

УДК 546.64'65'43'56'21+538.945

В.В.Приседський, Н.В.Маркова, І.О.Удодов, О.І.Волкова

**ДВА ТИПИ СЛАБКО ЗВ'ЯЗАНОГО КИСНЮ
В КУПРАТІ БАРІЮ-ІТРИЮ, ЛЕГОВАНОМУ САМАРІЄМ**

Донецький національний технічний університет

Методами термогравиметрії, РФА і хімічного аналізу досліджена киснева стехіометрія зразків надпровідникового купрату барію-ітрію $YSm_yBa_{2-y}Cu_3O_x$ ($y = 0 - 0,10$ з кроком $0,02$), легованих гетеровалентними іонами самарію. Виявлена реалізація в легованих зразках купрату барію-ітрію двох форм слабкозв'язаного кисню, що відрізняються енергією зв'язку і швидкістю релаксації в кристалічних решітках – швидкістю встановлення нового рівноважного значення вмісту кисню.

Яскравою особливістю оксидних високотемпературних надпровідників (ВТНП) на основі купратів є значна киснева нестехіометрія: в залежності від температури T і парціального тиску кисню $p(O_2)$ індекс x в $YBa_2Cu_3O_x$ (YBCO) змінюється в межах $6,2 < x < 7,0$, а в метастабільному стані – від $6,0$ до $7,0$ [1,2]. Загально визнаною є визначальна роль вмісту кисню у формуванні надпровідних властивостей YBCO. [1-8]. Встановлено, що загальний вміст кисню у купраті барію-ітрію складається з міцно зв'язаного оксидного кисню (кількість якого постійна й дорівнює $6,0$ моль атомів Оксигену на одну формульну одиницю YBCO) і відповідального за нестехіометрію слабкозв'язаного кисню (δ): $x = 6,0 + \delta$ [8]. Парціальна ентальпія слабко зв'язаного кисню змінюється від 85 до 65 кДж/моль при зростанні δ від $0,2$ до $1,0$ [8] порівняно з 1500 кДж/моль для міцно зв'язаного кисню в CuO [9]. Вище 400 °С рівноважний вміст кисню в зразках YBCO встановлюється при зміні T і $p(O_2)$ досить швидко (менше ніж за годину) [1,2,8].

У даній роботі встановлено, що в легованих зразках YBCO з порушеною стехіометрією за співвідношенням катіонів за рахунок гетеровалентного легування існує додаткова більш повільна форма слабо зв'язаного кисню. Досліджені зразки $YSm_yBa_{2-y}Cu_3O_x$ ($y = 0 - 0,10$ із кроком $0,02$). Хоча Самарій вводили замість Барію, враховуючи величини йонних радіусів ($r(Y) = 1,02$ А, $r(Sm) = 1,079$ А, $r(Ba) = 1,42$ А), очікували, що при такому легуванні має змінюватись стехіометричне співвідношення великих (порівняно з Купрумом) катіонів у позиціях Y та Ba: $(Y+Sm)/Ba = (1+y)/(2-y)$.

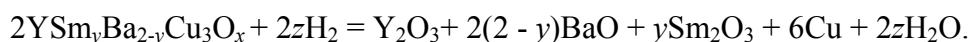
Зразки були синтезовані по керамічній технології. Як вихідні речовини для синтезу використані оксиди і карбонати реактивної кваліфікації: Y_2O_3 (марки ИТО-ЛЮМ), CuO (ЧДА), Sm_2O_3 (ОСЧ), $BaCO_3$ (ОСЧ 9-3). Сировинні компоненти, зважені у потрібному молярному співвідношенні, ретельно подрібнювали і змішували в агатовій ступці під шаром етилового спирту. Отриману суміш брикетували і нагрівали на повітрі при температурі 880-930 °С на протязі 20-30 годин. У процесі синтезу для покращення контактів між зернами реагентів проводили проміжні подрібнення шихти через кожні 6-8 годин термообробки. Остаточо зразки спікали у вигляді пластин розмірами $15 \times 5 \times 1$ мм при температурі 940-950°С на повітрі з наступним повільним охолодженням зі швидкістю 100 °С на годину до кімнатної температури.

Рентгенодифракційні дослідження зразків проводили на дифрактометрі ДРОН-3 на відфільтрованому SiK_{α} випромінюванні і використовували для контролю повноти проходження реакцій синтезу, ідентифікації фаз та визначення параметрів кристалічної решітки. Параметр c розраховували по положенню вузького піка (006); a – піка (103); b – по положенню піків (014), (110) і (113). За результатами рентгенівських досліджень зразків, охолоджених з піччю від температури спікання, всі синтезовані зразки були однофазні і мали орторомбічну структуру.

Дослідження кисневої нестехіометрії проводили методом термогравіметрії на установці, яка детально описана раніше [12]. При нагріванні або охолодженні $YBa_2Cu_3O_x$ в інтервалі 20 – 950 °С зміна маси зразка викликається лише зміною вмісту кисню в ньому [2], що дозволяє розрахувати останню величину:

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

де Δx – зміна вмісту кисню в $YBa_2Cu_3O_x$; m - вихідна маса зразка, г; Δm – її зміна, г; M_{123} – молярна маса досліджуваного купрата, г/моль. Абсолютне значення величини кисневого індекса x розраховували (враховуючи, що оксиди Y, Ba і Sm з високою точністю можна вважати стехіометричними сполуками постійного складу [9]) за даними зміни маси при відновленні зразків до металеві міді при 950°С 2 год в газовій суміші Ar–H₂ по реакції:



$$x = 3,5 + z + 0,5y.$$

При $T > 450$ °С значення кисневої стехіометрії встановлюються швидше ніж за півгодини на спечених зразках товщиною 1 мм. На рис.1а показана залежність вмісту кисню x від температури T для нелегованого зразка ($y = 0$) на повітрі. У відповідності із вже відомими результатами [1-8] вище 400 °С величина x зменшується при зростанні T , а нижче 400 °С не змінюється. Криві нагрівання і охолодження співпадають, що

підтверджує рівноважність одержаних даних по вмісту кисню при заданих T и $P(O_2)$ вище 450°C .

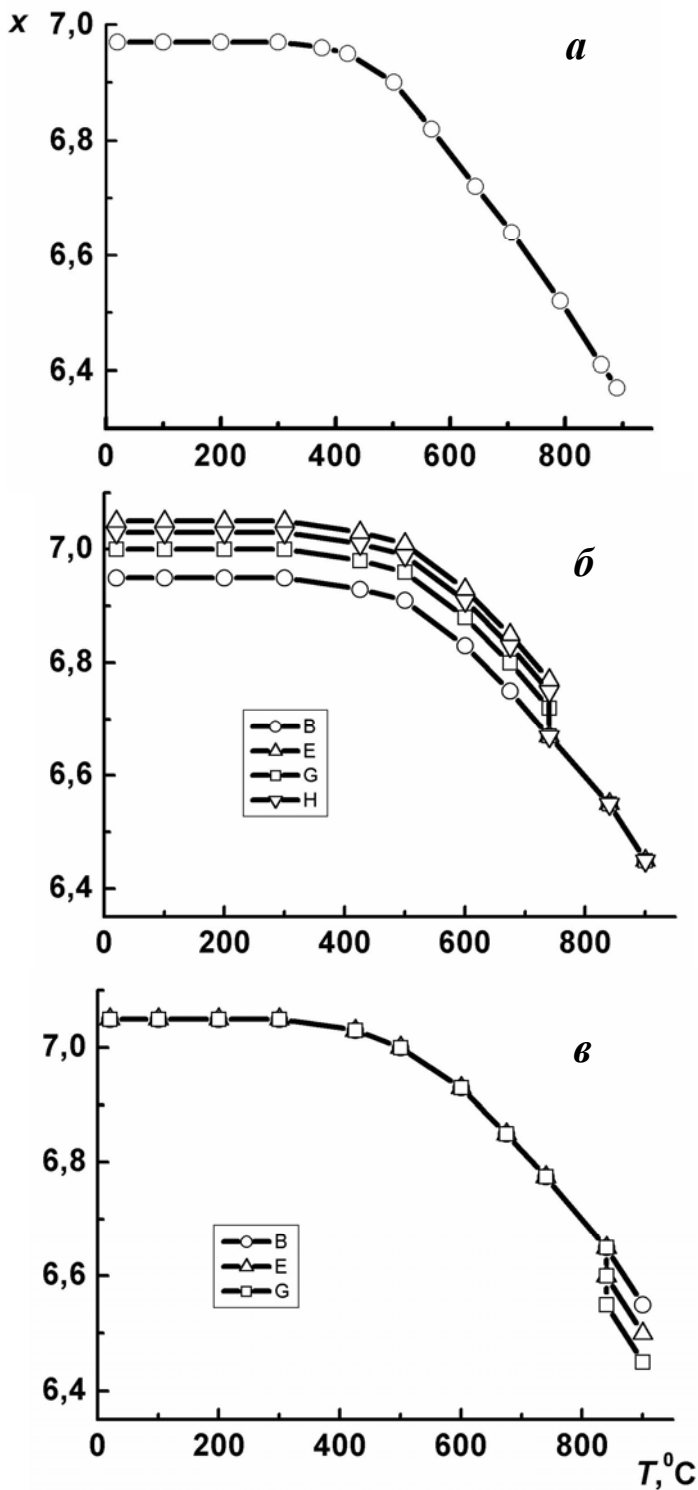


Рис.1. Залежність вмісту кисню від температури для нелегованого $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (а), при охолодженні (б) та нагріванні (в) зразка $\text{YBa}_{1,90}\text{Sm}_{0,10}\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($y = 0,10$). Витримка протягом: В – 1 хвил., С – 1 год., D – 3 год.

При зростанні вмісту Самарію на залежностях $x - T$ спостерігається незвичайне у порівнянні з нелегованим купратом зміщення кривих «нагрівання – охолодження», яке залежить від температури й часу ізотермічних витримок.

Спочатку розглянемо криві охолодження хракків після витримки при $900\text{--}950^\circ\text{C}$ (рис.1б). При охолодженні зі швидкістю 1 град/мин вміст кисню x зміщується по кривій В, яка практично повністю співпадає з кривою для нелегованого зразка. По цій же кривій змінюється величина x при наступному нагріванню зразка з приблизно такою ж або більшою швидкістю.

Інша картина спостерігається при більш повільному охолодженні. Спочатку при охолодженні від 900°C вміст кисню змінюється по тій же кривій В і ізотермічні витримки в інтервалі $900 > T > 750^\circ\text{C}$ не призводять до будь-якого зміщення величини x . Проте такі зміщення мають місце при охолодженні до

граничної температури $T_{\text{гр1}} = 740^\circ\text{C}$. При витримках при цій або менших температурах

спостерігається зміщення від кривої В за рахунок додаткового повільного окиснення зразка Δx . Максимальне додаткове окиснення при 740°C досягається за 24 год і для зразка $\text{YBa}_{1,90}\text{Sm}_{0,10}\text{Cu}_3\text{O}_x$ дорівнює $\Delta x = 0,10$ (рис.1б). Більш тривала витримка вже не призводить до подальшого додаткового окиснення.

Змінюючи час ізотермічної витримки можна одержати зразки з будь-яким значенням Δx в інтервалі $0 < \Delta x < 0,10$. Зразки, що були окиснені таким чином, при подальшому охолодженні змінюють вміст кисню по кривим, які йдуть паралельно початковій кривій В на відстані Δx (наприклад по кривим С, D і E). Додаткове повільне окиснення можна провести й при $T < T_{\text{гр}1} = 740^\circ\text{C}$, але ніколи при вищих температурах.

При подальших швидких нагріваннях зразки зберігають надбану величину Δx і змінюють вміст кисню по таким кривим як С, D і E на рис.1б, якщо їх продовжити в ділянку $T > 740^\circ\text{C}$. Лише при $T \geq T_{\text{гр}2} = 840^\circ\text{C}$ можливо відновити додатковий вміст кисню Δx і повернути зразок до початкової кривої В (рис.1в). При нагріванні зразків або ізотермічних витримках в інтервалі $T_{\text{гр}1} < T < T_{\text{гр}2}$ додатковий вміст кисню не відновлюється, хоча якщо величина Δx не була максимальною, зразок можна додатково окиснити. Повне відновлення до $\Delta x = 0$ при 840°C досягається за 3 год.

Одержані результати свідчать про наявність в легованих зразках $\text{YSm}_y\text{Ba}_{2-y}\text{Cu}_3\text{O}_x$ додаткової кисневої нестехіометрії, що принципово відрізняється від звичайно спостерігаємої за швидкістю релаксації – швидкістю установаження нового значення вмісту кисню після зміни термодинамічних параметрів. Можна говорити про дві складові слабко зв'язаного нестехіометричного кисню в таких зразках: звичайну «швидку» δ і додаткову «повільну» Δx ; тоді загальний вміст кисню в купраті можна представити такою формулою: $x = 6 + \delta + \Delta x$.

Швидкі нагрівання та охолодження дають картину відповідно відновлення або окиснення по «швидкій» складовій δ при практично незмінній величині додаткової «повільної» складової Δx .

Картини термоцикування зразків з різним вмістом Sm ($y = 0,06$ і $y = 0,10$) приведені на рис.2. Показані граничні криві зміну вмісту кисню з температурою при $\Delta x = 0$ і при максимальному Δx , а також можливі ізотермічні переходи від мінімального до максимального значення «повільної» складової Δx при $T_{\text{гр}1}$ і $T_{\text{гр}2}$.

Слід зазначити, що результати гравіметричних досліджень у межах погрішності експерименту відтворюються при багаторазовому термоцикуванні досліджуваних зразків. Видно, що максимальна величина додаткового окиснення по повільній складовій дорівнює мольній кількості уведеного Самарію: $\Delta x = y$. Максимальний вміст кисню при

низьких температурах ($T < 300$ °C) відповідає формулам: $\text{YBa}_{1,94}\text{Sm}_{0,06}\text{Cu}_3\text{O}_{7,03}$ і $\text{YBa}_{1,90}\text{Sm}_{0,10}\text{Cu}_3\text{O}_{7,07}$ і перевищує 7 моль Оксигену на формульну одиницю.

Нижче 400 °C вміст кисню у зразках не є рівноважним, він перестає змінюватися при охолодженні, бо «загартовується» від більш високих температур. Від 400 °C до $T_{\text{гр1}} = 740$ °C рівновага відповідає максимальному $\Delta x = y$; а вище $T_{\text{гр2}} = 840$ °C при рівновазі $\Delta x = y$ і $x = 6 + \delta$ як в нелегованих зразках. В інтервалі $T_{\text{гр1}} < T < T_{\text{гр2}}$ реалізуються метастабільні стани, що залежать від напрямку зміни термодинамічного параметру: $\Delta x = y$ при збільшенні T від рівноваги при $T < T_{\text{гр1}}$ і $\Delta x = 0$ при зниженні T від температур вищих за $T_{\text{гр2}}$.

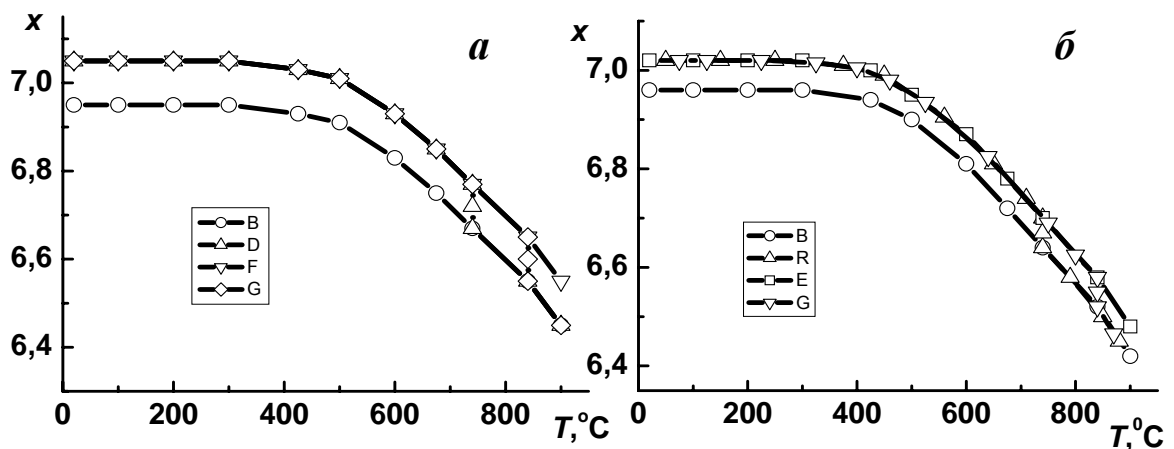


Рис. 2. Загальний характер зміни вмісту "швидкого" і "повільного" кисню в зразках $\text{YBa}_{1,94}\text{Sm}_{0,06}\text{Cu}_3\text{O}_x$ (а) і $\text{YBa}_{1,90}\text{Sm}_{0,10}\text{Cu}_3\text{O}_x$ (б). Охолодження: B - за "швидкою", C - за "повільною" складовою. Нагрівання: D - за "швидкою", E - за "повільною" складовою

Одержані результати відповідають такій схемі заміщення Барію Самарієм:



$$[\text{Sm}_{\text{Ba}}^{\bullet}] = [\text{O}_{\text{b}'}],$$

що передбачає компенсацію домішкових донорних центрів Самарію $\text{Sm}_{\text{Ba}}^{\bullet}$ додатковою кількістю слабо зв'язаного кисню $\text{O}_{\text{b}'}$ у базисній площині елементарної комірки купрату. Наведені вище рівняння враховують можливість ступеня окиснення -1 для атомів Оксигену в слабо зв'язаному кисні. Вона впливає із встановленого взаємовідношення $\Delta x = y$ або $[\text{Sm}_{\text{Ba}}^{\bullet}] = [\text{O}_{\text{b}'}]$, а наявність Оксигену у ступені окиснення -1 у надпровідниковому купраті барію-ітрію виявлена рентгенівськими фотоелектронними спектрами [13].

Входження додаткового кисню, який компенсує домішкові атоми Самарію і відповідає за «повільну» складову кисневої стехіометрії, в позиції вздовж вісі b

підтверджується рентгенодифракційними даними. З табл.1 видно, що по мірі росту вмісту Самарію у зразках при практично незмінних параметрах a і c зростає параметр b і знижується ступінь ромбічного спотворення a/c .

Таблиця 1. Параметри кристалічних решіток зразків $YSm_yBa_{2-y}Cu_3O_x$

Параметри кристалічної решітки, нм	Вміст Sm в $YSm_yBa_{2-y}Cu_3O_x$, y					
	0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
a	4,296	4,296	4,295	4,295	4,294	4,296
b	4,207	4,217	4,228	4,235	4,245	4,267
c	12,888	12,888	12,885	12,885	12,881	12,888

В літературі [10,11] вже висловлювалась думка, що подібний характер зміни параметрів може бути зв'язаний із входженням додаткових кількостей кисню у вакантні позиції в базисній площині і може приводити до збільшення критичної температури T_c – температури переходу у надпровідний стан.

Саме цей кисень становить «повільну» складову кисневої нестехіометрії Δx . Додаткові атоми Оксигену O_b' в орторомбічній структурі купрату барію-ітрію займають вільні позиції уздовж осі b і блокують шляхи легкої дифузії (інтеркаляції) в базисних площинах (001), які показані пунктирною стрілкою на рис.3. Атоми Самарію заміщають атоми Барію у сусідніх атомних площинах і утворюють асоціати ($Sm_{Ba} \bullet O_b'$) з атомами O_b' . Останні два фактори призводять до значного уповільнення дифузії кисню, що й пояснює появу «повільної» складової кисневої нестехіометрії.

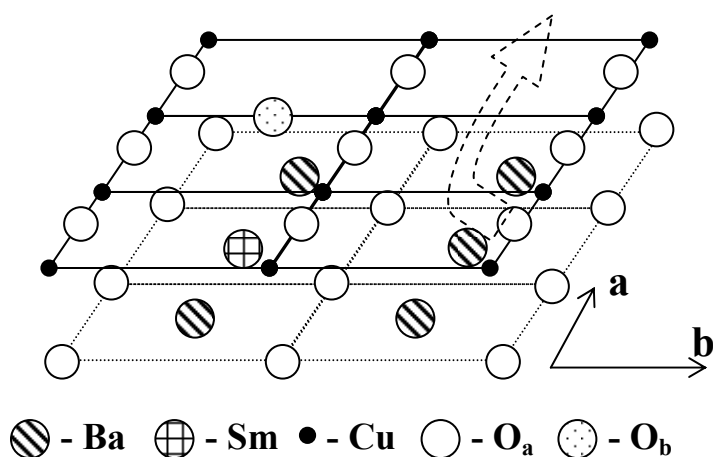


Рис.3. Блокирование путей быстрой диффузии кислорода атомами кислорода O_b , координированными примесными атомами Sm_{Ba}

Кінетика ізотермічного окиснення і відновлення по «повільній» складовій кисневої стехіометрії була вивчена гравіметрично відповідно при $T_{гр1} = 740 \text{ }^\circ\text{C}$ і $T_{гр2} = 840 \text{ }^\circ\text{C}$ на зразках у вигляді пластин $14 \times 5 \times 2 \text{ мм}$. Із відомого аналітичного роз'язку рівняння дифузії в пластину [14]:

$$c(z, t) = c_0 \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \left[\frac{(2n+1)\pi z}{\delta} \right] \exp \left[- \frac{(2n+1)^2 \pi^2 D \tau}{\delta^2} \right] \right\}$$

де c – концентрація, z – координата, δ – товщина пластини, D – коефіцієнт дифузії, τ – час, інтегруванням по координаті для регулярного режиму дифузії одержали наступне кінетичне рівняння:

$$\ln |m_k - m| = \text{const} - \frac{\pi^2 D}{\delta^2} \tau$$

де m і m_k – поточне і кінцеве значення маси зразка відповідно.

Коефіцієнти дифузії кисню були розраховані з нахилів ($\text{tg}\alpha$) прямолінійних кінетичних залежностей в координатах $\ln |m_k - m| - \tau$ (рис.4):

$$D = -\text{tg}\alpha \cdot \delta^2 / \pi^2$$

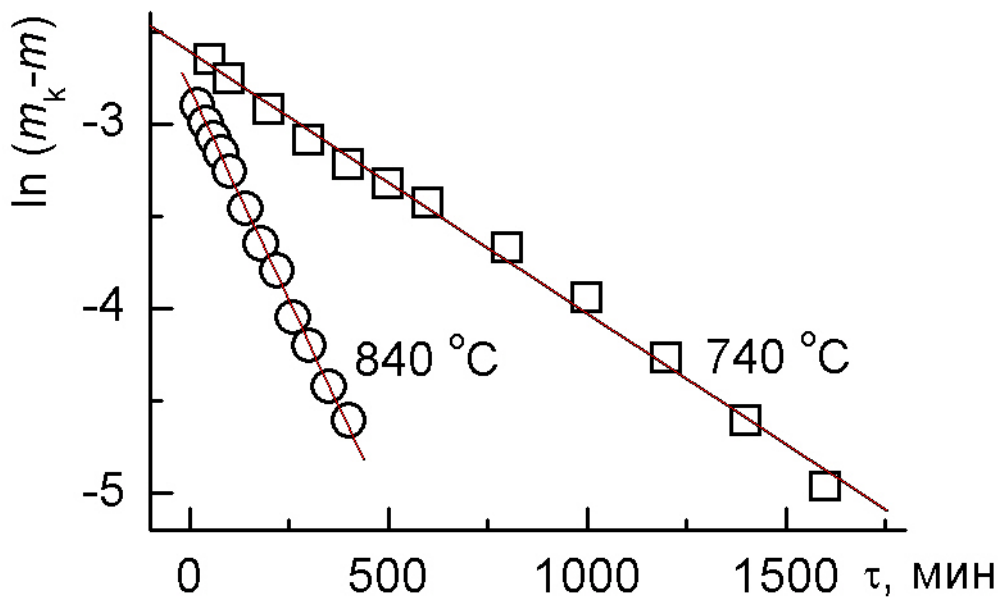


Рис.4. Кінетика окиснення при $740 \text{ }^\circ\text{C}$ і відновлення при $840 \text{ }^\circ\text{C}$ по «повільній» складовій слабо зв'язаного кисню.

Знайдені коефіцієнти дифузії описуються рівнянням Арреніуса:

$$D = 1,14 \cdot 10^{-6} \exp \left(- \frac{110 \text{ кДж/моль}}{RT} \right), \text{ м}^2/\text{с}$$

Вони більше ніж на порядок величини менші за літературні дані для звичайної, «швидкої» складової кисневої стехіометрії купрату 123 (табл.2).

Таблиця 2. Порівняння знайдених коефіцієнтів D і енергій активації E_A дифузії з літературними даними.

$T, ^\circ\text{C}$	Параметри дифузії кисню			
	розраховані з кінетики		за даними [15]	
	$D, \text{м}^2/\text{с}$	$E_A, \text{кДж/моль}$	$D, \text{м}^2/\text{с}$	$E_A, \text{кДж/моль}$
740	$2,4 \cdot 10^{-12}$	110	$1,13 \cdot 10^{-10}$	24
840	$7,8 \cdot 10^{-12}$		$8,7 \cdot 10^{-11}$	

Знайдена величина енергії активації «повільної» дифузії також значно відрізняється, вона в 4,5 рази вище за літературні дані.

Таким чином, зміна стехіометричного відношення катіонів в результаті легування купрату барію-ітрію самарієм призводить до входження в решітку додаткової кількості слабо зв'язаного кисню, яка відрізняється від його звичайної форми значно повільнішою релаксацією – швидкістю встановлення нової рівноваги.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Determination of oxygen nonstoichiometry in a high- T_c superconductor $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$* / K. Kischio, J. Shimoyama, T. Hasegawa, K. Fueki // Jap. J. Appl. Phys. - 1987. - 26, N 7. - P. L1228-L1230.
2. *$\text{Po}_2 - T$ фазовая діаграма купрата барія-иттрія $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-y}$* / Приседский В.В., Ройзенблат Е.М., Удодов И.А., Гусакова Л.Г., Климов В.В. // Доклады АН УССР. – 1988. – №3. – С.59-62.
3. *Effect of oxygen deficiency on the crystal structure and superconducting properties of the $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$* / Y. Kubo, T. Yoshitake, J. Tabuchi et al. // Jap. J. Appl. Phys. - 1987. - 26, N 5. - P. L768-L770.
4. *The dependence of the superconducting transition upon the quench temperature of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$* / H. Sawada, T. Ywazumi, Y. Saito et al. // Jap. J. Appl. Phys. - 1987. - 26, N 6. - P. L1054-L1056.
5. *High- T_c superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ oxygen content vs. T_c relation* / E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, M. Ishii et al. // Jap. J. Appl. Phys. - 1987. - 26, N 7. - P. L1156-L1158.
6. *Oxygen effect on the superconductivity of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$* / H. Nozaki, Y. Ishizawa, O. Fukunaga, H. Wada // Jap. J. Appl. Phys. – 1987 - 26, No. 7. - P. L1180-L1182.

7. *Cu-O vibrations of $Ba_2YCu_3O_x$* / M. Stavola, D. M. Krol, W. Weber et al. // Phys. Rev. B. - 1987. - 36, N 1. - P. 850-853.

8. *Слабосвязанный кислород и сверхпроводимость в $YBa_2Cu_3O_x$* / Приседский В.В., Михеенко П.Н., Иванченко Ю.М., Сухаревский Б.Я., Шаталова Г.Е., Гусакова Л.Г., Малышев Е.Н., Ройзенблат Е.М., Сухорукова И.Э., Удодов И.А., Климов В.В. // Физ. низких температур. – 1989. – Т. 15. – № 1. – С. 8.

9. *Третьяков Ю.Д.* Химия нестехиометрических окислов. – М.: Изд-во МГУ, 1974. – С. 178-184.

10. *Li S., Hayri E.A., Ramanujachary K.V., Greenblatt M.* Orthorombic to tetragonal transition in $R_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7+\delta}$ // Phys.Rev.B., 1988. – V. 38, № 4. – P. 2450-2453.

11. *Liang R., Itin M., Nakamura T., Aoki R.* The effect of La substitution on the superconductivity of $Ba_2YCu_3O_y$ // Physica C. – 1989. – Vol. 157. – No 1. – P. 83-88.

12. *V.V. Prisedsky and V.M. Vinogradov*, Fragmentation of diffusion Zone in High-Temperature Oxidation of Copper // J. Solid State Chem. – 2004. – V. 177. – P.4258–4268.

13. *Рентгеновские абсорбционные и фотоэлектронные спектры сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_x$ с различным содержанием кислорода* / Добровольский В.Д., Приседский В.В., Ройзенблат Е.М., Синельниченко А.К. и др.// Металлофизика. – 1989. – Т.11. – №3. – С.124-126.

14. *Шьюмон П.* Диффузия в твердых телах. – М.: Металлургия, 1966. – 195 с.

15. *Можсаев А.П., Мазо Г.Н., Галкин А.А., Храмова Н.В.* Фазовая стабильность и диффузия кислорода в $RBa_2Cu_3O_{6+x}$ (R=Y, Nd) // Ж. неорган. химии – 1996. – Т.41. – №6. – С.916-920.