

Gordon. // *MRS Bulletin*. – 2000. – 8. – P. 52–57 3. Norris B. J., Wager J. F. // *Applied Physics Letters*. – 2003. – 82. – P. 733–735. 4. Kawazoe H. // *Kotai Butsuri*. – 1998. – 33. – P. 937. 5. Kawazoe H. // *Tomei Dodenmaku no Shintenkai*. – 1999. – P. 47. 6. Yamamoto T., Katayama-Yoshida H. // *Jap. J. Appl. Phys.* – 1999. – 38. – P. L166. 7. Katayama – Yoshida H., Nishimatsu T., Yamamoto T., Orita N. // *Materia*. – 1999. – 38 – P. 134. 8. McLaughlin M., Sakeek H. F., Maguire P. // *Appl. Phys. Lett.* – 1993. – 14. – P. 1865. 9. Yanagi H., Tate J. // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – 82. – P. 2814. 10. Park C., Kykyneshi R., Tate J., Keszler D. // *J. Solid State Chem.* – 2007 – in press.

УДК 546:548.736

О.І. Заремба, Р.Є. Гладшевський

Львівський національний університет імені Івана Франка,  
кафедра неорганічної хімії

## ВПЛИВ ЧАСТКОВИХ ЗАМІЩЕНЬ КОМПОНЕНТІВ НА КРИСТАЛІЧНУ СТРУКТУРУ СПОЛУК СЕРІЇ $M_2Cu_2O_3-CuO_2$

© Заремба О.І., Гладшевський Р.Є., 2007

O.I. Zaremba, R.E. Gladyshevskii

## THE INFLUENCE OF PARTIAL SUBSTITUTION ON THE CRYSTAL STRUCTURE OF THE $M_2Cu_2O_3-CuO_2$ SERIES COMPOUNDS

© Zaremba O.I., Gladyshevskii R.E., 2007

Синтезовано шаруваті купрати серії  $(Ca,Sr)_2Cu_2O_3-CuO_2$  з частковим заміщенням Ca та Sr на Gd, Dy, Er або Yb(Y). Методом рентгенівського дифракційного аналізу полікристалічних зразків виявлено, що розчинність рідкісноземельних металів у сполуці  $(Ca_6Sr_8)Cu_{24}O_{41}$  є обмеженою (до вмісту 2–4 атоми на формульну одиницю), як і Sb, Sn, In, Ge та Ga (до вмісту 0,24 атома на формульну одиницю). У структурі сполуки  $(Ca_6Sr_8)Cu_{24}O_{41}$  атоми Cu можна замінити на атоми Ni до складу  $(Ca_6Sr_8)Cu_{23}Ni_1O_{41}$ , тоді як при заміщенні на Co граничним є склад  $(Ca_6Sr_8)Cu_{18}Co_6O_{41}$ , при якому спостерігається ущільнення атомних шарів у структурі та видовження ланцюгів квадратів  $CuO_4$ .

The layered cuprates of  $(Ca,Sr)_2Cu_2O_3-CuO_2$  series with partial substitution of Ca and Sr by Gd, Dy, Er or Yb(Y) were obtained. X-ray powder diffraction analysis indicated that solubility of rare-earth metals in  $(Ca_6Sr_8)Cu_{24}O_{41}$  compound is limited (up to 2-4 atoms per unit cell), as well as Sb, Sn, In, Ge and Ga (up to 0,24 atom per unit cell). The Cu atoms in the structure of  $(Ca_6Sr_8)Cu_{24}O_{41}$  compound can be replaced by Ni atoms up to composition  $(Ca_6Sr_8)Cu_{23}Ni_1O_{41}$ , whereas at substitution by Co the limited composition is  $(Ca_6Sr_8)Cu_{18}Co_6O_{41}$ , where the compression of the atomic layers and extension of chains of  $CuO_4$  squares take place.

### Вступ

Сполуки гомологічної серії  $M_2Cu_2O_3-CuO_2$  є складними оксидами із структурами, спорідненими до структур високотемпературних надпровідників. Після відкриття першого представника цієї серії у 1988 році [1] і до сьогодні ці сполуки розглядають як перспективні надпровідники. Їхні

структури мають ромбічну симетрію та складаються з трьох типів атомних шарів. Два з них містять виключно атоми Cu та O, тоді як третій тип шарів – лише атоми *M* (як правило, Ca та Sr). Шари складу Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (побудовані із з'єднаних зигзагоподібних ланцюжків квадратів CuO<sub>4</sub>) подібні до шарів, що присутні у так званих “драбинкових” купратах [2], чергуються з шарами складу CuO<sub>2</sub> (побудовані з одинарних прямих ланцюжків квадратів CuO<sub>4</sub>) вздовж напрямку укладки [010] та розділені шарами, що містять ряди атомів *M*.

Вважається, що надпровідні властивості для сполук серії  $M_2Cu_2O_3$ -CuO<sub>2</sub> з'являються в результаті перенесення заряду (“дірок”) від шарів CuO<sub>2</sub> до Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3]. Часткове заміщення катіонів  $M^{2+}$  на  $M^{3+}$  сприяє створенню необхідної концентрації носіїв заряду. Крім того, заміщення на менший за розміром іон приводить до ущільнення кристалічної структури вздовж напрямку укладки, тобто створює ефект тиску, а скорочення міжшарових відстаней сприяє переносенню заряду.

Наше дослідження [4] виявило, що у структурі сполуки (Ca<sub>6</sub>Sr<sub>8</sub>)Cu<sub>24</sub>O<sub>41</sub> (7  $M_2Cu_2O_3$ -10 CuO<sub>2</sub>, *Ccsm*,  $a = 1,1377(1)$ ,  $b = 1,2983(1)$ ,  $c = 2,7395(2)$ ) атоми (Ca,Sr) можна замінити 4, 2, 2 ат. % Y, Pb або Bi, відповідно. Часткове заміщення (Ca,Sr) на Y, Pb або Bi по-різному модифікує зигзагоподібні (Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) та прямі (CuO<sub>2</sub>) ланцюжки квадратів CuO<sub>4</sub>. У випадку заміщення на Y період трансляції вздовж напрямку укладки шарів (параметр  $b$ ) зменшується. У цій роботі представляємо результати вивчення деформації структури сполуки (Ca<sub>6</sub>Sr<sub>8</sub>)Cu<sub>24</sub>O<sub>41</sub> при частковому заміщенні атомів *M* на РЗМ (Gd, Dy, Er, Yb) або Sb, Sn, Ge, In та Ga, а також Cu на Ni або Co.

### Експеримент

Полікристалічні зразки отримували методом твердофазного синтезу у дві стадії з відповідних кількостей порошоків карбонатів та оксидів. Суміші вихідних речовин перетирали в агатовій ступці впродовж 10 хв після додавання кожного наступного компонента. З метою розкладу карбонатів отримані суміші (масою від 3 до 5 г) нагрівали у корундових тиглях при температурі 1190 К в атмосфері повітря впродовж 24 год у муфельній печі Vulcan A-550 з регулюванням температури  $\pm 5$  К. Середня швидкість нагрівання становила 25 К/хв. Ступінь термолізу карбонатів, який контролювали шляхом зважування шихти до та після нагрівання, становив понад 99 мас. %. Після охолодження до кімнатної температури суміші перетирали та пресували у таблетки діаметром 7 або 10 мм і товщиною ~7 мм під тиском 25 МПа (маса таблетки становила 1,5–2,0 г). Завершальною стадією синтезу було спікання таблеток в атмосфері повітря при температурі 1190 К впродовж доби. Зміна забарвлення таблеток після спікання порівняно з сумішшю вихідних речовин від світло-сірого (колір обумовлений присутністю карбонатів білого кольору та купрум (II) оксиду чорного кольору) до темно-сірого, а також твердість і крихкість зразків після спікання, свідчили про проходження твердофазної реакції.

Основним методом ідентифікації фаз у зразках був рентгенівський фазовий аналіз. Для визначення кристалічної структури сполук використовували масиви дифракційних даних, одержаних на автоматичних дифрактометрах HZG-4a (Cu  $K\alpha$  проміння) та ДРОН-2.0 (Fe  $K\alpha$  проміння), з подальшим уточненням структурних параметрів методом Рітвельда за допомогою програми DBWS-9807 [5].

Питому магнітну сприйнятливості  $\chi$  (см<sup>3</sup>/г) вимірювали методом Фарадея. Визначення залежності магнітної сприйнятливості від температури проводили в полі 7,1 кЕрстед (0,7 Тесла) нагріванням від температури 83,9 К, до якої зразок охолоджувався у вакуумі. Для визначення температурної залежності магнітної сприйнятливості вище кімнатної температури зразок нагрівали електричною пічкою. Вимірювання проводили приблизно через 25 К для різних значень полів.

### Результати та обговорення

Результати, отримані нами при заміщенні (Ca,Sr) у структурі сполуки (Ca<sub>6</sub>Sr<sub>8</sub>)Cu<sub>24</sub>O<sub>41</sub> на Y [6], стали підставою для синтезу та дослідження частково заміщених купратів з рідкісноземельними елементами, а саме з Gd, Dy, Er та Yb. В ряді Gd - Dy - Er - Yb іонні радіуси  $M^{3+}$  зменшуються (0,1078, 0,1052, 0,1030 та 0,1008 нм, відповідно [7]) в результаті ефекту лантаноїдного стиснення. Полікристалічні зразки складів (Ca<sub>5,77</sub>Sr<sub>7,70</sub>R<sub>0,53</sub>)Cu<sub>24</sub>O<sub>z</sub> і (Ca<sub>6-x</sub>Sr<sub>8</sub>R<sub>x</sub>)Cu<sub>24</sub>O<sub>z</sub>, де

$x = 2$  та  $4$ ,  $R = \text{Gd, Dy, Er}$  та  $\text{Yb}$  синтезовано твердофазною реакцією при  $1190 \text{ K}$  на повітрі. У табл. 1 представлено результати рентгеноструктурного дослідження. На рис. 1 показано зміну об'єму елементарної комірки фази  $M_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  у зразках складів  $(\text{Ca}_{5,77}\text{Sr}_{7,70}\text{R}_{0,53})\text{Cu}_{24}\text{O}_z$  і  $(\text{Ca}_4\text{Sr}_8\text{R}_2)\text{Cu}_{24}\text{O}_z$ , де  $R = \text{Gd, Dy, Er}$  та  $\text{Yb}$ .

Таблиця 1

**Результати уточнення структури шаруватого купрату в зразках складу  $M_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_z$ , синтезованих при температурі  $1190 \text{ K}$  на повітрі (метод порошку, дифрактометр HZG-4a, проміння  $\text{Cu K}\alpha$ )**

$M_{14}$	Параметри комірки, нм	Фактор достовірності $R_p (R_{wp})$	Фактор добротності $S$	Фактор достовірності $R_B$	Вміст, мас. %
$(\text{Ca}_{5,77}\text{Sr}_{7,70}\text{Gd}_{0,53})$	$a = 1,1366(1)$ $b = 1,2960(2)$ $c = 2,7402(3)$	0,020 (0,026)	1,59	0,0844	100
$(\text{Ca}_{5,77}\text{Sr}_{7,70}\text{Dy}_{0,53})$	$a = 1,1367(1)$ $b = 1,2952(2)$ $c = 2,7411(4)$	0,024 (0,034)	1,98	0,0927	100
$(\text{Ca}_{5,77}\text{Sr}_{7,70}\text{Er}_{0,53})$	$a = 1,1363(1)$ $b = 1,2955(2)$ $c = 2,7395(4)$	0,024 (0,033)	2,10	0,0755	100
$(\text{Ca}_{5,77}\text{Sr}_{7,70}\text{Yb}_{0,53})$	$a = 1,1364(1)$ $b = 1,2951(2)$ $c = 2,7398(4)$	0,025 (0,035)	2,17	0,0808	100
$(\text{Ca}_4\text{Sr}_8\text{Gd}_2)$	$a = 1,1343(2)$ $b = 1,2954(2)$ $c = 2,7428(5)$	0,041 (0,053)	1,81	0,1175	97(1)
$(\text{Ca}_4\text{Sr}_8\text{Dy}_2)$	$a = 1,1336(2)$ $b = 1,2934(3)$ $c = 2,7443(5)$	0,040 (0,052)	1,71	0,0872	100
$(\text{Ca}_4\text{Sr}_8\text{Er}_2)$	$a = 1,1343(3)$ $b = 1,2940(4)$ $c = 2,7471(7)$	0,063 (0,081)	3,09	0,1091	100
$(\text{Ca}_4\text{Sr}_8\text{Yb}_2)$	$a = 1,1360(3)$ $b = 1,2998(4)$ $c = 2,7451(8)$	0,057 (0,073)	2,89	0,0957	90(2)

Усі зразки з невеликим вмістом рідкісноземельного елемента виявилися однофазними. При переході від  $\text{Gd}$  до  $\text{Yb}$  спостерігається закономірна тенденція до зменшення об'єму елементарної комірки, що пов'язано із зменшенням іонного радіуса  $r(M^{3+})$ . Параметр  $a$  практично не змінюється, тоді як зміна параметрів  $b$  та  $c$  має складний характер – із збільшенням одного з них інший зменшується, тобто ущільнення структури вздовж напрямку укладки атомних шарів супроводжується видовженням ланцюжків квадратів  $\text{CuO}_4$ , і навпаки. У випадку зразків із більшим вмістом рідкісноземельного елемента  $(\text{Ca}_4\text{Sr}_8\text{R}_2)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  також простежуються певні закономірності в структурі шаруватого купрату при переході  $\text{Gd} \rightarrow \text{Dy} \rightarrow \text{Er} \rightarrow \text{Yb}$ . Атоми  $\text{Gd}$ ,  $\text{Dy}$  або  $\text{Er}$  повністю включаються в структуру, на що вказує відсутність додаткових фаз у зразках із  $\text{Dy}$  та  $\text{Er}$ , а у випадку заміщення на  $\text{Gd}$  зразок містить лише невелику кількість додаткової фази. Під час переходу від більшого за розміром  $\text{Gd}^{3+}$  до меншого  $\text{Er}^{3+}$  об'єм елементарної комірки практично не змінюється, однак помітно збільшується параметр  $c$ .

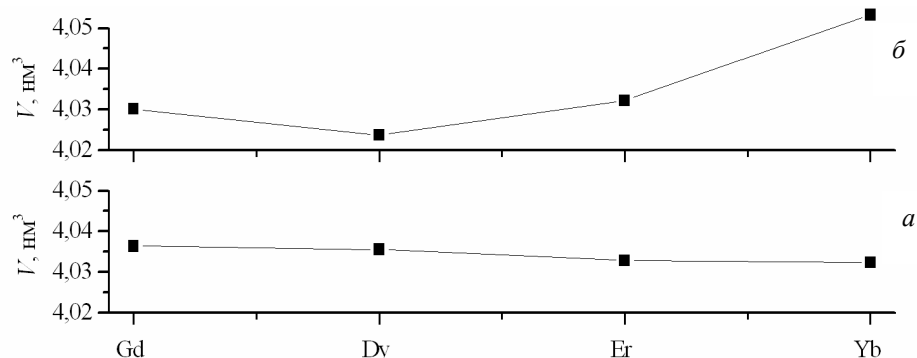


Рис. 1. Зміна об'єму елементарної комірки фази  $M_{14}Cu_{24}O_{41}$  у зразках складів  $(Ca_{0,43}Sr_{0,57})_{13,47}R_{0,53}Cu_{24}O_z$  (а) та  $(Ca_4Sr_8R_2)Cu_{24}O_z$  (б) при зміні R від Gd до Yb

Зразок  $(Ca_4Sr_8Yb_2)Cu_{24}O_z$  виявився трифазним і містить, крім шаруватого купрату, фази  $(Ca,Yb)_2Cu_2O_5$  та CuO. Параметри основної фази у цьому зразку є дещо більшими, ніж у зразку із вмістом 0,53 атома Yb на формульну одиницю. Цей факт можна пояснити меншим вмістом Ca в фазі  $M_{14}Cu_{24}O_{41}$ , який частково увійшов до складу однієї з двох додаткових фаз. Зайнятість положень атомів M вказує на незначне включення Yb (до 0,98 атома на формульну одиницю) в основну фазу. Параметри елементарної комірки фази  $(Ca,Yb)_2Cu_2O_5$  дещо менші від параметрів для незаміщеної сполуки  $Yb_2Cu_2O_5$  [8].

Збільшення вмісту рідкісноземельного елемента в шаруватому купраті від 0,53 до 2 атомів на формульну одиницю супроводжується закономірним зменшенням об'єму елементарної комірки у всіх випадках ( $R = Gd, Dy$  та  $Er$ ), хоча і тут спостерігається ущільнення шарів, що приводить до видовження ланцюжків квадратів  $CuO_4$  вздовж [001] з одночасним їх звуженням вздовж [100].

Зразки складу  $(Ca_2Sr_8R_4)Cu_{24}O_z$ , де  $R = Gd, Dy$  та  $Er$  виявилися багатофазними, що свідчить про обмежену протяжність твердих розчинів  $(Ca_{6-x}Sr_8R_x)Cu_{24}O_z$  (до вмісту 4 атоми R на формульну одиницю).

Нами зроблено спробу одночасно замінити атоми Ca та Sr у структурі шаруватого купрату на атоми Yb та Y, відповідно. Фазовий склад зразків  $M_{14}Cu_{24}O_z$  із великим вмістом R і різним співвідношенням Ca, Sr, Y та Yb в положеннях M за співвідношенням інтенсивностей відбить на дифрактограмах наведено в табл. 2. Усі зразки містять фазу, ідентифікувати яку не вдалося, однак характер інтенсивних відбить цієї фази вказує на спорідненість її кристалічної структури із шаруватими структурами  $MCuO_2$ . Зразок складу  $(Y_2Yb_{12})Cu_{24}O_z$  (за аналогією із надпровідником  $(Ca_{12}Sr_2)Cu_{24}O_{41}$  [9]), як і два інші зразки без Sr, не містить сполуки серії  $M_2Cu_2O_3-CuO_2$ .

Багато надпровідних купратів містять у своєму складі Ві та Рb, однак практично відсутні відомості про систематичне дослідження ВТНП із заміною цих елементів аналогами по групі або ж сусідами по періоду в періодичній таблиці. Нами досліджено полікристалічні зразки вихідних складів  $(Ca_{5,90}Sr_{7,86}M_{0,24})Cu_{24}O_z$ , де  $M = Sb, Sn, In, Ge$  та  $Ga$ , синтезованих твердофазною реакцією на повітрі при температурі 1190 К (табл. 3).

Таблиця 2

**Оцінка фазового складу зразків  $M_{14}Cu_{24}O_{41}$ , синтезованих при температурі 1190 К на повітрі (метод порошку, дифрактометр ДРОН 2.0, проміння Fe K $\alpha$ )**

M / Фаза	$M_{14}Cu_{24}O_{41}$	CuO	(Y та/абоYb) $_2Cu_2O_5$	" $MCuO_2$ "
$(Ca_2Y_4Sr_4Yb_4)$	45%	15 %	35 %	5 %
$(Ca_4Y_2Sr_6Yb_2)$	70%	10 %	—	20 %
$(Ca_4Y_4Sr_4Yb_2)$	35%	15 %	15 %	35 %
$(Ca_8Sr_2Yb_4)$	20%	20 %	—	60 %
$(Ca_8Sr_4Yb_2)$	50%	20 %	—	30 %
$(Ca_8Yb_6)$	—	30 %	—	70 %
$(Y_6Yb_8)$	—	30 %	60 %	10 %
$(Y_2Yb_{12})$	—	32 %	68 %	—

**Результати уточнення структури шаруватого купрату в зразках складу  $M_{14}Cu_{24}O_z$ , синтезованих при температурі 1190 К на повітрі (метод порошку, дифрактометр HZG-4a, проміння Cu  $K\alpha$ )**

$M_{14}$	Параметри комірки, нм	Фактор достовірності $R_p (R_{wp})$	Фактор добротності $S$	Фактор достовірності $R_B$	Вміст, мас. %
$(Ca_{5,90}Sr_{7,87}Sb_{0,23})$	$a = 1,1377(1)$ $b = 1,2990(1)$ $c = 2,7412(3)$	0,019 (0,024)	1,60	0,0768	93,7(9)
$(Ca_{5,90}Sr_{7,86}Sn_{0,24})$	$a = 1,1376(1)$ $b = 1,2976(1)$ $c = 2,7390(2)$	0,018 (0,025)	1,71	0,0834	95,8(8)
$(Ca_{5,90}Sr_{7,86}In_{0,24})$	$a = 1,1383(1)$ $b = 1,2978(1)$ $c = 2,7385(2)$	0,019 (0,027)	1,67	0,0896	97,2(8)
$(Ca_{5,90}Sr_{7,86}Ge_{0,24})$	$a = 1,1378(1)$ $b = 1,2982(1)$ $c = 2,7395(2)$	0,021 (0,027)	1,64	0,1093	95,2(8)
$(Ca_{5,90}Sr_{7,86}Ga_{0,24})$	$a = 1,1379(1)$ $b = 1,2979(1)$ $c = 2,7390(2)$	0,018 (0,025)	1,81	0,0801	96,8(8)

Як і у випадку з  $M = Bi$  та  $Pb$  [4], усі синтезовані зразки в додаток до шаруватого купрату містять у своєму складі невеликі кількості  $CuO$ . Зразок із  $Sn$  містить також 2,0 мас. % фази  $SrSnO_3$  ( $Pm\bar{3}m$ ,  $a = 0,40308(8)$  нм, що узгоджується з даними роботи [10]).

З метою встановлення розчинності нікелю в сполуці  $(Ca_6Sr_8)Cu_{24}O_{41}$  синтезовано серію зразків складу  $(Ca_6Sr_8)Cu_{24-x}Ni_xO_z$ , де  $x = 1, 2, 3$  та 4. Рентгеноструктурний аналіз вказав на часткове заміщення атомів  $Cu$  на атоми  $Ni$  в структурі досліджуваної сполуки лише при значенні  $x = 1$  (табл. 4). Із збільшенням вмісту  $Ni$  до  $x = 2$  виявлено присутність фази  $NiO$  ( $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 0,4200(1)$  нм, що добре узгоджується з даними роботи [11]). Із подальшим збільшенням вмісту  $Ni$ ,  $x = 3$  та 4, крім основної фази, зразки містять  $NiO$  та  $(Ca,Sr)NiO_2$  ( $Cmcm$ ,  $a = 0,3445(1)$ ,  $b = 1,6087(6)$ ,  $c = 0,3862(1)$  нм для  $x = 3$  та  $a = 0,3449(1)$ ,  $b = 1,6106(4)$ ,  $c = 0,3863(1)$  нм для  $x = 4$ ). Порівняно з літературними даними для сполуки  $SrNiO_2$  [12], об'єм елементарної комірки  $(Ca,Sr)NiO_2$  менший, що свідчить про наявність статистичної суміші атомів  $Ca$  та  $Sr$ .

Таблиця 4

**Результати уточнення структури шаруватого купрату в зразках складу  $(Ca_6Sr_8)Cu_{24-x}Ni_xO_z$ , синтезованих при температурі 1190 К на повітрі (метод порошку, дифрактометр ДРОН 2.0, проміння Fe  $K\alpha$ )**

$x$	Параметри комірки, нм	Фактор достовірності $R_p (R_{wp})$	Фактор добротності $S$	Фактор достовірності $R_B$	Вміст, мас. %
1	$a = 1,1369(1)$ $b = 1,2974(2)$ $c = 2,7368(3)$	0,056 (0,071)	1,75	0,0880	100
2	$a = 1,1374(1)$ $b = 1,2996(2)$ $c = 2,7376(4)$	0,050 (0,064)	2,37	0,0981	96(1)
3	$a = 1,1381(2)$ $b = 1,3012(2)$ $c = 2,7386(4)$	0,053 (0,068)	2,33	0,1091	78(2)
4	$a = 1,1386(2)$ $b = 1,3035(2)$ $c = 2,7396(4)$	0,052 (0,065)	2,44	0,1248	68(2)

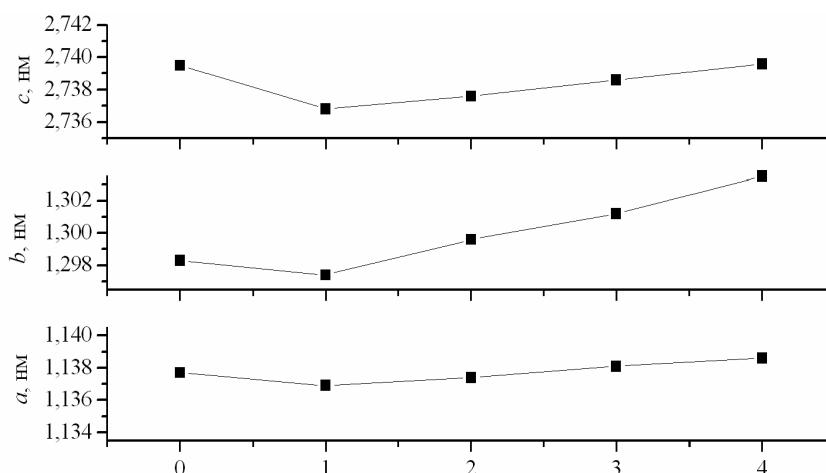


Рис. 2. Зміна параметрів елементарної комірки фази  $(Ca_6Sr_8)Cu_{24}O_{41}$  із збільшенням вмісту Ni у зразках складу  $(Ca_6Sr_8)Cu_{24-x}Ni_xO_z$ .

Як видно з рис. 2, фаза  $(Ca_6Sr_8)Cu_{23}Ni_1O_{41}$  характеризується дещо меншими значеннями параметрів елементарної комірки порівняно з параметрами вихідної фази, що пов'язано з меншим радіусом атома Ni порівняно з Cu. Із подальшим збільшенням вмісту Ni у зразках спостерігається лінійне збільшення параметрів комірки. Це зумовлено зміною складу статистичної суміші (Ca,Sr) в основній фазі – збільшується вміст більшого за розміром атома Sr, тоді як частина атомів Ca входить до складу сполуки  $(Ca,Sr)NiO_2$ .

Згідно з літературними даними [13], фаза  $(Ca_{8,4}Sr_{5,6})Cu_{24-x}Co_xO_{41}$  існує принаймні до  $x = 4,8$  ( $Co^{3+}$  у положеннях купруму). Оскільки така розчинність кобальту практично в п'ять разів перевищує розчинність нікелю у досліджуваному шаруватому купраті, ми поставили перед собою мету встановити межу заміщення Cu на Co. Для цього виготовлено серію зразків складу  $(Ca_6Sr_8)Cu_{24-x}Co_xO_z$ , де  $x = 1, 2, \dots, 10$  та 14, методом твердофазного синтезу при температурі 1190 К на повітрі з відповідних кількостей оксиду CuO і карбонатів  $CaCO_3$ ,  $SrCO_3$  та  $CoCO_3$ . У табл. 5 наведено результати структурного уточнення однофазних зразків.

Таблиця 5

**Результати уточнення структури шаруватого купрату в зразках складу  $(Ca_6Sr_8)Cu_{24-x}Co_xO_z$ , синтезованих при температурі 1190 К на повітрі (метод порошку, дифрактометри ДРОН 2.0 (\*) та HZG-4a, проміння Fe K $\alpha$  та Cu K $\alpha$ )**

x	Параметри комірки, нм	Фактор достовірності $R_p$ ( $R_{wp}$ )	Фактор добротності S	Фактор достовірності $R_B$	Вміст, мас. %
1*	$a = 1,1375(2)$ $b = 1,2984(2)$ $c = 2,7404(5)$	0,052 (0,068)	2,58	0,1061	100
2*	$a = 1,1376(2)$ $b = 1,2977(2)$ $c = 2,7418(5)$	0,053 (0,067)	2,50	0,1087	100
3*	$a = 1,1373(2)$ $b = 1,2967(2)$ $c = 2,7448(5)$	0,054 (0,070)	2,62	0,1079	100
4	$a = 1,1376(1)$ $b = 1,2964(1)$ $c = 2,7470(3)$	0,015 (0,020)	1,57	0,1058	100
5	$a = 1,1376(2)$ $b = 1,2948(2)$ $c = 2,7519(5)$	0,016 (0,022)	1,81	0,1175	100
6	$a = 1,1371(2)$ $b = 1,2931(3)$ $c = 2,7550(5)$	0,018 (0,025)	1,86	0,1441	100

Фаза  $(Ca_6Sr_8)Cu_{24-x}Co_xO_{41}$  розчиняє Co до  $x = 6$  (рис. 3). При розчиненні кобальту параметр  $a$  не змінюється,  $b$  – зменшується, тоді як  $c$  – збільшується. Отже, ущільнення атомних шарів у структурі шаруватого купрату при введенні атомів меншого розміру (Co) супроводжується видовженням ланцюгів квадратів  $CuO_4$ . Із збільшенням вмісту Co до  $x = 14$  у зразках спостерігається формування додаткової фази, вміст якої пропорційно збільшується, тоді як параметри комірки шаруватого купрату не змінюються. Ідентифікувати додаткову фазу не вдалося.

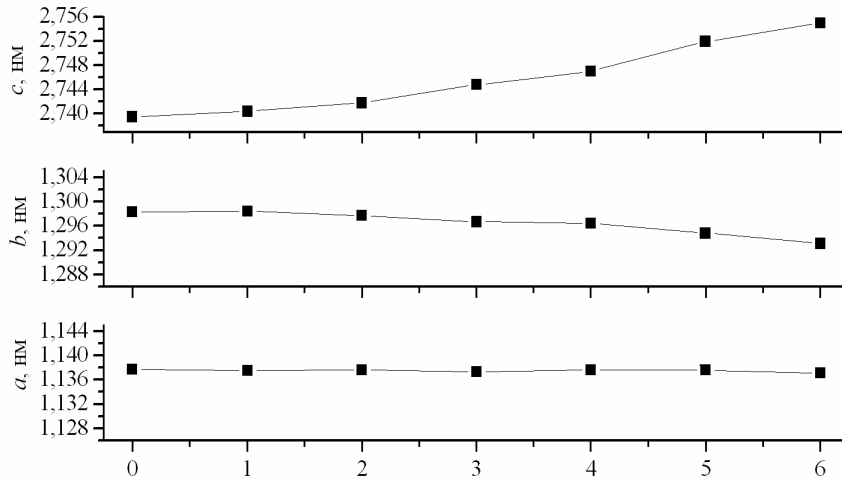


Рис. 3. Зміна параметрів елементарної комірки фази  $(Ca_6Sr_8)Cu_{24}O_{41}$  із збільшенням вмісту Co у зразках складу  $(Ca_6Sr_8)Cu_{24-x}Co_xO_z$

Досліджено вплив магнітного поля та температури на магнітну сприйнятливість фаз  $(Ca_6Sr_8)Cu_{23}Ni_1O_{41}$  та  $(Ca_6Sr_8)Cu_{23}Co_1O_{41}$ . В обох випадках зменшення значення магнітної сприйнятливості із збільшенням температури описується законом Кюрі–Вейса, що вказує на парамагнітні властивості досліджуваних фаз. На рис. 4 подано залежність магнітної сприйнятливості фаз  $(Ca_6Sr_8)Cu_{23}Ni_1O_{41}$  та  $(Ca_6Sr_8)Cu_{23}Co_1O_{41}$  від оберненого поля при різних температурах. Горизонтальний характер кривих свідчить про відсутність обмінної взаємодії між магнітними моментами атомів Cu в діапазоні досліджених температур. Значення магнітної сприйнятливості частково заміщених фаз  $(Ca_6Sr_8)Cu_{23}Ni_1O_{41}$  та  $(Ca_6Sr_8)Cu_{23}Co_1O_{41}$  вказують на більшу чутливість фази з Co до зміни температури. Так, відносне зменшення магнітної сприйнятливості фази  $(Ca_6Sr_8)Cu_{23}Ni_1O_{41}$  в температурному інтервалі від 291,7 ( $T_{кім.}$ ) до 812,5 К становить 44 %, тоді як для фази  $(Ca_6Sr_8)Cu_{23}Co_1O_{41}$  – 53 % у діапазоні від 291,9 ( $T_{кім.}$ ) до 615,7 К (значення  $\Delta\chi/\chi$  від поля практично не залежать). Для фази  $(Ca_6Sr_8)Cu_{24}O_{41}$  при кімнатній температурі магнітна сприйнятливість змінюється від 2,607 до 3,182  $cm^3/g$  в діапазоні від 0,10 до 0,32  $(kErsted)^{-1}$ .

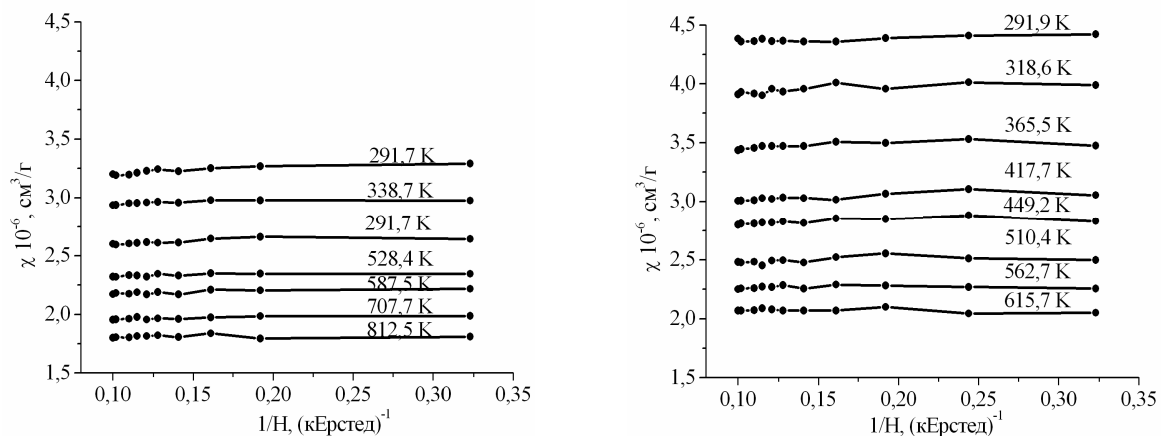


Рис. 4. Залежність магнітної сприйнятливості від поля при різних температурах для фаз  $(Ca_6Sr_8)Cu_{23}Ni_1O_{41}$  (зліва) та  $(Ca_6Sr_8)Cu_{23}Co_1O_{41}$  (справа)

## Висновок

Показано, що часткове заміщення катіонів  $(\text{Ca}, \text{Sr})^{2+}$  у структурі шаруватого купрату серії  $\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3\text{-CuO}_2$  - сполуки  $(\text{Ca}_6\text{Sr}_8)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  меншими за розміром катіонами  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  або  $\text{Yb}^{3+}$  характеризується скороченням відстаней між атомними шарами з одночасним видовженням ланцюжків квадратів  $\text{CuO}_4$ . Обмежена протяжність твердих розчинів ймовірно зумовлена розмірним фактором. Присутність стронцію є необхідною умовою утворення фази серії  $\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3\text{-CuO}_2$ . Атоми купруму у структурі сполуки  $(\text{Ca}_6\text{Sr}_8)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  можна частково замінити, зокрема атомами нікелю чи кобальту, причому розчинність  $\text{Co}$  значно більша. Навіть незначне введення до структури атомів  $\text{Ni}$  чи  $\text{Co}$  впливає на магнітну сприйнятливність складного оксиду.

*Робота виконана в рамках гранту Міністерства освіти і науки України № 0107U002052.*

1. McCarron E.M., Subramanian M.A., Calabrese J.C., Harlow R.L. *The Incommensurate Structure of  $(\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  ( $0 < x \sim 8$ ). A Superconductor Byproduct // Mater. Res. Bull. – 1988. – 23. – P. 1355–1365.* 2. Hiroi Z., Azuma M., Takano M., Bando Y. *A New Homologous Series  $\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}$  Found in the SrO-CuO System Treated under High Pressure // J. Solid State Chem. – 1991. – Vol. 95. – P. 230–238.* 3. Kato M., Shiota K., Ikeda S., Maeno Y., Fujita T., Koike Y. *Transport and Magnetic Properties of the Spin-1/2 Ladder System  $(\text{Sr}, \text{A})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  ( $\text{A} = \text{Ba}$  and  $\text{Ca}$ ) // Physica C. – 1996. – Vol. 263. – P. 482–485.* 4. Романів О.І., Аксельруд Л.Г., Давидов В.М., Гладішевський Р.Є. *Вплив часткового заміщення  $\text{Sr}(\text{Ca})$  на  $\text{Y}$ ,  $\text{Pb}$  або  $\text{Bi}$  на стійкість та кристалічну структуру сполуки  $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  // Укр. хім. журн. – 2006. – Т. 72(8). – С. 67–73.* 5. Wiles D.B., Sakthivel A., Young R.A. *Program DBWS3.2 for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns.- Atlanta (GA), USA: School of Physics. Georgia Institute of Technology, 1988. – 11 p.* 6. Заремба О., Гладішевський Р., Гореленко Ю. *Розчинність ітрію в сполуці  $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2007. – Вип. 48. – С. 198–205.* 7. Shannon R.D. *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr. – 1976. – Vol. A32. – P. 751–767.* 8. Chen X., Ji Y., Liang J., Cheng X., Li J., Xie S. *The  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-CuO}$  System and the Crystal Structure of  $\text{Yb}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  // J. Alloys Compd. – 1993. – Vol. 191. – P. 297–300.* 9. Mayaffre H., Auban-Senzier P., Nardone M., Jérôme D., Poilblanc D., Bourbonnais C., Ammerahl U., Dhalenne G., Revcolevschi A. *Absence of a Spin Gap in the Superconducting Ladder Compound  $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  // Science. – 1998. – Vol. 279. – P. 345–348.* 10. Megaw H.D. *Crystal Structure of Double Oxides of the Perovskite Type // Proc. Phys. Soc. – 1946. – Vol. 58(2). – P. 133–152.* 11. Schmahl N.G., Barthel J., Eikerling G.F. *Röntgenographische Untersuchungen an den Systemen  $\text{MgO-CuO}$  und  $\text{NiO-CuO}$  // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1964. – Bd. 332. – S. 230–237.* 12. Pausch H., Müller-Buschbaum H. *Präparation von  $\text{SrNiO}_2$ -Einkristallen mit eben Koordiniertem Nickel // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1976. – Bd. 426. – S. 184–188.* 13. Uehara M., Ogawa M., Akimitsu J. *Metal-Insulator Transition in the  $S = 1/2$  Spin Ladder System  $(\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})_{14}\text{Cu}_{24-x}\text{Co}_x\text{O}_{41-\delta}$  // Physica C. – 1995. – Vol. 255. – P. 193–203.*