

С.А.Неділько, О.Б.Тимошук, О.Г.Зенькович

СИСТЕМИ СКЛАДУ $Y(Eu)_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ ТА $Y(Eu)_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_y$

Досліджено системи $Y(Eu)_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ та $Y(Eu)_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$). Визначено кисневу нестехіометрію одержаних оксидних ВТНП-матеріалів. Вивчено мікроструктуру зразків методом просвічуючої електронної мікроскопії, а також електропровідність зразків. Знайдено залежність надпровідних властивостей від типу заміщуючого атома.

ВСТУП. Сполуки з високотемпературними надпровідними властивостями і, в першу чергу, складнооксидна сполука $YBa_2Cu_3O_y$ є перспективними матеріалами.

Складнооксидна сполука $YBa_2Cu_3O_y$ (Y123) є високотемпературним надпровідником з $T_c = -92$ К [1, 2]. Надпровідна фаза $YBa_2Cu_4O_8$ (Y124) була вперше відкрита як частина планарного дефекту в тонких плівках $YBa_2Cu_3O_y$ та одразу була визначена як надпровідник з $T_c = 80$ К. Ця сполука мала кращу термічну стабільність у порівнянні з $YBa_2Cu_3O_y$. Її відносно низька температура переходу в надпровідний стан (80 К) підвищувалася до 90 К при частковому заміщенні атомів ітрію кальцієм. З точки зору прикладних задач, Y124 має більшу перспективу застосування в різноманітних технологічних процесах, ніж Y123 [3].

У літературі переважають повідомлення про вивчення сполук Y123 та Y124 та значно менше даних для ВТНП типу R123 та R124 (R = рідкісно-земельні елементи). За даними [1], заміщення ітрію в сполуці $YBa_2Cu_3O_y$ (123) на RЗЕ, крім Се, Рг, Тб, Рм, майже не впливає на температуру переходу в надпровідний стан ($T_c \approx 90$ К). Автори роботи [6] стверджують, що надпровідні 123-фази на основі Се, Тб взагалі не утворюються.

В той же час європіїв ВТНП є досить перспективними для напилювання плівок надпровідних сполук, оскільки мають широку область гомогенності надпровідних сполук [4].

При порівнянні фаз 123, 124 бачимо, що деякі характеристики Y-124-фази, такі як стабільна область, велика анізотропія електричних та оптичних властивостей між *a*- та *b*-областями, залежність критичної температури від тиску, дуже відрізняються від наведених у роботі [5]. За-

міщення окремих позицій іонів в їх структурі може впливати на електронну структуру ВТНП, вміст кисню, динамічні властивості кристалічної ґратки. Це, в свою чергу, впливає на характеристики НП-переходу.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Для вивчення можливостей заміщення R(Y,Eu) на Се в R123 та R124 були досліджені системи $Y(Eu)_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ і $Y(Eu)_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ ($0 \leq x \leq 0.5$).

Фазовий склад синтезованих зразків контролювали за допомогою рентгенофазового аналізу. Рентгенографічні дослідження проводили на порошках та таблетках (ДРОН-3М; CuK_{α} -випромінювання з Ni-фільтром). Резистивні вимірювання проводили в інтервалі температур 300—78 К стандартним чотирьохконтактним методом з використанням індій-галієвої евтектики. Вміст кисню визначали методом йодометричного титрування [7].

Усі зразки в досліджуваних системах виготовляли методом твердофазного синтезу з використанням як вихідних речовин Y_2O_3 , Eu_2O_3 , CeO_2 , $BaCO_3$, CuO . Попередні дослідження показали [8], що оптимальна температура прожарювання шихти, необхідна для утворення досліджуваних фаз, становить 900 °С.

Рентгенографічні дослідження зразків вихідного складу $Y(Eu)_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) показали, що при заміщенні рідкісно-земельного елемента на церій утворюються обмежені ряди твердих розчинів. Область гомогенності складає для $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$, $0 \leq x \leq 0.1$, а для системи $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ — область гомогенності $0 \leq x < 0.4$.

На дифрактограмах зразків складу $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ та $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) при значеннях $x \geq 0.2$ для $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ і $x \geq 0.4$

Т а б л и ц я 1

Параметри кристалічних ґраток, вміст кисню для гомогенних систем $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ та $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

Формула речовини	$a \pm 0.002$	$c \pm 0.004$	$V \pm 0.20,$ Å^3	y
	Å			
$YBa_2Cu_3O_7$	3.839	11.655	173.70	7.00
$Y_{0.95}Ce_{0.05}Ba_2Cu_3O_y$	3.816	11.644	172.60	6.82
$Y_{0.9}Ce_{0.1}Ba_2Cu_3O_y$	3.829	11.645	173.00	6.80
$EuBa_2Cu_3O_7$	3.838	11.660	174.10	7.00
$Eu_{0.95}Ce_{0.05}Ba_2Cu_3O_y$	3.843	11.668	175.70	7.00
$Eu_{0.9}Ce_{0.1}Ba_2Cu_3O_y$	3.844	11.672	175.80	6.98
$Eu_{0.8}Ce_{0.2}Ba_2Cu_3O_y$	3.847	11.679	176.10	6.96
$Eu_{0.7}Ce_{0.3}Ba_2Cu_3O_y$	3.849	11.684	176.20	7.00
$Eu_{0.6}Ce_{0.4}Ba_2Cu_3O_y$	3.849	11.690	176.40	6.98

для $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ поряд із фазою Y123 у зразках спостерігаються рефлекси, що відповідають домішковим фазам. У системі $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) зі збільшенням ступеня заміщення x параметри a та c збільшуються. В системі $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ при заміщенні Eu на Ce спостерігається збільшення параметра c , об'єму елементарної комірки, а параметр a при цьому практично не змінюється в гомогенних зразках системи (табл. 1). Це пов'язано з різницею значень іонних радіусів Ce^{4+} , Y^{3+} та Eu^{3+} .

Рентгенографічні дослідження зразків складу $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ та $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ ($0 \leq x \leq 0.5$) показали, що область гомогенності для системи $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ складає $0 \leq x \leq 0.2$, для системи $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ — $0 \leq x \leq 0.3$.

На дифрактограмах зразків з $x = 0.3$ для $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ та $x \geq 0.4$ для $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ поряд із фазами Y124 і Eu124 у зразках присутні піки, що відповідають домішковим фазам. При цьому відбувається зміна параметрів у порівнянні з чистими Y124 і Eu124 фазами.

При заміщенні Eu на Ce в системі $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ спостерігається збільшення параметра c і об'єму елементарної комірки, параметр a при цьому практично не змінюється (табл. 2). У системі $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ ($0 \leq x \leq 0.5$) закономірно зростають параметри a , c , V .

Гомогенні зразки $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ ($0 \leq$

$x \leq 0.2$) та $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ ($0 \leq x \leq 0.3$) повністю відповідають Eu124, Y124 фазам відповідно. Одержані зразки сполук мають орторомбічну сингонію. Заміщення європію на Ce при $x \geq 0.4$ і ітрію на церій при $x \geq 0.3$ приводить до того, що в зразках поряд із надпровідною 124 фазою з'являються домішкові фази $BaCuO_2$ та Y_2BaCuO_5 .

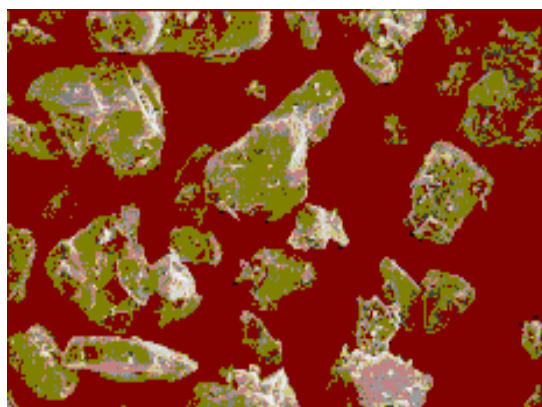
Для уточнення складу фаз за даними рентгенографічного аналізу було досліджено мікроструктуру усіх зразків методом просвічуючої електронної мікроскопії. На рисунку подано приклади мікрофотографій зразків системи $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$, отриманих методом просвічуючої електронної мікроскопії.

З рисунка, a видно, що структура зразка $Y_{0.95}Ce_{0.05}Ba_2Cu_3O_y$ є однорідною — на мікрофотографії спостерігаються досить чіткі зерна. Зі збільшенням ступеня заміщення $x \geq 0.2$ (рисунки, b), поряд з більш крупними зернами фази Y123 з'являється велика кількість дрібних зерен, які можна ідентифікувати як домішкові фази. Аналогічний вигляд мають мікрофотографії зразків системи $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$. Домішкові фази спостерігаються на мікрофотографіях зразків з $x \geq 0.4$. Співставлення даних просвічуючої електронної мікроскопії і рентгенографічного аналізу дозволяє говорити про те, що склад гомогенних зразків складів $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ та $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ відповідає фазі Y123.

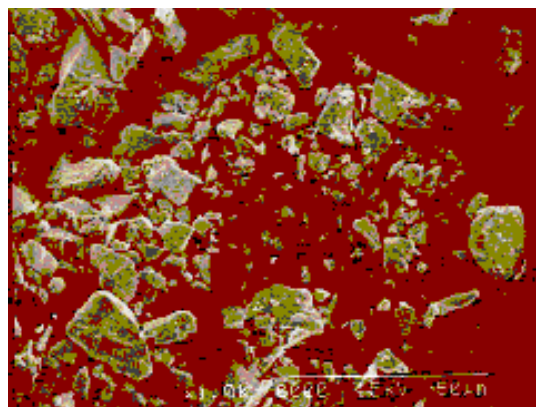
Т а б л и ц я 2

Параметри кристалічних ґраток для гомогенних систем $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ та $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

Формула речовини	$a \pm 0.002$	$c \pm 0.004$	$V \pm 0.20,$ Å^3
	Å		
$YBa_2Cu_4O_8$	3.837	27.260	404.20
$Y_{0.95}Ce_{0.05}Ba_2Cu_4O_8$	3.828	27.290	404.20
$Y_{0.9}Ce_{0.1}Ba_2Cu_4O_8$	3.829	27.296	404.20
$Y_{0.8}Ce_{0.2}Ba_2Cu_4O_8$	3.832	27.310	404.30
$EuBa_2Cu_4O_8$	3.843	27.324	406.70
$Eu_{0.95}Ce_{0.05}Ba_2Cu_4O_8$	3.843	27.448	409.70
$Eu_{0.9}Ce_{0.1}Ba_2Cu_4O_8$	3.844	27.463	409.80
$Eu_{0.8}Ce_{0.2}Ba_2Cu_4O_8$	3.847	27.472	410.20
$Eu_{0.7}Ce_{0.3}Ba_2Cu_4O_8$	3.849	27.483	410.30



a



б

ПЕМ-фотографії зразків складу $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$, $x=0.05$ (*a*), $x=0.5$ (*б*).

На мікрофотографії зразка $Y_{0.95}Ce_{0.05}Ba_2Cu_4O_8$ спостерігаються досить чіткі зерна приблизно однакового розміру. Зі збільшенням ступеня заміщення x , зокрема у випадку $x=0.3$ для $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$, поряд з більш крупними зернами фази Y124 з'являється велика кількість дрібних зерен, які можна ідентифікувати як домішкові фази. Аналогічна картина спостерігається на мікрофотографіях зразків $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ ($0 \leq x \leq 0.5$). При $x > 0.3$ на мікрофотографіях спостерігаються дрібні зерна домішкових фаз. Співставлення даних просвічуючої електронної мікроскопії і рентгенографічного аналізу дозволяє говорити про те, що склад гомогенних зразків $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ ($0 \leq x \leq 0.2$) відповідає фазі Y124, а склад гомогенних зразків $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ ($0 \leq x \leq 0.3$) — фазі Eu124. Одержані зразки сполук мають орторомбічну сингонію.

Визначення вмісту кисню в твердих розчинах $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) є важливим дослідженням, оскільки киснева стехіометрія один з основних факторів, що впливає на структурні та електрофізичні властивості ВТНП-сполук. Заміщення тривалентних ітрію та європію на чотиривалентній церій є гетеровалентними заміщеннями, що зменшують кількість кисневих вакансій. Це приводить до зміни структури кристалічної ґратки, тобто відбувається перехід від орторомбічної до тетрагональної структури, а також до зміни температури переходу у надпровідний стан. Із табл. 1 видно, що для гомогенних зразків $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ вміст кисню у зростом x зменшується. При введенні до складу

зразків у системі $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ чотирьохвалентного елемента замість Eu^{3+} значення у змінюються зигзагоподібно і знаходяться в межах похибки експерименту, хоча межі кореляції є не широкими ($6.96 \leq y \leq 7.00$).

ВИСНОВКИ. Виходячи зі структурних відмінностей 123 та 124 фаз значення кисневого індексу для останніх не є важливим показником і практично не спричиняє впливу на надпровідні характеристики 124 кераміки.

Резистивні вимірювання зразків у системах $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ та $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ в інтервалі температур 77—300 К показали, що надпровідний перехід при температурі вище 77 К спостерігається лише для незаміщених Y123, Eu123 фаз, а в системах $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ та $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ ($0 \leq x \leq 0.5$) надпровідний перехід при температурі вище 77 К не спостерігається для жодного заміщеного гомогенного зразка.

РЕЗЮМЕ. Исследованы системы $Y(Eu)_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ и $Y(Eu)_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$). Определена кислородная нестехиометрия полученных оксидных ВТСП-материалов. Исследована микроструктура образцов методом просвечивающей электронной микроскопии. Измерена электропроводность образцов и определена зависимость сверхпроводящих свойств от типа замещающего атома.

SUMMARY. The samples $Y(Eu)_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ and $Y(Eu)_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) were synthesized by ceramic technique. The structural parameters, electrophysical properties and oxygen content depend on their composition were study. The electrophysical proper-

ties depend on the type of atom REE was investigate dependence of the superconducting properties of the type of substituent defined.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Hor P.H., Meng R.B., Wang Y.Q. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* -1987. -**58**, № 18. -P. 1891—1894.
2. *Пашин С.Ф., Антинов Е.В., Ковба Л.М.* // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника.* -1990. -**3**, № 10. -Ч. 2. -С. 2386—2389.
3. *Meen T.H., Juang F.L., Huang W.J. et al.* // *Physica C.* -1995. -**242**. -P. 373—380.
4. *Дитячьев А.А., Русняк Ю.Н., Соколовская Е.М.* // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника.* -1989. -**2**, № 4. -С. 94—96.
5. *Kagava N., Ishida T., Okuda K. et al.* // *Physica C.* -2001. -**357–360**. -P. 302.
6. *Sladeczek P., Neukirch U., Simmons. et al.* // *Ibid.* -1988. -**153–155**. -P. 916—917.
7. *Захарчук Н.Ф., Федина Т.П., Борисова Н.С.* // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника.* -1991. -**4**, № 7. -С. 1391—1399.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 29.03.2013