:



Потім йод, що виділявся, титрували 0,1н розчином $Na_2S_2O_3$:

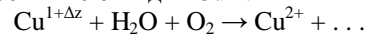


Тут Δz – кількість молів титранту ($Na_2S_2O_3$), що припадає на 1 моль купруму або число електронів, необхідних для перетворення $Cu^{1+\Delta z}$ в Cu^+ . Таким чином,

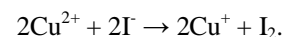
$$\Delta z = \frac{\text{кількість моль титранту}}{\text{кількість моль купруму}} = \frac{C_1 \cdot V_1 \cdot M_r}{n \cdot m_1},$$

де C_1 – молярна концентрація титранту (моль/л), V_1 – об'єм титранту, який витратився на титрування на I етапі, M_r – молекулярна маса речовини без врахування нестехіометричного кисню; n – кількість атомів купруму на елементарну комірку.

На другому етапі (II) наважку речовини масою (m_2) ~ 70 -80 мг розчиняли в 0,7М HCl впродовж 30-40 хв. на магнітній мішалці (в разі потреби нагрівали) для перетворення всієї міді в Cu^{2+} :



Потім до розчину додавали 10 мл 1М KI. Йод, що виділявся, відтитрували 0,1н розчином $Na_2S_2O_3$ об'ємом V_2 :



Враховуючи, що кількість молів титранту дорівнює кількості моль купруму, $C_2 \cdot V_2 = \frac{n \cdot m_2}{M_r}$,

маємо:

Таблиця

Фазовий склад, параметри елементарної комірки та результати йодометричного титрування зразків системи $Y_{3-x}Cs_xBa_5Cu_8O_{18+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$)

Ступінь заміщення x	Фазовий склад	Параметри елементарної комірки				Пр. гр.	Кисневий індекс ν	Cu^{n+}	Cu^{3+} , %
		a , nm	b , nm	c , nm	V , nm ³				
0	однофазний	3,848(2)	3,923(2)	31,055(9)	468,7(5)	<i>Pmm2</i>	18,30(2)	2,20	19,9
0,05	-//-	3,853(7)	3,925(5)	31,004(4)	469,4(9)	<i>Pmm2</i>	18,23(2)	2,19	19,5
0,10	-//-	3,846(2)	3,930(3)	31,094(3)	470,0(3)	<i>Pmm2</i>	18,43(2)	2,26	25,7
0,15	гетерофазний	-	-	-	-	-	18,20(2)	2,21	21,2
0,20	-//-	-	-	-	-	-	18,21(2)	2,23	22,9

$$\Delta z = \frac{\text{кількість моль титранту}}{\text{кількість моль купруму}} = \frac{C_1 \cdot V_1 \cdot m_2}{C_2 \cdot V_2 \cdot m_1}$$

Оскільки концентрація титранту на I та II етапах залишається однаковою, остаточний вигляд формули для розрахунку Δz можна записати як:

$$\Delta z = \frac{V_1 \cdot m_2}{V_2 \cdot m_1}$$

Для обох випадків при встановленні точки еквівалентності (кінцевої точки титрування) використовували свіжо приготований крохмальний розчин. Вільний йод у присутності крохмального індикатора утворює комплексну сполуку і набуває синього забарвлення.

Питомий електричний опір ρ полікристалічних купратів вимірювали чотирьох-контактним методом на приладі Pillar-IUM в інтервалі температур 300-77 К. Схему вимірювальної комірки представлено на рис. 2.

Вона являє собою сталеву штангу (5) довжиною 1 м, на кінці якої знаходиться бронзовий корпус (3) з

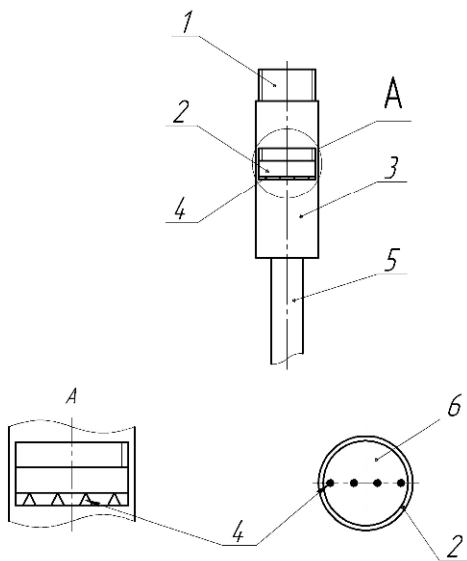


Рис. 2. Схема вимірювальної комірки приладу Pillar-IUM: 1 – мідний гвинт; 2 – тефлонове кільце; 3 – бронзовий корпус; 4 – платинові контакти; 5 – сталева штанга; 6 – таблетка.

отвором. Таблетку (6) у формі диску діаметром $d = 15$ мм та товщиною 2,0 – 2,5 мм закріплювали у тефлоновому (ізоляційному) кільці (2), поміщали на лінійно розташовані платинові контакти-зонди (4) та затискали з допомогою мідного гвинта (1). Штангу разом із закріпленим зразком поміщали в посудину Дьюара із рідким азотом та реєстрували зміну питомого опору з температурою.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Згідно з результатами рентгенофазового аналізу (РФА) встановлено, що область існування твердих розчинів обмежується складом $x = 0,1$ включно. При більших значеннях ступеня заміщення на рентгенограмах складних купратів спостерігаються додаткові рефлекси, які відповідають домішкочивій фазі купрату цезію Cs_2CuO_2 (JCPDS card № 01-077-0790). Утворення домішкочивій фази вдалося визначити навіть візуально за появою яскраво синього забарвлення на стінках тиглів і локальним плавленням таблеток.

Однофазні зразки кристалізуються в орторомбічній сингонії (пр. гр. *Pmm2*) з параметрами, наведеними в табл. 1. В межах області гомогенності відбувається незначне зростання параметрів елементарної комірки, яке можна пояснити розмірним (геометричним) ефектом: іонний радіус цезію більший (0,174 nm для КЧ = 8) за середній іонний радіус ітрію (0,102 nm для КЧ = 8) [20]. Розраховані значення a та b для Y-358 та твердих розчинів на його основі є дуже близькими до відповідних значень періодів ґратки для Y-123, а значення параметру c – приблизно втричі більші, що добре узгоджується з літературними даними [12].

Критерій орторомбічності Δo для твердих розчинів $Y_{3-x}Cs_xBa_5Cu_8O_{18+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,1$), який розраховували за рівнянням $(b-a)/(b+a) \cdot 100\%$ [8], становить 0,97%, 0,93% та 1,08%, відповідно. Отже, незважаючи на незначне зростання кристалографічних параметрів величина Δo зростає по мірі збільшення кількості цезію.

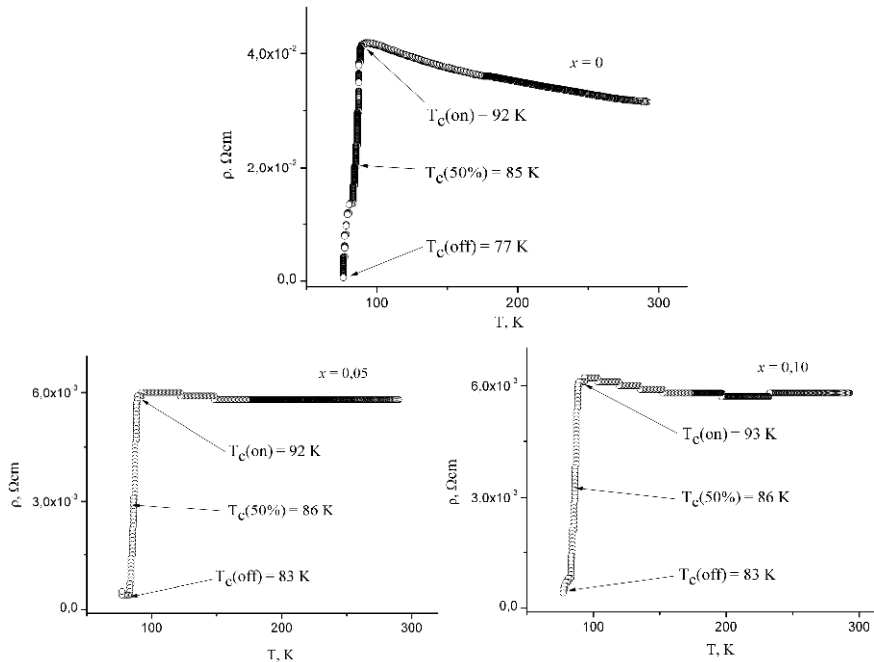


Рис. 3. Температурна залежність питомого електричного опору для однофазних зразків системи $\text{Y}_{3-x}\text{Cs}_x\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,1$).

Згідно з принципом електронейтральності формула для розрахунку загального вмісту кисню у для $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18+\Delta z}$ набуває наступного вигляду:

$$3 \cdot (+3) + 5 \cdot (+2) + 8 \cdot (1 + \Delta z) + y \cdot (-2) = 0 \Rightarrow y = (\frac{1}{2}) \cdot [8 \cdot (1 + \Delta z) + 19],$$

а для заміщених купратів ітрію $\text{Y}_{3-x}\text{Cs}_x\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18+\Delta z}$ маємо:

$$(3-x) \cdot (+3) + x \cdot (+1) + 5 \cdot (+2) + 8 \cdot (1 + \Delta z) + y \cdot (-2) = 0 \Rightarrow y = (\frac{1}{2}) \cdot [8 \cdot (1 + \Delta z) + 19 - 2 \cdot x].$$

Зростання загального кисневого індексу, середнього ступеня окиснення купруму та процентного вмісту Cu^{3+} (табл.), що може бути обумовлено зарядовим розупорядкуванням в катіонній підґратці, яке створюється за рахунок введення в структуру вихідного купрату $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18+\delta}$ (Y-358) незначних кількостей цезію. Заміщення трьохзарядного катіону на однозарядний зумовлює виникнення нестачі позитивних зарядів. Таким чином, в аніонній підґратці з'являються позитивно заряджені аніонні вакансії, а тому гетеровалентне заміщення Y/Cs приводить до зменшення величини y .

Поза областю існування твердого розчину параметри, одержані із даних йодометричного титрування практично не змінюються в межах похибки визначення. Цей факт може бути пов'язаний із тим, що при $x > 0,1$ в зразках існує додаткова фаза, стехіометрична за киснем. Тому подальше заміщення не вносить ніяких змін у величину кисневого індексу, середнього ступеня окиснення купруму та процентний вміст Cu^{3+} .

На рис. 3 наведено графік залежності питомого опору однофазних зразків даної системи від температури. Крім того на кожному з них позначено основні характеристики надпровідного переходу: початкову $T_c(\text{on})$ та кінцеву критичну температуру

переходу в надпровідний стан $T_c(\text{off})$, а також температуру, при якій відбувається зменшення опору на 50% – $T_c(50\%)$.

В нормальному стані питомий опір зразків практично не змінюється з температурою, проте має слабку напівпровідникову залежність із значенням при кімнатній температурі 5,8 $\text{m}\Omega\text{cm}$. Слід також відмітити, що при частковому гетеровалентному заміщенні Y/Cs відбувається зменшення опору зразків при кімнатній температурі приблизно в 5,5 разів.

З одержаних результатів можна констатувати, що введення цезію в структуру сприяє збільшенню критичної температури $T_c(\text{on})$, а сам надпровідний перехід стає більш вузьким в порівнянні з незаміщеним купратом ітрію Y-358. Так, ширина надпровідного переходу $\Delta T_c = T_c(\text{on}) - T_c(\text{off})$ для однофазних зразків системи $\text{Y}_{3-x}\text{Cs}_x\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,1$) є майже однаковою для заміщених купратів: 9 K ($x = 0,05$) та 10 K ($x = 0,1$), в той час як при $x = 0$ ΔT_c має значно більше значення (15 K).

Висновки

В результаті проведеного дослідження було одержано за твердофазною методикою серію складних купратів ітрію $\text{Y}_{3-x}\text{Cs}_x\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) з різним вмістом цезію. За даними РФА знайдено, що значення $x = 0,1$ є граничною межею існування твердих розчинів заміщення. Поза областю гомогенності поряд із основним продуктом утворюється купрат цезію, який вдалося ідентифікувати як домішкову фазу на рентгенограмах досліджуваних зразків. Встановлено, що при $0 \leq x \leq 0,1$ параметри комірки орторомбічних купратів зростають. Також зафіксовано незначне зростання загального кисневого індексу, середнього ступеня

окиснення купруму та процентного вмісту Cu^{3+} при гетеровалентному заміщенні Y/Cs. Показано, що для $\text{Y}_{3-x}\text{Cs}_x\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,1$) ширина надпровідного переходу ΔT_c звужується, а початкова температура надпровідного переходу $T_c(\text{on})$ дещо підвищується у порівнянні із незаміщеним Y-358.

Фесич І.В. – кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник кафедри неорганічної хімії;
Неділько С.А. – доктор хімічних наук, професор;
Дзязько О.Г. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник.
Боклашук В.В. – студент.

- [1] Ju.D. Tret'jakov, E.A. Gudilin, D.V. Peryshkov i dr. Uspehi himii 73(9), 954 (2004).
- [2] Ju.P. Suhorukov. Opticheskaja spektroskopija sil'nokorrelirovannyh soedinenij: monoooksid medi i manganity lantana. Avtoref. disc. ... kand. fiz.-mat. nauk: 01.04.11 – fizika magnitnyh javlenij (Ekaterinburg, 2007).
- [3] U. Balachadran. 5th International Workshop MSU-HTCSV, Book of abstracts (Moscow, Russia, March 24-29, 1998).
- [4] J.L. Tallon, D.M. Pooke, R.G. Buckley et al. Phys. Rev. B 41(10), 7220 (1990).
- [5] P. Udamsamuthirun, T. Kruaehong, T. Nilkamjon et al. J. Supercond. Nov. Magn. 23(7), 1377 (2010).
- [6] T. Fukushima, S. Horii, H. Ogino et al. Appl. Phys. Express. 1(11), 111701 (2008).
- [7] A. Matsushita, K. Fukuda, Y. Yamada et al. Sci. Technol. Adv. Mater. 8(6), 477 (2007).
- [8] A. Aliabadi, Y.A. Farshchi, M. Akhavan. Physica C 469(22), 2012 (2009).
- [9] V.V. Kuz'menko. Soglasovanie termodinamicheskikh svojstv i raschet nekotoryh fazovyh ravnovesij v sisteme ittrij-barij-med'-kislород. Diss. ... kand. him. nauk: 02.00.04 – fizicheskaja himija (Moskva, 2001).
- [10] U. Topal, M. Akdogan. J. Supercond. Nov. Magn. 24(5), 1815 (2011).
- [11] C. Park, R.L. Snyder. J. Am. Ceram. Soc. 78(12), 3171 (1995).
- [12] S. Gholipour, V. Daadmehr, A.T. J. Supercond. Nov. Magn. 25(7), 2253 (2012).
- [13] A. Ekicibil, S.K. Cetin, A.O. Ayaş et al. Solid State Sci. 13(11), 1954 (2011).
- [14] A.O. Ayaş, A. Ekicibil, S.K. Çetin et al. J. Supercond. Nov. Magn. 24(8), 2243 (2011).
- [15] U. Topal, M. Akdogan, H. Ozkan. J. Supercond. Nov. Magn. 24(7), 2099 (2011).
- [16] U. Topal, M. Akdogan. J. Supercond. Nov. Magn. 25(2), 239 (2012).
- [17] A. Esmaeili, H. Sedghi, M.M. Golzan et al. J. Supercond. Nov. Magn. 24(8), 2237 (2011).
- [18] K. Srinivasan, G. Thomas C.P. Padaikathan. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering 10(14), 1277 (2011).
- [19] K. Park. Magnetic phase diagram of $\text{Ca}_{2+x}\text{Y}_{2-x}\text{Cu}_5\text{O}_{10-\delta}$: Oxygen hole-doping effects. Diss. ... Ph. D. (Austin, Texas, 2007).
- [20] R.D. Shannon. Acta Cryst. A 32(5), 751 (1976).

I.V. Fesych, S.A. Nedilko, A.G. Dziazko, V.V. Boklashchuk

Influence of Y/Cs Heterovalent Substitutions on Properties and Oxygen Nonstoichiometry of Complex Yttrium Cuprates

Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64/13 Volodymyrska str., 01601 Kyiv, Ukraine, e-mail: fesych@univ.kiev.ua

New yttrium cuprates of $\text{Y}_{3-x}\text{Cs}_x\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) have been synthesized by means of solid state interaction. Such compounds as yttrium and copper oxides as well as cesium and barium carbonates were used for the synthesis procedure. It was found, that the field of solid solutions of $\text{Y}_{3-x}\text{Cs}_x\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18+\delta}$ system is within the interval of ($0 \leq x \leq 0,1$). Cesium cuprate is formed as additional phase at high x values. Single-phase samples are characterized by orthorhombic unit cell ($Pmm2$). Partial heterovalent substitution of Y/Cs results in increase of total oxygen index, average degree of oxidation and Cu^{3+} content. Superconductive properties of cesium-containing samples are comparable with those for non-substituted $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18+\delta}$ (Y-358) in the field of homogeneity.

Keywords: cesium-containing complex cuprates, superconductivity, oxygen nonstoichiometry.