

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА НАДПРОВІДНИХ СИСТЕМ $Y_{1-x}Ba_2Pr_xCu_3O_{7-y}$

Вінницький національний технічний університет

Анотація

Методом зміщення рентгенівських К-ліній дослідження заселеність 4f-оболонки (валентність) Pr (празеодима) у високотемпературних надпровідних (ВТНП) кераміках $Y_{1-x}Ba_2Pr_xCu_3O_{7-y}$. Виявлено, що з ростом концентрації празеодима його валентність росте від 3^+ до $3,7^+$, а також змінюється тип елементарної комірки з орторомбічної до тетрагональної, що впливає на температуру надпровідного переходу T_c в надпровідний стан від 99K до 77K.

Ключові слова: високотемпературна надпровідність, валентність, елементарна комірка, зміщення рентгенівських ліній.

Abstract

By applying of K-lines shift method the population of 4f -shell (valence shell) of praseodymium in high temperature (HTSC) superconducting ceramics $Y_{1-x}Ba_2Pr_xCu_3O_{7-y}$ has been studied. It was found that with the concentration of praseodymium increasing its valence also increases from 3^+ to $3,7^+$. Beside it the type of unit cell changes from orthorhombic to tetragonal, which affects the temperature of superconducting transition to the superconducting state from 99K to 77K.

Key words: high-temperature superconductivity, valence, unit cell, X-rays line shift.

Вступ

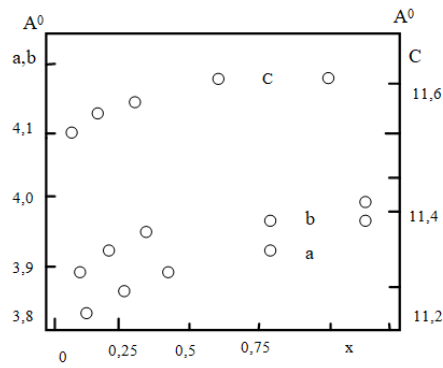
При вивченні станів переходу $Y_{1-x}Ba_2Pr_xCu_3O_{7-y}$ в надпровідний стан при $T_c=77K$ і $x=0,1-0,2$ виявлено зменшення енергії К-ліній празеодима в кераміці. У випадках повного заміщення ітрія на празеодим $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ на празеодим $Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ у відповідних кераміках-купратах надпровідних фаз не виявлено. Теоретичні роботи присвячені вивченню поведінки рідкоземельних металів у високотемпературних надпровідних системах показують Pr^{3+} може переходити в стан Pr^{4+} , що може бути пояснено комбінацією 4f/5d електронів, число яких залежить від складу ВТНП – кераміки.

Результати досліджень

Загальновідомо, що ВТНП – системи $Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ ($R=Y, Pr$) являють собою багатофазні матеріали. Так до їх складу входять ненадровідні $BaPrO_3$, $BaCuO_2$, CuO . Показано (1), що при $x=0,17$ празеодим чотирьохвалентний і система знаходиться в ВТНП-фазі ізоструктурній $YBa_2Cu_3O_{7-y}$. При $x=0,17$ спостерігається поступова поява ненадровідної фази $BaPrO_3$ з поступовим зменшенням концентрації ВТНП – фази до нуля. Як правило подавлення надпровідного стану пов'язують з поступовим переходом іонів празеодима із трьох – в чотирьохвалентний стан. Виходячи з даних по питомій теплоємності, зробили висновок, що валентність празеодима змінюється від $3,7$ до $3,95$. Таким чином питання валентності празеодима, і відповідно його впливу на механізм надпровідності $Y_{1-x}Ba_2Pr_xCu_3O_{7-y}$ на сьогоднішній день являється відкритим.

В даній роботі для вивчення електронної структури празеодима в ВТНП-кераміці застосований метод рентгенівських емісійних К - спектрів, який дуже чутливий до зміни заселеності 4f-станів, тобто зміни валентності рідкоземельного елемента.

Зразки $Y_{1-x}Ba_2Pr_xCu_3O_{7-y}$ синтезувались по керамічній технології із твердих розчинів $Y_{1-x}Pr_xO_7$, $Ba(NO_3)_2$ і CuO , суміш яких витримувалась при температурі $700^\circ C$ і $925^\circ C$ з послідовним пресуванням в таблетки $d = 15$ мм при тиску 8 атм. Таблетки відпалювались при $750^\circ C$, а потім повільно охолоджувались із витримкою при $380^\circ C$. Для всіх досліджуваних зразків визначались параметри кристалічної ґратки і проведений рентгенофазовий аналіз.

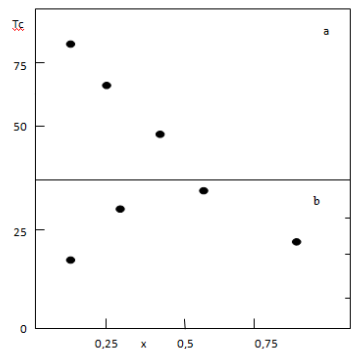


Мал. 1 Залежність постійних ґратки $Y_{1-x}Ba_2Pr_xCu_3O_{7-y}$ від складу кераміки

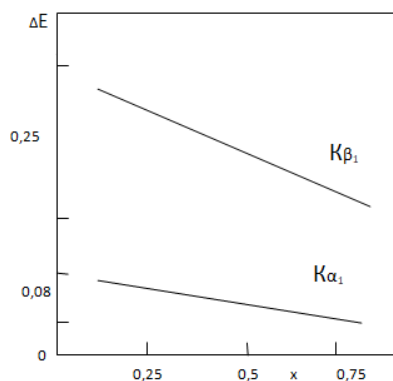
На малюнку 1 представлена залежність параметрів кристалічної ґратки $Y_{1-x}Ba_2Pr_xCu_3O_{7-y}$ від стехіометричного складу при кімнатній температурі. Зразок $Y_{1-x}Ba_2Pr_xCu_3O_{7-y}$ має орторомбічну кристалічну структуру з параметрами комірки $a = 3,830 \text{ \AA}$, $b = 3,893 \text{ \AA}$, $c = 11,684 \text{ \AA}$. По мірі росту концентрації Pr орторомбічність зменшується.

Повна заміна Y на Pr приводить до тетрагональної кристалічної структури з параметрами комірки $Y_{1-x}Ba_2Pr_xCu_3O_{7-y}$ з $a = 3,903 \text{ \AA}$, $c = 11,705 \text{ \AA}$ (мал.2). Критична температура надпровідного переходу $Y_{1-x}Ba_2Pr_xCu_3O_{7-y}$ практично лінійно зменшується із збільшенням x. В даній роботі використовувався ДРС - 2М з первинним і флуоресцентним збудженням рентгенівських фотонів в діапазоні досліджуваних хвиль від $1,0 \text{ \AA}$ до $8,4 \text{ \AA}$.

Електронна структура Pr в ВТНП - кераміці визначалась із різниці енергій K і K - ліній відносно реперного зразку трьохвалентного празеодима в з'єднанні PrЕз. Експериментальні залежності зміщень K - ліній Pr від складу $Y_{1-x}Ba_2Pr_xCu_3O_{7-y}$ представлені на малюнку 3.



Мал. 2 Залежність температури над провідникового переходу від складу кераміки і орторомбічності в $Y_{1-x}Ba_2Pr_xCu_3O_{7-y}$



Мал. 3 Експериментальні значення $K\alpha_1$ - і $K\beta_1$ - ліній зміщення Pr в $Y_{1-x}Ba_2Pr_xCu_3O_{7-y}$

Спостерігаються помітні $E_K \approx 250 \text{ meV}$ в області $x = 0,05, 0,16$ зміни енергії K - ліній празеодима при переході від фториду до ВТНП - кераміки. Знак і абсолютні зміни величин зміщень однозначно

показують на зменшення числа 4f- електронів Pr в $Y_{1-x}Ba_2Pr_xCu_3O_{7-y}$ у порівнянні з репером Pr^{3+} тобто відбувається збільшення валентності празеодима. Заміщення ітрія в $Y_{1-x}Ba_2Pr_xCu_3O_{7-y}$ на більший за розміром іон празеодима Я ($Y^{3+} = 0,893 \text{ \AA}^0$, Я ($Pr^{3+} = 1,013 \text{ \AA}^0$) приводить до збільшення розміру кристалічної комірки, що в принципі може впливати на надпровідні властивості ВТНП - керамік.

Висновки

Таким чином, в даній роботі досліджено електронну структуру празеодима в ВТНП-кераміці. Застосовано метод рентгенівських емісійних К - спектрів, який дуже чутливий до зміни заселеності 4f— станів тобто зміни валентності рідко -земельного елементу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- 1.В.Х.Касияненко. Экспериментальное исследование некоторых перспективных ВТСП – систем Включающих элементы с зарождающейся 4f – оболочкой. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. –Киев, ИМФ им. Г.В.Курдюмова НАН Украины,- 1990 г., - 145 с.
2. Sankar N., et al. Structural and superconducting properties of orthorhombic and tetragonal $YBa_2Cu_3O_{7-y}$. Phys.Rev.B. 1987. -36,№10. P.5731-5734.
- 3.Е.Е.Luborsky. Amorphous Ferromagnets in Ferromagnetism Materials. Nanobook on the properties of magnetically Ordered Structures, Eg by E.P.Wohefarth Nort Publishing Company, 1980,2, Chmp.6.

Касияненко Василь Харитонович – док.фіз.-мат. наук, професор кафедри загальної фізики, Вінницький національний технічний університет.

Kasianenko Vasyl Kharitonovich - doctor of physical and mathematical sciences, Professor of the Department of General Physics, Vinnitsa National Technical University.

Бурдейний Володимир Мефодійович - кандидат фізико-математичних наук, доцент, професор кафедри загальної фізики, Вінницький національний технічний університет,

Burdeynyy Volodymyr Mefodiyovych - candidate of physical and mathematical sciences, Professor of the Department of General Physics, Vinnitsa National Technical University.