

УДК 546.64'43'56'21+538.945

В. В. Приседский¹, И. А. Удодов², Н. В. Маркова¹, И. В. Мысник¹
(¹ДонНТУ, ²НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины)

КИСЛОРОДНАЯ СТЕХИОМЕТРИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$

Методами термогравиметрии, рентгенофазового (РФА) и химического анализов изучены закономерности изменения кислородной стехиометрии купратных твердых растворов $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ ($y=0,25; 0,50; 0,75$). Установлены величины парциальной энтальпии кислорода в интервале температур T до 950°C и парциальных давлений кислорода P_{O_2} от 10^3 до 10^5 Па в купратах с разной степенью замещения иттрия на лантан.

Ключевые слова: кислородная стехиометрия, высокотемпературная сверхпроводимость, купрат, иттрий, лантан, твердые растворы, парциальная энтальпия.

Наиболее перспективными высокотемпературными сверхпроводниками (ВТСП) остаются купраты «123» $RBa_2Cu_3O_x$ ($R=Y$ и другие РЗЭ). Их характерной особенностью является значительная кислородная нестехиометрия. Температура и парциальное давление кислорода существенно влияют на содержание кислорода в ВТСП-фазе. Так, в купрате $YBa_2Cu_3O_x$ индекс x в зависимости от температуры и парциального давления кислорода изменяется в пределах $6,2 < x < 7$, а в метастабильном состоянии — от 6,0 до 7,0 [1, 2].

Отличительной особенностью лантансодержащей фазы $LaBa_2Cu_3O_x$ является возможность разупорядочения в подрешетке крупных ионов Ba-La-Ba вследствие близких значений ионных радиусов бария и лантана: $r(Ba^{2+})=1,42 \text{ \AA}$, $r(La^{3+})=1,16 \text{ \AA}$ [3]. Это разупорядочение оказывает весьма существенное влияние на кислородную стехиометрию, структуру и электрофизические свойства. Следует отметить, что литературные данные по кислородной стехиометрии и другим свойствам купрата бария-лантана заметно различаются.

Изовалентное замещение является удобным способом влияния на кислородную нестехиометрию и структурные параметры в соединениях и поэтому может быть использовано для изучения связи сверхпроводниковых свойств, структурных характеристик и химического состава.

Целью данной работы является установление закономерностей изменения кислородной стехиометрии в зависимости от степени замещения иттрия на лантан в твердых растворах состава $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ ($y = 0,25; 0,50; 0,75$). Кислородная стехиометрия граничных в системе $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ соединений $YBa_2Cu_3O_x$ и $LaBa_2Cu_3O_x$ была исследована ранее в работах [1–2, 4].

Исследуемые образцы состава $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ ($y = 0,25; 0,50; 0,75$) были синтезированы по керамической технологии. Исходные вещества: Y_2O_3 (марки ИТО-ЛЮМ, ОСТ 48-208-81), CuO (ЧДА ГОСТ 10216-75), $BaCO_3$ (ОСЧ 9-3, ТУ 6-09-351-76), La_2O_3 (марки Лао-Л, ОСТ 48-194-81), взятые в определенном стехиометрическом соотношении, тщательно измельчали в агатовой ступке под слоем этилового спирта. Синтез образцов проводили на воздухе при температуре $880\text{--}930^\circ\text{C}$ в течение 20–30 часов. В процессе синтеза для улучшения контактов между зернами реагентов проводили промежуточные

измельчения шихты через каждые 6–8 часов термообработки. В окончательном виде образцы представляли собой диски диаметром 10–20 мм, спечённые в токе кислорода при 920–940°C в течение 4–5 ч с последующим охлаждением со скоростью 100°C/ч до комнатной температуры. По данным РФА образцы были однофазны.

Исследование равновесного содержания кислорода в исследуемых образцах проводили методами гравиметрического, химического и рентгенофазового анализов.

Рентгенодифракционные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3 на отфильтрованном $\text{Cu K}\alpha$ излучении. РФА использовали для контроля однофазности образцов в процессе синтеза и для идентификации фаз в образцах ВТСП, закаленных от равновесных условий в различных областях T и P_{O_2} . Методы химического анализа использовали для определения содержания основного компонента в исходных веществах, при этом иттрий определяли комплексометрическим методом, барий — методом гравиметрического анализа, медь и кислород — методом окислительно-восстановительного титрования (йодометрия).

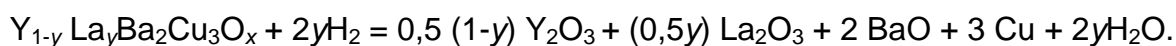
Основным методом исследования кислородной стехиометрии нами был выбран метод гравиметрического анализа, который позволяет изучать стехиометрию исследуемых фаз с достаточно высокой точностью. Определяли равновесные значения массы образца в зависимости от температуры ($350 < T < 950^\circ\text{C}$) и парциального давления кислорода ($10^3 < P_{\text{O}_2} < 10^5$ Па) на установке, описанной ранее [5]. Для создания переменных давлений кислорода в среде использовали газовые смеси аргона с воздухом или кислородом. Образцы подвергали предварительному термоциклированию (400–900°C) в токе очищенного от CO_2 воздуха до полного устранения из них углекислоты. Погрешность определения содержания кислорода не превышает 0,2% в возможном диапазоне его изменения: $6 < x < 7$.

Найдено, что заметные изменения массы наблюдаются при изменении P_{O_2} при температурах выше 350°C. Во всех указанных интервалах T и P_{O_2} установившиеся значения массы образцов являются однозначной функцией температуры и кислородного давления: они точно воспроизводятся при достижении данного состояния со стороны высоких и низких T и P_{O_2} и, следовательно, соответствуют равновесному содержанию кислорода. На этом основании относительные изменения молярного содержания кислорода были рассчитаны непосредственно из гравиметрических данных по формуле:

$$x_i = x_o + \frac{(\Delta m_o)_i}{m_o} \cdot \frac{M}{M_o},$$

где x_o — начальное значение кислородного индекса; $(\Delta m_o)_i$ — текущее значение изменения массы образца; m_o — начальная масса образца; M — молекулярная масса образца; M_o — атомная масса кислорода; x_i — текущее значение кислородного индекса.

Для калибровки полученного массива гравиметрических данных абсолютное значение величины кислородного индекса x_o в исследуемом образце экспериментально находили методом химического анализа образцов, закаленных после достижения равновесия при заданных T и P_{O_2} , а также гравиметрическим методом, используя восстановительный обжиг образцов при 870°C на протяжении 2 часов в газовой смеси Ar-H_2 по реакции:



Отсюда $x = 2y + 3,5$, где y — число моль кислорода, связанного в воду и потерянного образцом при восстановлении.

Величину y вычисляли по формуле:

$$y = \frac{\Delta m \cdot M_{123}}{16 \cdot m},$$

где Δm — изменение массы образца в результате обжига, г; m — исходная масса образца купрата, г; M_{123} — молярная масса исследуемого купрата, г/моль.

Найденные значения абсолютного содержания кислорода в исследуемых образцах приведены в таблице 1.

Таблица 1. Абсолютные значения величины кислородного индекса x при $T = 870^\circ\text{C}$ и $P_{O_2} = 2,1 \cdot 10^4$ Па

Химический состав купрата	Содержание кислорода, x
$YBa_2Cu_3O_x$ [2]	6,406
$Y_{0,75}La_{0,25}Ba_2Cu_3O_x$	6,433
$Y_{0,5}La_{0,5}Ba_2Cu_3O_x$	6,448
$Y_{0,25}La_{0,75}Ba_2Cu_3O_x$	6,460
$LaBa_2Cu_3O_x$ [4]	6,462

Результаты гравиметрических исследований показаны в виде изобарических зависимостей содержания кислорода x от температуры T на рисунках 1–3.

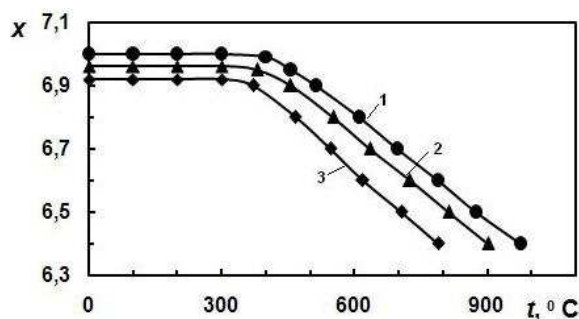


Рис. 1. Изобарические зависимости содержания кислорода в $Y_{0,75}La_{0,25}Ba_2Cu_3O_x$ x от температуры t : 1 — $P_{O_2} = 1,0 \cdot 10^5$ Па; 2 — $P_{O_2} = 2,1 \cdot 10^4$ Па; 3 — $P_{O_2} = 1,0 \cdot 10^3$ Па

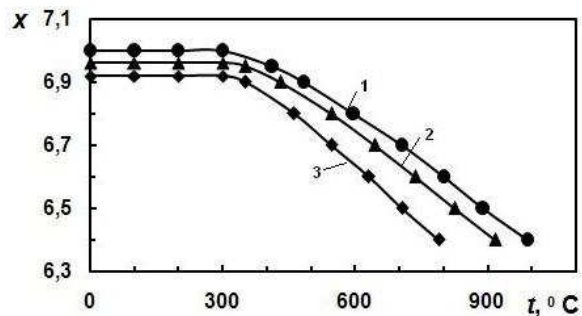


Рис. 2. Изобарические зависимости содержания кислорода в $Y_{0,5}La_{0,5}Ba_2Cu_3O_x$ x от температуры t : 1 — $P_{O_2} = 1,0 \cdot 10^5$ Па; 2 — $P_{O_2} = 2,1 \cdot 10^4$ Па; 3 — $P_{O_2} = 1,0 \cdot 10^3$ Па

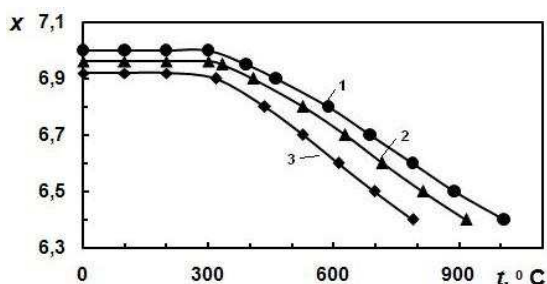


Рис. 3. Изобарические зависимости содержания кислорода в $Y_{0,25}La_{0,75}Ba_2Cu_3O_x$ x от температуры t : 1 — $P_{O_2} = 1,0 \cdot 10^5$ Па; 2 — $P_{O_2} = 2,1 \cdot 10^4$ Па; 3 — $P_{O_2} = 1,0 \cdot 10^3$ Па

Согласно полученным гравиметрическим данным, состав предельно окисленных образцов практически не зависит от содержания лантана и соответствует значению $x_{\max} = 6,96$. В значительно большей степени изменяется характер зависимости содержания кислорода от температуры при изменении содержания лантана в купратах бария-иттрия-лантана. Так, при увеличении содержания лантана наблюдается более слабая зависимость x от T . В области температур 700–950°C содержание кислорода в образцах более богатых лантаном выше. При понижении температуры ниже 650–600°C содержание кислорода выше в образцах обогащенных иттрием. Полученные данные хорошо согласуются с тем фактом, что введение в структуру 123 РЗЭ с большим ионным радиусом приводит к уменьшению области гомогенности и увеличению содержания кислорода при равных значениях T и P_{O_2} .

Из наклона изоконцентрат была рассчитана парциальная энтальпия кислорода по формуле:

$$\Delta \bar{H}_0 = \frac{1}{2} \cdot R \left\{ \frac{\partial (\ln P_{O_2})}{\partial (1/T)} \right\}_{x=const}$$

Результаты расчетов парциальной энтальпии кислорода $\Delta \bar{H}_0$ в исследуемых образцах представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты расчетов парциальной энтальпии кислорода в образцах состава $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$

x	Парциальная энтальпия кислорода $\Delta \bar{H}_0$, кДж/моль в образцах состава $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$				
	y=0	y=0,25	y=0,5	y=0,75	y=1
6,3	109,0				
6,4	98,5	146,1	134,8	121,9	
6,5	94,9	128,7	112,2	111,3	119,3
6,6	95,5	101,3	101,6	96,5	95,7
6,7	92,3	101,6	96,3	95,9	86,9
6,8	90,0	96,3	87,8	78,8	86,1
6,9	65,4	80,6	69,4	64,3	51,9
6,95	47,9	48,9	48,9	50,3	34,2

Найденные значения парциальной энтальпии кислорода для исследуемых образцов состава $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ свидетельствуют о том, что в области значений x от 6,3 до 6,95 происходит монотонное уменьшение $\Delta \bar{H}_0$ при увеличении содержания кислорода.

На рисунке 4 показана зависимость $\Delta \bar{H}_0$ от содержания кислорода для всей серии составов $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ в области значений x от 6,3 до 6,95.

Из рисунка видно, что общий характер зависимости парциальной энтальпии кислорода $\Delta \bar{H}_0$ от содержания кислорода x является одинаковым для всех образцов: с увеличением x наблюдается уменьшение $\Delta \bar{H}_0$. В области значений $6,3 < x < 6,6$ величина парциальной энтальпии кислорода $\Delta \bar{H}_0$ выше для образцов, обогащенных лантаном, чем для купрата бария-иттрия. При значениях $x \geq 6,6$ величина $\Delta \bar{H}_0$ слабо зависит от содержания лантана в $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$.

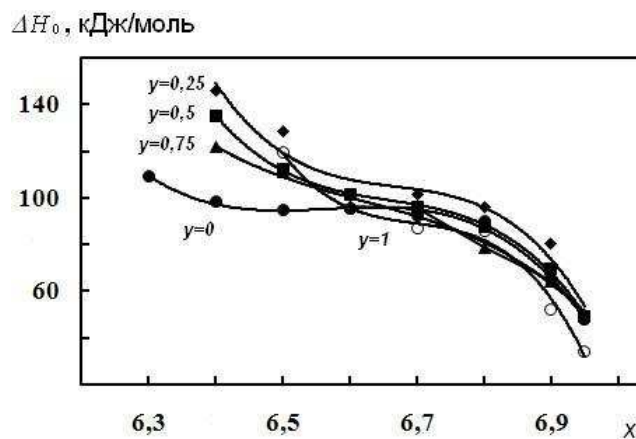


Рис. 4. Зависимость парциальной энтальпии кислорода от содержания кислорода в $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$

Найденные значения парциальной энтальпии кислорода для исследуемых образцов $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ свидетельствуют о сравнительно слабой связи кислорода с решеткой (для сравнения укажем: в Cu_2O величина $\Delta\bar{H}_0 = 230$ кДж/моль, а в CuO — 1500 кДж/моль [6]). Это еще раз подтверждает ранее установленный авторами работы [7] факт о том, что общее содержание кислорода в купрате бария-иттрия $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ состоит из прочно связанного кислорода (количество которого постоянно и равно 6 моль O / моль) и ответственного за сверхпроводимость слабосвязанного кислорода (на долю которого приходится вся переменная часть индекса x).

Таким образом, в данной работе для образцов $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ ($y = 0,25; 0,50; 0,75$) были установлены общие закономерности изменения кислородной стехиометрии и парциальной энтальпии кислорода в зависимости от степени замещения иттрия на лантан.

Литература

1. Kishio K. Determination of oxygen nonstoichiometry in a high- T_c superconductor $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$ / K. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa et al. // *Jap. J. Appl. Phys.* — 1987. — 26, N 7. — P. L1228–L1230.
2. Приседский В.В. P_{O_2} - T фазовая диаграмма купрата бария-иттрия $YBa_2Cu_3O_{9-y}$ / В.В.Приседский, Е.М. Ройзенблат, И.А.Удодов, Л.Г.Гусакова, В.В.Климов // *Доклады АН УССР.* — 1988. — №3. — С. 59–62.
3. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta cryst.* — 1976. — V. 32. — P. 751–767.
4. Приседский В.В. P_{O_2} - T -Фазовый разрез диаграммы купрата бария-лантана $LaBa_2Cu_3O_x$ / В.В. Приседский, И.А. Удодов // *Украинский химический журнал.* — 2002. — Т. 68, № 2. — С. 98–101.
5. Prisedsky V.V. Fragmentation of diffusion Zone in High-Temperature Oxidation of Copper / V.V. Prisedsky and V.M. Vinogradov // *J. Solid State Chem.* — 2004. — V. 177. — P. 4258–4268.
6. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов / Третьяков Ю.Д. — М.: Изд-во МГУ, 1974. — С. 178–184.
7. Приседский В.В. Слабосвязанный кислород и сверхпроводимость в $YBa_2Cu_3O_x$ / В.В.Приседский, П.Н. Михеенко, Ю.М.Иванченко, Б.Я.Сухаревский, Ш.Г.Е.аталова, Л.Г.Гусакова, Е.Н.Малышев, Е.М.Ройзенблат, И.Э.Сухорукова, И.А.Удодов, В.В. Климов // *Физ. низких температур.* — 1989. — Т. 15, вып. 1. — С. 8.

© Приседский В.В., Удодов И.А., Маркова Н.В., Мысник И.В., 2011

Надійшла до редколегії 10.03.2011 г.