

УДК 537.312.62

Приседський В.В., Маркова Н.В., Волкова О.І., Удодов І.О. (ДонНТУ)

СЛАБКОЗВ'ЯЗАНИЙ КИСЕНЬ У КУПРАТІ БАРІЮ-ІТРІЮ, ЛЕГОВАНОМУ САМАРІЄМ (6 АТ.%)

Проведені дослідження впливу гетеровалентного заміщення атомами самарію (6 ат.%) позицій барію на стан кисню у надпровідниковому купраті барію-ітрію. Підтверджена можливість реалізації в купраті барію-ітрію, легovanого самарієм, двох форм слабкозв'язаного кисню, що відрізняються енергією зв'язку і швидкістю релаксації в кристалічних решітках. Умовно їх названо «швидкою» і «повільною» складовою кисневої нестехіометрії.

Ключові слова: високотемпературні оксидні надпровідники, купрат барію-ітрію, гетеровалентне заміщення, слабкозв'язаний кисень.

Вивчення високотемпературних оксидних надпровідників (ВТНП) є однією з перспективних областей для створення нових матеріалів. Особливістю оксидних високотемпературних надпровідників є сильний взаємозв'язок кисневої стехіометрії, структури і електрофізичних властивостей. Для ВТНП характерна киснева нестехіометрія, що структурно забезпечується наявністю в цих сполуках великого числа незайнятих кисневих позицій — вакансій. Висока концентрація і різний тип кисневих вакансій обумовлює слабкий зв'язок і високу рухливість кисню в базисних площинах кристалічних решіток барій-ітрієвого купрата $YBa_2Cu_3O_x$, забезпечуючи можливість зміни аніонної стехіометрії в широких межах [1, 2]. Дослідження кисневої нестехіометрії представляє фундаментальний науковий інтерес, тому що сама поява надпровідності — явища зникнення електричного опору при низьких температурах у купратах, тісно зв'язано з характером і величиною їхньої кисневої нестехіометрії.

Останнім часом значна увага при вивченні оксидних ВТНП приділяється дослідженням впливу гетеровалентних заміщень катіонів у структурі $RBa_2Cu_3O_x$ (так звана «фаза 123»), де R — РЗЕ. Раніш було виявлено, що в ряді випадків гетеровалентні заміщення в структурі можуть досить істотно впливати як на стан і вміст кисню, так і на електрофізичні властивості фази 123 [3].

В даній роботі були проведені дослідження впливу гетеровалентного заміщення атомами самарію позицій барію на стан кисню у купраті складу $YBa_{1,94}Sm_{0,06}Cu_{2,995}Li_{0,005}O_x$. Надлишковий заряд іона самарію в порівнянні з іоном барію, що заміщається, повинний приводити до істотної зміни кисневої стехіометрії — впровадженню додаткового кисню в решітку. Наша задача — вивчення впливу такого заміщення на стан і вміст кисню в надпровіднику.

Для синтезу зразка купрата складу $YBa_{1,94}Sm_{0,06}Cu_{2,995}Li_{0,005}O_x$ використовували керамічний метод — ретельне механічне змішання оксидів і карбонатів і багаторазове повторювання для досягнення повної твердофазної взаємодії реагентів цикли «випал–помел». Зразок був синтезований з оксидів: Y_2O_3 , CuO , Sm_2O_3 і карбонатів: $BaCO_3$, Li_2CO_3 . Літій додавали для підвищення щільності зразка.

Висока рухливість кисню в кристалічній решітці барій-ітрієвого купрата дає найпростіший шлях дослідження нестехіометрії, заснований на вимірах утрати маси в результаті термічної обробки у вакуумі чи газових середовищах, що не

містять кисень. Раніш за допомогою термогравіметричного методу дослідниками були виконані найбільш точні виміри стехіометричного індексу кисню. Тому в даній роботі вивчення кисневої стехіометрії купрата $YBa_{1,94}Sm_{0,06}Cu_{2,995}Li_{0,005}O_x$ проводили методом термогравіметрії, використовуючи гравіметричну установку (рис. 1), яка дозволяє безперервно реєструвати масу в процесі термообробки.

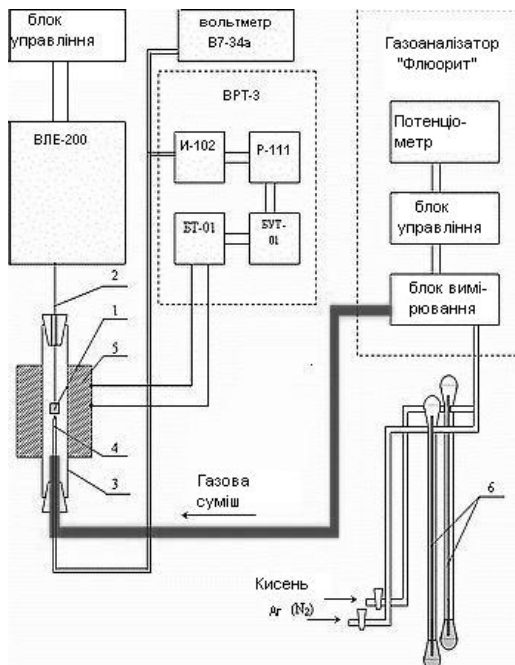


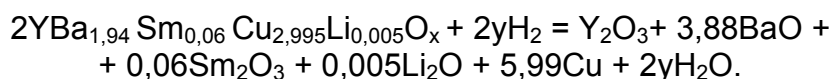
Рис.1. Гравіметрична установка

Відносна зміна молярного вмісту кисню в досліджуваному зразку розраховувалась безпосередньо з гравіметричних даних:

$$x_i = x_o - \frac{(\Delta m_O)_i}{m_o} \cdot \frac{M_{YBa_{1,94}Sm_{0,06}Cu_{2,995}Li_{0,005}O_x}}{M_O},$$

де x_o — початкове значення кисневого індексу; $(\Delta m_O)_i$ — зменшення маси зразку за рахунок втрати кисню; m_o — початкова маса зразка; $M_{YBa_{1,94}Sm_{0,06}Cu_{2,995}Li_{0,005}O_x}$ — молярна маса купрату; M_O — атомна маса кисню; x_i — поточне значення кисневого індексу.

Для калібрування отриманого масиву гравіметричних даних абсолютне значення величини кисневого індексу x_o в досліджуваному зразку експериментально знаходили гравіметричним методом, використовуючи відновлюючий випал зразків при 950°C протягом 2 годин у газовій суміші $Ar-H_2$ за реакцією:



Звідси:

$$x = 3,555 + y,$$

де y — число молів кисню, зв'язаного у воду і втраченого зразком при відновленні воднем.

Величину y обчислювали за формулою:

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

де Δm — зміна маси зразка в результаті відновлюючого випалу; m — вихідна маса зразка купрата; M_{123} — молярна маса досліджуваного купрата.

Для контролю повноти проходження твердофазового реагування синтезований зразок купрата $\text{YBa}_{1,94}\text{Sm}_{0,06}\text{Cu}_{2,995}\text{Li}_{0,005}\text{O}_x$ був досліджений методом рентгенофазового аналізу. За результатами рентгенівських досліджень були розраховані параметри елементарної комірки. У таблиці 1 наведені параметри елементарної комірки зразка складу $\text{YBa}_{1,94}\text{Sm}_{0,06}\text{Cu}_{2,995}\text{Li}_{0,005}\text{O}_x$.

Таблиця 1. Параметри елементарної комірки зразка

Склад	Параметри елементарної комірки		
	a	b	c
$\text{YBa}_{1,94}\text{Sm}_{0,06}\text{Cu}_{2,995}\text{Li}_{0,005}\text{O}_x$	4,295	4,235	12,885

За параметрами елементарної комірки a , b , c можна визначити тип фази. У кубічних фазах $a = b = c$, тетрагональних фазах $a = b \neq c$, а в ромбічних $a \neq b \neq c$. Оскільки в нашому випадку $a \neq b \neq c$, тому синтезований зразок має ромбічну структуру.

У результаті гравіметричних досліджень вмісту кисню були побудовані криві охолодження і нагрівання, що дають картину відповідно окиснення і відновлення досліджуваного зразка. Одержані результати свідчать про наявність двох складових нестехіометричного кисню: «швидкої» і «повільної».

Розглянемо спочатку криві охолодження на повітрі після нагрівання до 900°C , що близько до температур синтезу (рис.2). При швидкому охолодженні, зі швидкістю порядку 1 град./хв. зміна вмісту кисню слідує кривій B . За цією ж кривою змінюється вміст кисню при наступному нагріванні зразка з такою самою швидкістю.

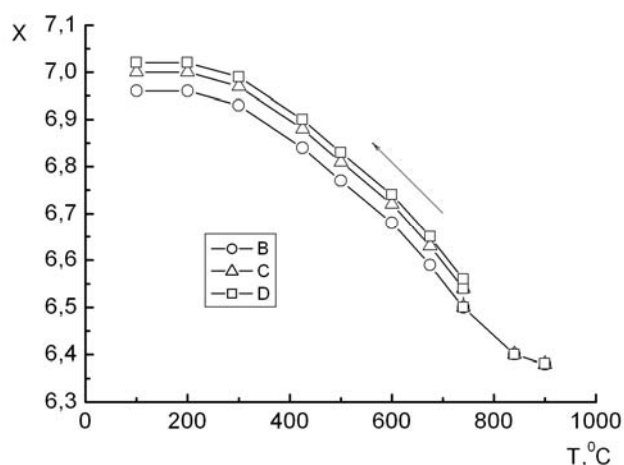


Рис. 2. Зміна вмісту кисню при охолодженні зразка $\text{YBa}_{1,94}\text{Sm}_{0,06}\text{Cu}_{2,995}\text{Li}_{0,005}\text{O}_x$.
Витримка протягом: B — 1 хв., C — 10 год., D — 30 год.

При повільних режимах охолодження або якщо робити витримки різної тривалості у визначних температурних точках спостерігається інша картина. Спочатку при зниженні температури від 900°C вміст кисню змінюється за тією ж

самою кривою B і ізотермічні витримки в інтервалі $900 > T > 750^\circ\text{C}$ не приводять до зміщення вмісту кисню. При охолодженні зразка до граничної температури $T_{\text{гр}1}=740^\circ\text{C}$ і більш низьких температур спостерігається «відхід» від кривої B за рахунок додаткового входження кисню в купрат, т.б. повільного окиснення зразка Δx .

Максимальне додаткове окиснення при 740°C досягається за час порядку 30 год. і для зразка $\text{YBa}_{1,94}\text{Sm}_{0,06}\text{Cu}_{2,995}\text{Li}_{0,005}\text{O}_x$ складає $\Delta x = 0,06$. Більш тривала витримка вже не приводить до подальшого окиснення. Максимальна величина додаткового окиснення за повільною складовою ($\Delta x = 0,06$) співпала з мольною кількістю введеного самарію ($\Delta x = \delta$).

Зразок, окиснений за повільною складовою кисневої нестехіометрії, при наступному швидкому охолодженні змінює вміст кисню за рахунок швидкої складової, наприклад, за кривими C , D , що йдуть паралельно кривій B . Компенсація домішних донорних центрів самарію при $T \leq 740^\circ\text{C}$ здійснюється додатковою кількістю слабозв'язаного кисню, впровадженого в базисну площину решітки купрата. Максимальний вміст кисню, отриманий на досліджуваному зразку складає $x = 7,02$.

Розглянемо криві нагрівання (рис.3). При повільному нагріванні або ізотермічних витримках нижче граничної температури $T_{\text{гр}2} = 840^\circ\text{C}$ зміна вмісту кисню відбувається тільки за швидкою складовою. І лише при $T \geq T_{\text{гр}2}$ відбувається відновлення зразка за повільною складовою. Вміст кисню при відновленні за повільною складовою при 840°C за час порядку 7 год. склав $x = 6,38$.

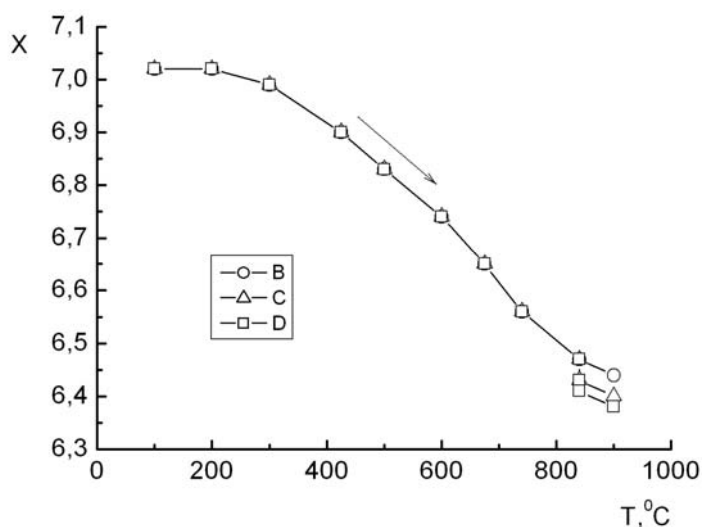


Рис.3. Зміна вмісту кисню при нагріванні зразка складу $\text{YBa}_{1,94}\text{Sm}_{0,06}\text{Cu}_{2,995}\text{Li}_{0,005}\text{O}_x$. Витримка протягом: B — 1 хв., C — 1 год, D — 7 год.

Компенсація домішних центрів — іонів самарію при $T \geq T_{\text{гр}2}$ відбувається за рахунок зміни концентрації електронних дефектів, а саме — зниження концентрації електронних дірок.

Слід зазначити, що результати гравіметричних досліджень у межах похибки експерименту відтворюються при багаторазовому термоцикуванні досліджуваного зразка.

У результаті проведених гравіметричних досліджень була визначена область температур, у якій можлива зміна вмісту кисню при окисненні або відновленні зразка за рахунок його повільної складової і ряд можливих значень x при термоцикуванні досліджуваного зразка $\text{YBa}_{1,94}\text{Sm}_{0,06}\text{Cu}_{2,995}\text{Li}_{0,005}\text{O}_x$ (рис.4).

Було виявлено, що в областях температур нижче $T_{гр2} = 840^\circ\text{C}$ неможливе видалення, а вище $T_{гр1} = 740^\circ\text{C}$ — введення додаткового кисню, що компенсує домішкові центри самарію.

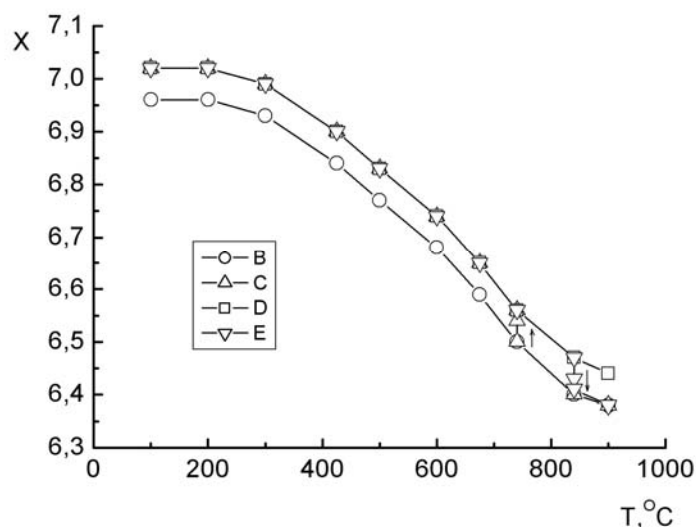


Рис. 4. Загальний характер зміни вмісту «швидкого» і «повільного» кисню в зразку $\text{YBa}_{1,94}\text{Sm}_{0,06}\text{Cu}_{2,995}\text{Li}_{0,005}\text{O}_x$. Охолодження: *B* — за «швидкою», *C* — за «повільною» складовою. Нагрівання: *D* — за «швидкою», *E* — за «повільною» складовою

Раніш в одній з робіт [4] докладно був вивчений зразок з максимальним вмістом самарію $\text{YBa}_{1,90}\text{Sm}_{0,10}\text{Cu}_{2,995}\text{Li}_{0,005}\text{O}_x$. Розглянемо результати досліджень зразка $\text{YBa}_{1,90}\text{Sm}_{0,10}\text{Cu}_{2,995}\text{Li}_{0,005}\text{O}_x$ і порівняємо ці результати з результатами, отриманими в нашій роботі.

Зразок купрату складу $\text{YBa}_{1,90}\text{Sm}_{0,10}\text{Cu}_{2,995}\text{Li}_{0,005}\text{O}_x$ був синтезований теж за традиційною керамічною технологією і досліджений методом рентгенофазового аналізу. Результати рентгенівської дифракції зразків $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,995}\text{Li}_{0,005}\text{O}_x$, $\text{YBa}_{1,94}\text{Sm}_{0,06}\text{Cu}_{2,995}\text{Li}_{0,005}\text{O}_x$, $\text{YBa}_{1,90}\text{Sm}_{0,10}\text{Cu}_{2,995}\text{Li}_{0,005}\text{O}_x$ свідчать про входження самарію в решітку купрату у всьому вивченому інтервалі концентрацій (рис.5).

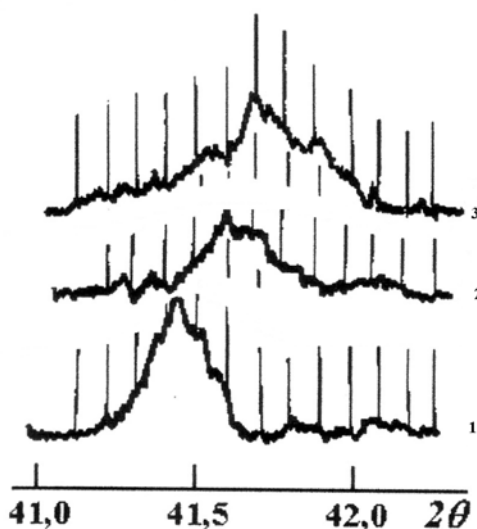


Рис. 5. Положення піка (113) на дифрактограмах зразків з різним вмістом Sm, δ : 1 — 0; 2 — 0,06; 3 — 0,10

За положеннями піків були розраховані параметри кристалічних решіток (таблиця 2).

З цієї таблиці видно, що при практично незмінних значеннях параметрів a і c у міру росту вмісту самарію росте параметр b і знижується ступінь ромбічного перекручування. Подібний характер зміни параметрів може бути зв'язаний із входженням додаткових кількостей кисню у вакантні позиції в базисній площині. Багато авторів [5–7] вважають, що це приводить до значного збільшення критичної температури T_c — температури переходу у надпровідниковий стан.

Таблиця 2. Параметри кристалічних решіток зразків $YBa_{2-\delta}Sm_{\delta}Cu_{2,995}Li_{0,005}O_x$ з різним вмістом самарію

Склад	Параметри кристалічних решіток		
	a	b	c
$YBa_2Cu_{2,995}Li_{0,005}O_x$	4,296	4,207	12,888
$YBa_{1,94}Sm_{0,06}Cu_{2,995}Li_{0,005}O_x$	4,295	4,235	12,885
$YBa_{1,90}Sm_{0,10}Cu_{2,995}Li_{0,005}O_x$	4,296	4,267	12,888

У результаті гравіметричних досліджень вмісту кисню в купраті $YBa_{1,90}Sm_{0,10}Cu_{2,995}Li_{0,005}O_x$ також була виявлена аномальна релаксація кисню в циклах нагрівання–охолодження (рис. 6). Була визначена область температур, у якій можлива зміна вмісту кисню при окисненні або відновленні зразка за рахунок його повільної складової. Ця область температур співпала з областю температур, отриманої в нашій роботі, тобто було виявлено, що в областях температур нижче $T_{гр2} = 840^\circ\text{C}$ неможливе видалення, а вище $T_{гр1} = 740^\circ\text{C}$ — введення додаткового кисню, що компенсує домішкові центри самарію. З цього можна зробити висновок, що саме ці температури і є граничними.

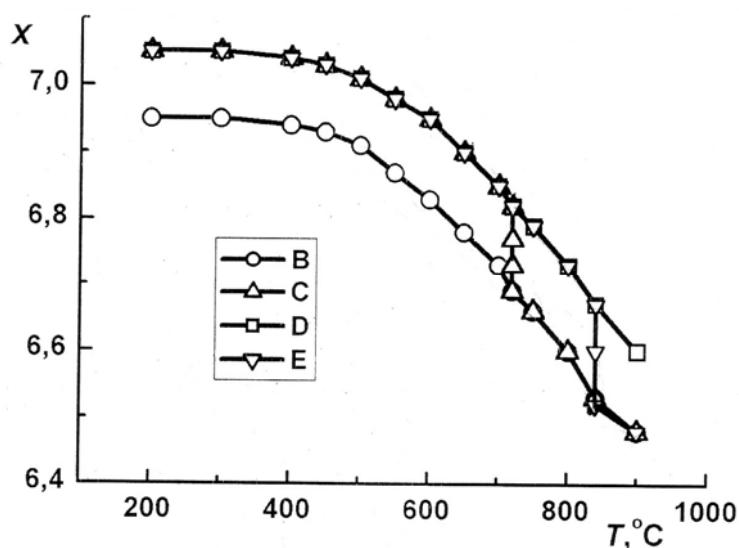


Рис.6. Загальний характер зміни вмісту «швидкого» і «повільного» кисню в зразку сполуки $YBa_{1,90}Sm_{0,10}Cu_{2,995}Li_{0,005}O_x$. Охолодження: B — за «швидкою», C — за «повільною» складовою. Нагрівання: D — за «швидкою», E — за «повільною» складовою

Також було встановлено, що вміст кисню в купраті $YBa_{1,90}Sm_{0,10}Cu_{2,995}Li_{0,005}O_x$ змінюється в межах $6,45 < x < 7,06$. Максимальна величина додаткового окиснення за повільною складовою склала ($\Delta x = 0,10$) і, як у нашій роботі, також співпала з мольною кількістю введеного самарію ($\Delta x = \delta$).

Порівнявши результати, які були отримані в роботі [4], з нашими експериментальними результатами можемо зробити висновок про те, що при збільшенні вмісту самарію в купраті барію-ітрію на графіках залежності вмісту кисню від температури все в більшому ступені виявляється незвичайний в порівнянні з нелегованим купратом барію-ітрію зсув кривих «нагрівання–охолодження», що залежить від швидкості зміни температури і часу ізотермічних витримок. Збільшення вмісту самарію приводить до збільшення величини додаткового окиснення за повільною складовою Δx .

Таким чином, легування купрату барію-ітрію самарієм приводить до впровадження в кристалічні решітки додаткової кількості кисню. Структурно впровадження цього додаткового кисню забезпечується іншим механізмом, чим для кисню в нелегованому купраті. Найбільш яскраво це виявляється у швидкості окислювально-відновних процесів при термоцикуванні: послідовному нагріванні й охолодженні зразка, дозволяючи розрізнити «швидку» і «повільну» складову кисню у ВТНП.

Література

1. Слабосвязанный кислород и сверхпроводимость в $YBa_2Cu_3O_x$ / Приседский В.В., Михеенко П.Н., Иванченко Ю.М. и др. / Физ. низких температур, 1989. — Т. 15. — Вып. 1. — С. 8.
2. Антипов Е.В., Лыкова Л.Н., Ковба Л.М. Кристаллохимия сверхпроводящих оксидов // Журн. ВХО им. Д.И.Менделеева, 1989. — Т. 34. — Вып. 4. — С. 458.
3. Wu H.K. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure// J.Phys.Rev. Lett., 1987. — V. 58. — N 9. — P. 908–909.
4. Приседский В.В., Удодов И.А., Волкова Е.И., Чумакова Т.В., Власенко Н.Н. «Быстрый» и «медленный» слабосвязанный кислород в купрате $YBa_{2-\delta}Sm_{\delta}Cu_{2.995}Li_{0.005}O_x$ // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2005. — Вип. 95. — С. 25–31.
5. Удодов И.А., Волкова Е.И., Чумакова Т.В., Приседский В.В. Аномальная релаксация кислорода в структуре купрата бария-иттрия с частично замещением бария и меди // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2003. — Вип. 61. — С. 45–48.
6. Li S., Nayri 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.
7. Удодов И.А., Приседский В.В., Волкова Е.И. Влияние ионного радиуса РЗЭ на кислородную стехиометрию купратов $RBa_2Cu_3O_x$, где (R — РЗЭ) // Тезисы докладов II Международной конференции «Материаловедение высокотемпературных сверхпроводников». — Харьков, 1995. — С. 81–82.

© Приседський В.В., Маркова Н.В., Волкова О.І., Удодов І.О., 2009
Поступила в редакцію 23.02.2009 г.

УДК 547.567

Сердюк А. А., Касянчук М. Г., Богза С. Л., Опейда И. А. (ИнФОУ НАНУ)

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ОКРУЖЕНИЯ АЗОМЕТИНОВОЙ СВЯЗИ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ СУБСТРАТОВ ПИКТЕ-ШПЕНГЛЕРА

Газоволюмометрическим методом изучена реакция оксидативной циклизации ариламинов с бензальдегидами в среде трифторуксусной кислоты. Показано, что изменение химического окружения С и N азометиновой связи существенно влияет на реакционную способность субстратов реакции Пикте-Шпенглера.