

С.А.Неділько, О.Г.Зенькович, В.В.Трачевський, А.А.Ашуєв

СИНТЕЗ ТА СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФТОРВМІСНИХ Ві-ВТНП СПОЛУК

Синтезовано ВТНП-сполуки $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$ та $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$ з використанням CuF_2 та PbF_2 як фторуючих реагентів. Методом ЯМР-спектроскопії у твердому тілі встановлено позиції в кристалічній ґратці Ві-2212, в яких відбувається заміщення кисню на фтор. Структурні зміни у шарах $\{\text{CuO}_2\}$ досліджено методом спектроскопії ЕПР.

ВСТУП. Сполука $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Ві-2212) є перспективним ВТНП-матеріалом і вже використовується в енергетиці та промисловості. Починаючи з моменту відкриття високотемпературної надпровідності у системі Ві–Sr–Ca–Cu–О [1], робилися спроби покращити електрофізичні властивості цієї системи шляхом катіонного чи аніонного заміщення у структурі Ві-2212. Найбільша увага сьогодні приділяється модифікації аніонної підґратки Ві-2212 шляхом фторування.

Вплив фторування на властивості Ві-вмісних ВТНП є однозначно не встановленим. Стверджується [2–4], що фторування системи Ві–Sr–Ca–Cu–О зумовлює підвищення критичної температури одержаних зразків на 5–10 К. Проте зазначається [5–7], що критична температура отриманих надпровідних зразків суттєво не змінюється, оскільки атоми фтору не входять до складу ланцюгів $\{\text{CuO}_2\}_n$, які відповідають за надпровідні властивості. Виявлено [8] суттєве зниження критичної температури фази (Ві-2223) до 71–75 К при фторуванні.

Неузгодженість результатів досліджень пов'язана з суттєвою залежністю властивостей зразків від способу одержання (умови синтезу, фторуючі агенти, вихідні речовини та ін.): у роботі [8] був використаний метод низькотемпературного фторування зразків з використанням фториду амонію NH_4F як фторуючого реагенту; у [3, 4] застосовувався високотемпературний твердофазний синтез з використанням таких фторуючих реагентів, як CuF_2 та PbF_2 .

Імовірно, що заміщення кисню на фтор відбувається в різних структурних положеннях кристалічної ґратки Ві-2212 при застосуванні різних фторуючих реагентів.

Метод ЯМР-спектроскопії у твердому тілі успішно застосований [9] для дослідження фто-

рованої Ві-вмісної ВТНП-кераміки; встановлено наявність прийнятні двох нееквівалентних позицій атомів фтору в елементарній комірниці ВТНП. Проведене дослідження [10] щодо синтезу зразків фторвмісної Y-123 ВТНП-кераміки; сигнал у ЯМР-спектрі досліджуваної сполуки розкладений на дві криві Лоренца, які були віднесені до атомів фтору у складі ланцюгів $\{\text{CuO}_2-\delta\text{F}_\delta\}_n$ та в апікальних відносно них положеннях.

Метод спектроскопії ЕПР застосовується для дослідження структурних змін у складі ВТНП-сполук [11, 12].

Мета роботи — синтез зразків $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$ та $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$ методом високотемпературного твердофазного синтезу з використанням PbF_2 та CuF_2 в якості фторуючих реагентів та дослідження структурних змін у структурі Ві-2212 при фторуванні з застосуванням методів ЯМР- та ЕПР-спектроскопії.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Усі зразки отримані методом двохладиного твердофазного синтезу за методикою [13], що включає стадії: 1) термічної обробки вихідних речовин — карбонатів кальцію та стронцію та оксиду міді; 2) додавання до реакційної суміші оксиду вісмуту (III) та відповідного фторуючого реагенту.

Таким чином, з використанням PbF_2 як фторуючого реагенту синтезовані зразки $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$ із ступенем заміщення $0 \leq x \leq 0.4$ з одночасним заміщенням Bi^{3+} на Pb^{2+} , а також, при використанні CuF_2 як фторуючого реагенту, зразки $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$ із ступенем заміщення $0 \leq x \leq 0.3$. За даними методу РФА усі одержані зразки однофазні та ізоструктурні фази Ві-2212 (рис. 1).

Зразки з вмістом фтору $x \leq 0.3$ мають дифрактограми, аналогічні дифрактограмам не-

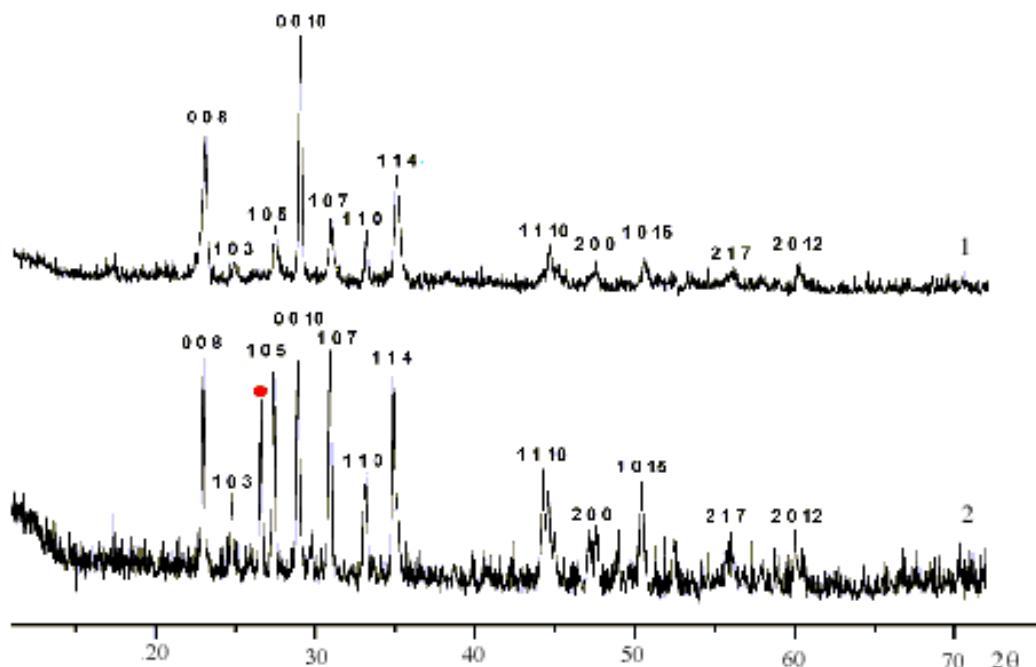


Рис. 1. Дифрактограми зразків складу $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7.6}\text{F}_{0.4}(\text{CuF}_2)$ (1) та $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7.4}\text{F}_{0.8}$ (2).

заміщеної Bi-2212 фази. При більш високому вмісті фтору у зразках привертає увагу зміна співвідношень інтенсивностей рефлексів (1 0 5), (1 0 7) та (0 0 10) у зразках, отриманих з додаванням PbF_2 (x 0.3 і 0.4). Це вказує на перерозподіл електронної густини між елементами структури, що сприяє утворенню куперівських пар та приводить до появи ефекту Мейснера відразу після синтезу.

Для дослідження структурних змін, зумовлених фторуванням Bi-2212 , зняті спектри ЯМР ^{19}F двох серій зразків. В усіх спектрах спостерігався сигнал, що є суперпозицією декількох складових, які не розділяються внаслідок як диполь-дипольної взаємодії, так і впливу парамагнітних мідь-вмісних фрагментів структури (рис. 2).

Сигнали ЯМР ^{19}F віднесені до ядер фтору у відповідних хімічних оточеннях в ґратці Bi-2212 шляхом порівняння зі спектрами ЯМР ^{19}F модельних сполук [13, 14] (таблиця).

З даних таблиці видно, що заміщення кисню на фтор у складі Bi-2212 за зазначених умов синтезу відбувається в оточенні Cu в ланцюгах

$\{\text{CuO}_2\}_n$; це може привести до покращення електрофізичних властивостей ВНТП Bi-2212 при фторуванні. В усіх одержаних зразках спостерігаються атоми фтору, пов'язані з іонами Sr^{2+} . Це може відповідати або проходженню заміщення кисню на фтор у структурних шарах $\{\text{SrO}\}$ у складі Bi-2212 , або утворенню окремої фази SrF_2 [8, 12].

У системі $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$ присутні сигнали від атомів фтору в оточенні іонів Bi^{3+}

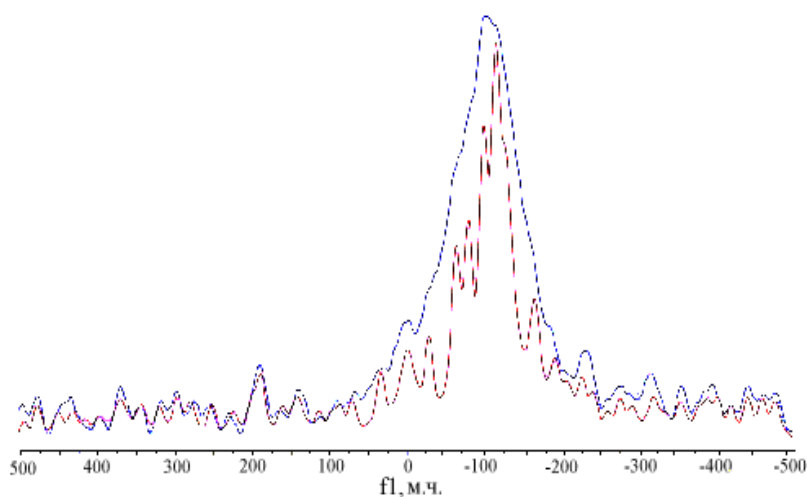


Рис. 2. ^{19}F ЯМР-спектр зразку $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7.4}\text{F}_{0.8}$.

Хімічні зсуви ЯМР ^{19}F (δ , ppm) та хімічне оточення ^{19}F у складі Bi-2212 ВТНП

δ ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca-Cu}_2\text{O}_{7.8}\text{F}_{0.4}$)	Хімічне оточення ^{19}F	δ ($\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca-Cu}_2\text{O}_{7.8}\text{F}_{0.4}$)	Хімічне оточення ^{19}F
-89.73	Sr^{2+}	-65.13	Bi^{3+} , Sr^{2+}
-111.87	Cu^{3+}	-81.05	Sr^{2+}
-136.78	Cu^{2+}	-100.85	Ca^{2+}
		-116.03	Cu^{3+}
		-129.67	Cu^{2+}

та сигнал, що є суперпозицією сигналів від атомів фтору в оточенні Bi^{3+} та Sr^{2+} ; це може відповідати утворенню замість шарів $\{\text{BiO}\}$ $\{\text{BiOF}\}$, тобто при фторуванні атом фтору потрапляє у простір між шарами $\{\text{BiO}\}$ та $\{\text{SrO}\}$ [8].

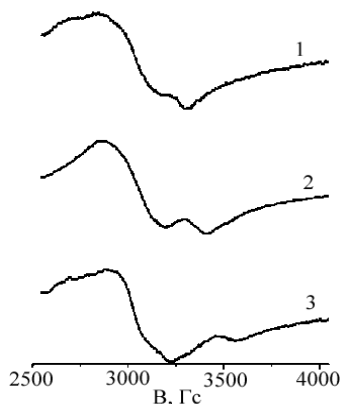


Рис. 3. ЕПР-спектр зразків, отриманих з додаванням фторуєчого реагенту PbF_2 . $\text{Bi}/\text{Pb} = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3).

З метою вивчення особливостей структурних змін ланцюгів $\{\text{CuO}_2\}_n$ при фторуванні залучені дані ЕПР (рис. 3). Співвідношення інтенсивностей компонент спектру корелює із збільшенням вмісту фтору у зразку. Спектр ЕПР вихідної фази Bi-2212 містить ізотропний сигнал з $g = 2.05$ та анізотропний сигнал з $g_{\perp} = 2.05$ та $g_{\parallel} = 2.27$ [11], а спектри зразків, отриманих фторуванням Bi-2212 ВТНП, складаються як мінімум з трьох сигналів з $g_1 = 2.189 \pm 0.005$, $g_2 = 2.041 \pm 0.095$, $g_3 = 2.400 \pm 0.082$, причому зміна значень g_2 та g_3 корелює з вмістом фтору у зразках.

Спектри ЕПР отриманих зразків обумовлені обмінною взаємодією різної ефективності локальних магнітних моментів неспарених елек-

тронів Cu^{2+} , а також їх взаємодією з ядерним спіном іонів міді та фтору. Сигнал з $g_1 = 2.189 \pm 0.005$ пов'язаний з наявністю дефектів у структурних шарах $\{\text{CuO}_2\}_n$ [11, 12], сигнал з $g_2 = 2.041 \pm 0.095$, на нашу думку, обумовлений несиметричним фрагментом структури, а саме — моноімерним блоком $\{\text{CuO}_3\text{F}\}$, який утворюється внаслідок заміщення кисню на фтор у ланцюгах $\{\text{CuO}_2\}$.

Інтенсивність сигналу з $g_2 = 2.041 \pm 0.095$ корелює із ступенем заміщення x у сполуках $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$ та $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$. Скоріш за все, такий сигнал відповідає симетричному фрагменту структури $\{\text{CuO}_2\text{F}_2\}$ з містковим зв'язуванням атомів міді через кисень та фтор.

Для зразків з $0 \leq x \leq 0.2$ спостерігається підняття критичної температури надпровідного переходу T_c до 85 К у порівнянні з 79–80 К для незаміщених зразків. При збільшенні ступеня заміщення до $x = 0.3$ значення T_c знову зменшуються. Здається ймовірним, що утворення симетричних структурних фрагментів $\{\text{CuO}_2\text{F}_2\}$ при великих кількостях фторуєчого реагенту починає перешкоджати проходженню надпровідного струму, у той час як утворення $\{\text{CuO}_3\text{F}\}$, навпаки, сприяє покращенню надпровідних властивостей шляхом збільшення густини носіїв заряду — дірок — у ланцюгах $\{\text{CuO}_2\}$.

ВИСНОВКИ. Були синтезовані зразки фторвмісної Bi-2212 ВТНП методом твердофазного високотемпературного синтезу. Показано, що заміщення кисню на фтор відбувається як у складі структурних фрагментів $\{\text{CuO}_2\}$ з утворенням $\{\text{CuO}_2\text{F}_2\}$ і $\{\text{CuO}_3\text{F}\}$, так і в інших позиціях кристалічної ґратки Bi-2212, зокрема, у складі шарів $\{\text{BiO}\}$ та між шарами $\{\text{BiO}\}$ і $\{\text{SrO}\}$.

Зразки фторованої Bi-2212 проявляють в цілому вищу температуру переходу в надпровідний стан у порівнянні з незаміщеною фазою 2212; покращення електрофізичних властивостей одержаних зразків спостерігається при невеликій кількості доданого фторуєчого реагенту.

РЕЗЮМЕ. Синтезированы ВТСП-соединения $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$ с использованием CuF_2 и PbF_2 в качестве фторирующих реагентов. Методом ЯМР-спектроскопии в твердом теле определены позиции в кристаллической решетке Bi-2212, в которых происходит замещение кислорода на фтор. Структурные изменения в слоях $\{\text{CuO}_2\}$ исследованы методом спектроскопии ЭПР.

SUMMARY. HTSC compounds $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$ were synthesized with utilization of CuF_2 and PbF_2 as fluorinating agents. The positions in the structure of Bi-2212, where substitution of oxygen atom to fluorine atom takes place, were determined with the method of NMR solid state spectroscopy. Changing of the structural layers $\{\text{CuO}_2\}$ after fluorination were studied by EPR spectroscopy.

ЛІТЕРАТУРА

1. Hiroshi Maeda, Yoshiaki Tanaka, Masao Fukutomi, Toshihisa Asano. // Physica C. -1988. -**153-155**. -Pt 1, June. -P. 602—607.
2. Gupta R.P., Khokle W.S., Pachauri J.P. et al. // Appl. Phys. Lett. -1989. -**54**, № 6. -P. 570—571.
3. Wei Qin, Zhou Xianghua, Cai Jianguo et al. // Physica C. -1993. -**208**. -P. 347—350.
4. Xiao-Hui Gao, Shu-Fen Jiang, De Gao et al. // Ibid. -1995. -**245**. -P. 66—68.
5. Jakes Vit., Sykorova D., Smrckova O. // J. Physics and Chemistry of Solids. -2007. -**68**. -P. 1014—1016.
6. Amira A., Molinie P., Mosbah M.F., Leblanc A. // J. Magnetism and Magnetic Materials. -2005. -**292**. -P. 186—191.
7. Amira A., Saoued A., Boudjadja Y. // Physica C. -2011. -**471**. -P. 1621—1626.
8. Bellingeri E., Grasso G., Gladyshevskii R.E. et al. // Ibid. -2000. -**329**. -P. 267—278.
9. Frenkel Ben-Yakar L., Shames A., Bandyopadhyay B., Goren S.D. // Ibid. -1997. -**282-287**. -P. 1339—1340.
10. Goren S.D., Korn C., Perrin C. et al. // Ibid. -1998. -**304**. -P. 283—292.
11. Owens F.J., Iqbal Z., Zakhidov A.A., Khairullin I.I. // Ibid. -1991. -**174**. -P. 309—315.
12. Kadam R.M., Wani B.N., Sastry M.D., Rao U.R.K. // Physica C. -1995. -**246**. -P. 262—270.
13. Зенькович О.Г., Неділько С.А., Трачевський В.В., Ашуев А.А. // Наукові праці ДонНТУ: Хімія і хімічна технологія. -2013. -**1**, № 20.
14. Fier P.S., Luo J., Hartwig J.F. // J. Amer. Chem. Soc. -2013. -**135**, № 7. -P. 2552—2559.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка
Інститут металофізики НАН України, Київ

Надійшла 26.06.2013