

УДК 546.881.3'881.4'65'442

В.О. Дрозд, І.Л. Багінський, С.А. Неділько, В.С. Мельніков*

Особливості структури і кисневої нестехіометрії твердих розчинів $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$

*Київський університет імені Тараса Шевченка
Володимирська 64, Київ 01032, (044) 221-02-06, nedilko@nsa.chem.univ.kiev.ua
*Інститут геохімії мінералогії та рудоутворення НАН України
Паладіна проспект, 34, Київ-142, (044) 444-05-70*

Синтезовано ряд твердих розчинів $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}; x = 0 \div 0,7$) з використанням цитратного прекурсора. Методами рентгенофазового аналізу і йодометричного титрування досліджено параметри кристалічної ґратки $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ та вміст кисню як функції складу (x) і температури, відповідно. Для $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ встановлено немонотонний характер залежності нестехіометрії кисню від ступеня заміщення x в межах $0 < x < 0,3$. Дослідження залежності параметрів ґратки і вмісту кисню від температури показало збільшення індиферентності кисневої підґратки до нагрівання при зростанні x .

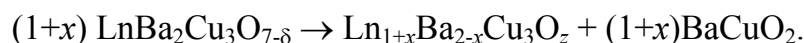
Ключові слова: високотемпературна надпровідність, тверді розчини, киснева нестехіометрія, середня валентність міді.

Стаття постуила до редакції 27.09.2002; прийнята до друку 23.12.2002

I. Вступ

Тверді розчини типу $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$, де $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ та Gd ($\text{Ln}123\text{ss}$) є структурними аналогами ВТНП-купрату $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{Y}123$). Дослідження заміщення атомів барію на лантаноїд (Ba/Ln -заміщення) в $\text{Ln}123$ актуально, перш за все, для розуміння властивостей цих сполук та оптимізації їх надпровідних та фізико-хімічних параметрів, важливих з точки зору практичного застосування ВТНП матеріалів.

Вирощування монокристалів надпровідних фаз $\text{Ln}123$ та одержання крупнокристалічної кераміки на їх основі вимагає детального знання фазових рівноваг типу склад-температура-парціальний тиск кисню в системах $\text{Ln}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$. Відомо, що $\text{Ln}123$ матеріали, одержані при високому парціальному тиску кисню, характеризуються низькими критичними температурами (70-80 К) внаслідок їх гетерогенізації з утворенням твердих розчинів за рівнянням реакції:



З іншого боку, так як Ln/Ba заміщення має гетеровалентний характер і супроводжується збільшенням вмісту кисню, то пониження $p(\text{O}_2)$ буде сприяти утворенню стехіометричних $\text{Ln}123$ [1-3]. Саме на зразках $\text{Nd}123$, одержаних у атмосфері з пониженим вмістом кисню, досягнуто найвищі серед $\text{Ln}123$ величини T_c та J_c [4,5]. Варто зазначити також, що саме ця система є найбільш дослідженою та досліджуваною останнім часом серед $\text{Ln}123$ сполук.

Особливий інтерес викликає явище кисневої нестехіометрії в твердих розчинах $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$, тому що саме вміст, тип та ступінь впорядкування

атомів кисню в кристалічній ґратці суттєво впливають на електрофізичні і структурні властивості цих складних оксидів [6]. В той же час киснева стехіометрія визначається температурою і парціальним тиском кисню при термічній обробці, ступенем заміщення x , тобто зміна цих параметрів дає змогу контролювати вміст кисню у широких межах.

Ще один аспект гетеровалентного характеру Ln/Ba -заміщення полягає у тому, що в шарах (BaO) з'являється додатковий позитивний заряд, який не пов'язаний із змінами у кисневій стехіометрії

сполуки. Це дає альтернативну можливість контролювати концентрацію діркових носіїв струму в (BaO)- та (CuO₂)-шарах, а також знаходити кореляції між T_c і цими концентраціями [7,8], що, безумовно, є важливим для розвитку наших уявлень про механізм високотемпературної надпровідності.

Крім того, у згаданих вище системах зафіксовано так званий пік-ефект (ПЕ), який полягає у наявності максимуму на кривих J_c = f(H) в області магнітних полів 1-5 Т [4,9,10]. Його виникнення пов'язують як з дефектами кристалічної ґратки (дислокації, границі двійників), так і присутністю фаз з нижчими T_c, які можуть утворюватись за рахунок локальних флуктуацій хімічного складу зразків, що призводить до заміщенням барію рідкісноземельним елементом (розупорядкування) і утворенням твердих розчинів Ln123ss [11-13]. Ще один можливий механізм утворення центрів пінінгу – кисень-дефіцитні області, які, наприклад, спостерігались авторами [14] методом ТЕМ у полікристалічних зразках Sm123. Причому, саме цей механізм розглядається як найбільш ймовірний в багатьох останніх публікаціях [15,16]. Проте, залишається без відповіді питання чому саме в Ln123 системах, схильних до утворення твердих розчинів (розупорядкування атомів Ba та Ln) пік-ефект виражений найсильніше (для Y123 системи зафіксовано значно слабший ПЕ). Логічним видається припущення, що Ln/Ba заміщення впливає певним чином на концентрацію дефектів у кисневій підґратці чи/та сприяє їх впорядкуванню навколо цих областей концентраційної неоднорідності.

Метою даної роботи є дослідження кисневої нестехіометрії і структурних характеристик твердих розчинів Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y як функцій температури і ступеня заміщення атомів барію на самарій (x), а також особливостей залежності кисневої нестехіометрії від x у порівнянні з іншими сполуками-аналогами Ln_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y. З іншого боку, так як Ln/Ba заміщення має гетеровалентний характер і супроводжується збільшенням вмісту кисню, то пониження p(O₂) буде сприяти утворенню стехіометричних Ln123 [1-3]. Саме на зразках Nd123, одержаних у атмосфері з пониженим вмістом кисню, досягнуто найвищі серед Ln123 величини T_c та J_c [4,5]. Варто зазначити також, що саме ця система є найбільш дослідженою та досліджуваною останнім часом серед Ln123 сполук.

Особливий інтерес викликає явище кисневої нестехіометрії в твердих розчинах Ln_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y, тому що саме вміст, тип та ступінь впорядкування атомів кисню в кристалічній ґратці суттєво впливають на електрофізичні і структурні властивості цих складних оксидів [6]. В той же час киснева стехіометрія визначається температурою і парціальним тиском кисню при термічній обробці, ступенем заміщення x, тобто зміна цих параметрів дає змогу контролювати вміст кисню у широких межах.

Ще один аспект гетеровалентного характеру Ln/Ba-заміщення полягає у тому, що в шарах (BaO) з'являється додатковий позитивний заряд, який не пов'язаний із змінами у кисневій стехіометрії

сполуки. Це дає альтернативну можливість контролювати концентрацію діркових носіїв струму в (BaO)- та (CuO₂)-шарах, а також знаходити кореляції між T_c і цими концентраціями [7,8], що, безумовно, є важливим для розвитку наших уявлень про механізм високотемпературної надпровідності.

Крім того, у згаданих вище системах зафіксовано так званий пік-ефект (ПЕ), який полягає у наявності максимуму на кривих J_c = f(H) в області магнітних полів 1-5 Т [4,9,10]. Його виникнення пов'язують як з дефектами кристалічної ґратки (дислокації, границі двійників), так і присутністю фаз з нижчими T_c, які можуть утворюватись за рахунок локальних флуктуацій хімічного складу зразків, що призводить до заміщенням барію рідкісноземельним елементом (розупорядкування) і утворенням твердих розчинів Ln123ss [11-13]. Ще один можливий механізм утворення центрів пінінгу – кисень-дефіцитні області, які, наприклад, спостерігались авторами [14] методом ТЕМ у полікристалічних зразках Sm123. Причому, саме цей механізм розглядається як найбільш ймовірний в багатьох останніх публікаціях [15,16]. Проте, залишається без відповіді питання чому саме в Ln123 системах, схильних до утворення твердих розчинів (розупорядкування атомів Ba та Ln) пік-ефект виражений найсильніше (для Y123 системи зафіксовано значно слабший ПЕ). Логічним видається припущення, що Ln/Ba заміщення впливає певним чином на концентрацію дефектів у кисневій підґратці чи/та сприяє їх впорядкуванню навколо цих областей концентраційної неоднорідності.

Метою даної роботи є дослідження кисневої нестехіометрії і структурних характеристик твердих розчинів Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y як функцій температури і ступеня заміщення атомів барію на самарій (x), а також особливостей залежності кисневої нестехіометрії від x у порівнянні з іншими сполуками-аналогами Ln_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y.

II. Методика експерименту

Зразки твердих розчинів Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y (x = 0; 0,05; 0,1; ...0,8) і Eu_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y (x = 0; 0,1; 0,2; ...0,7) були синтезовані методом цитратного гелю [17,18]. Як вихідні речовини використовувались оксид міді (II) CuO, карбонат самарію Sm₂(CO₃)₃·4H₂O, оксид європію Eu₂O₃, гідроксид барію Ba(OH)₂·8H₂O. Вміст міді в CuO визначався методом йодометричного титрування [19], самарію в Sm₂(CO₃)₃·4H₂O і європію в Eu₂O₃ – методом трилометричного титрування, а вміст барію в Ba(OH)₂·8H₂O – гравіметрично [20].

Вихідні речовини, змішані у потрібних співвідношеннях, розчинялись при нагріванні у розведених оцтовій кислоті. Після чого додавався гелеутворювач – двозаміщений цитрат амонію, у мольному співвідношенні Ln: Ba: Cu: (NH₄)₂HCit = 1 + x : 2 - x : 3 : 6. Розчин випарювали на водяній бані до утворення однорідної гелеподібної маси, яку далі зневоднювали і розкладали при

поступовому нагріванні від 300 до 800 °С з швидкістю 100 °С за годину. Поступове нагрівання потрібне, щоб не допустити спалаху шихти, яка містить значну частину органічної маси.

Одержану шихту перетирали і прожарювали на повітрі при 850 °С протягом 72 годин з проміжним перетиранням після 48 годин термічної обробки. Далі речовину знову перетирали і пресували в таблетки масою ~0,5 г, діаметром 10 мм і товщиною 1-2 мм, які знову спікались при 950 °С в атмосфері кисню протягом 5 годин.

Насичення киснем зразків проводилось двома методами. В першому, зразки повільно охолоджувались від 600 °С до 400 °С зі швидкістю 10°С за годину у потоці кисню (політермічний метод). В другому, ізотермічному методі, зразки витримувались в атмосфері чистого кисню при 400 °С протягом 30 годин.

Для дослідження температурних залежностей вмісту кисню та структурних параметрів твердих розчинів Sm123ss проводилось загартування зразків

від температур 350 - 950 °С до температури кипіння рідкого азоту. Таблетка у платиновому човнику вносились в нагріту до потрібної температури трубчасту піч і після 2 годин витримки швидко скидалась в кварцеву чашку з рідким азотом. Для запобігання конденсації парів води на поверхні охолодженої таблетки, чашка з азотом розміщувалась у нагрітому до температури 90 °С ексикаторі, який далі розміщувався у сушильній шафі при тій же температурі. Температура в печі контролювалася за допомогою хромель-алюмель термопари, під'єднаної до регулятора температури (точність регулювання температури ± 5 °С).

Вміст кисню визначався стандартним методом йодометричного титрування з застосуванням аргонної ізоляції. Похибка визначення індексу кисню становила 0,02 на формульну одиницю [21, 22].

Рентгенографічне дослідження зразків Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y проводилось на дифрактометрі ДРОН-3 з використанням CuK_α випромінювання на

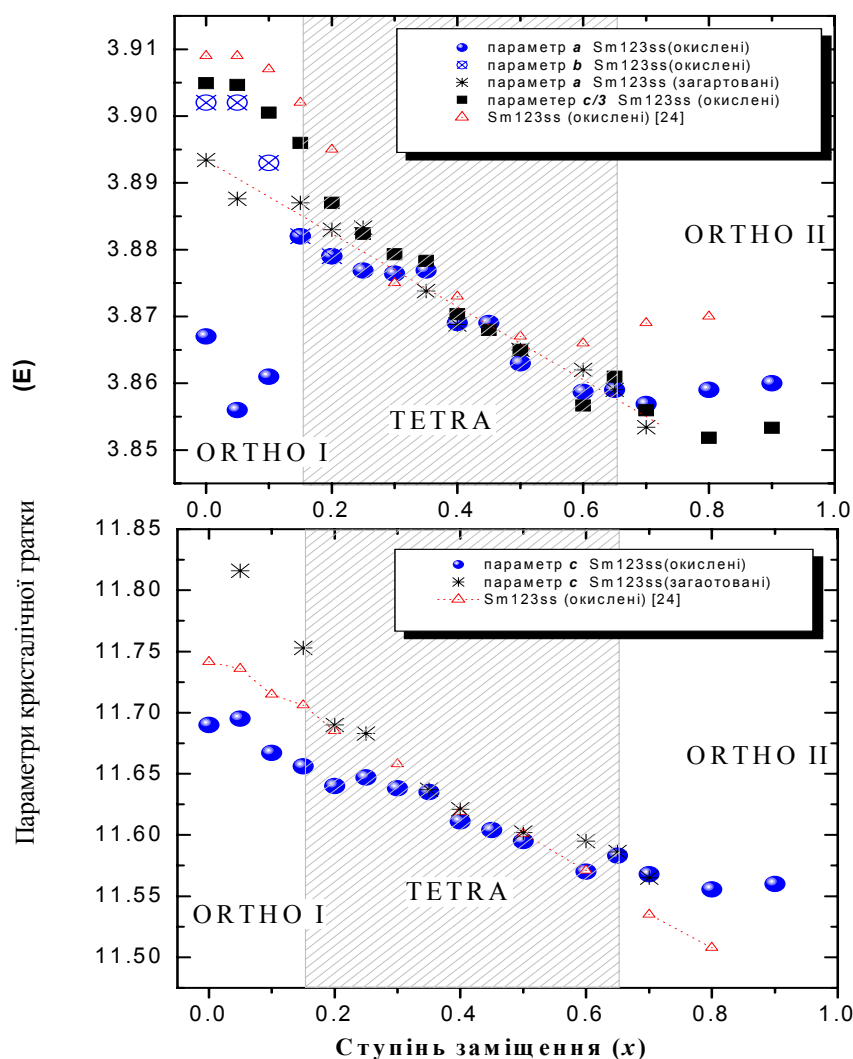


Рис. 1. Залежність параметрів кристалічної ґратки від ступеня заміщення x для твердих розчинів Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y.

таблетках діаметром 10 мм і товщиною 1-2 мм. Для перевірки на гомогенність деяка частина кожної таблетки (до 50%) з однієї сторони видалялась, і рентгенограма реєструвалась від її внутрішньої поверхні. При обчисленні параметрів завжди використовувались однакові набори рефлексів (7 для тетрагональної і 11 для орторомбічної ґратки).

III. Результати

Рентгенофазові дослідження показали, що тверді розчини $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ однофазні в інтервалі складів $0 \leq x \leq 0,7$. В літературі є відомості, що гомогенність в системі $\text{Sm}123\text{ss}$ зберігається до значення $x = 0,75$ [23] та $x = 0,8$ [24] (1000°C та $p(\text{O}_2) = 1$ атм), що приблизно дорівнює результатам, що одержані в цій роботі. При пониженні температури та/чи зменшенні $p(\text{O}_2)$ зменшується і область гомогенності твердих розчинів до $x_{\text{max}} = 0,4$ при 850°C [23].

На рис. 1 зображена залежність параметрів кристалічних ґраток твердих розчинів $\text{Sm}123\text{ss}$ від ступеня заміщення x . Як видно, загалом параметри ґратки, а отже і об'єм елементарної комірки,

зменшуються, що спричинено меншим іонним радіусом Sm^{3+} ($1,272 \text{ \AA}$ [25]) у порівнянні з Ba^{2+} ($1,61 \text{ \AA}$). Цією ж причиною – збільшенням різниці між іонними радіусами барію та РЗЕ, можна пояснити зменшення області гомогенності твердих розчинів $\text{Ln}123\text{ss}$ від Nd [26] до Sm .

Структурний перехід орторомбічної симетрії в тетрагональну ($\text{O} \rightarrow \text{T}$) відбувається при $x = 0,15$. Слід зазначити, що в роботах [6] та [24] для $\text{Nd}123\text{ss}$ і $\text{Sm}123\text{ss}$ знайдено значення $x \sim 0,30$, а для $\text{La}123\text{ss}$ – $x \sim 0,20$ [27].

На рис. 2 наведено залежності параметрів кристалічної ґратки $\text{Sm}123\text{ss}$ від температури. Видно, що параметри a і b для твердих розчинів $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ з $0 \leq x \leq 0,15$ поступово вирівнюються при зростанні температури, що свідчить про $\text{O} \rightarrow \text{T}$ перехід при $t = 600\text{-}700^\circ\text{C}$. Таким чином, зразки з $x \leq 0,15$ можуть існувати у вигляді як орторомбічної, так і тетрагональної фази в залежності від температури. Зразки з $x > 0,15$ мають тетрагональну симетрію, а зразки з $x \geq 0,6$ – орторомбічну, незалежно від температури. Параметр c зростає зі збільшенням температури. Проте, якщо для твердих розчинів зі значеннями $0 \leq x \leq 0,1$ це зростання

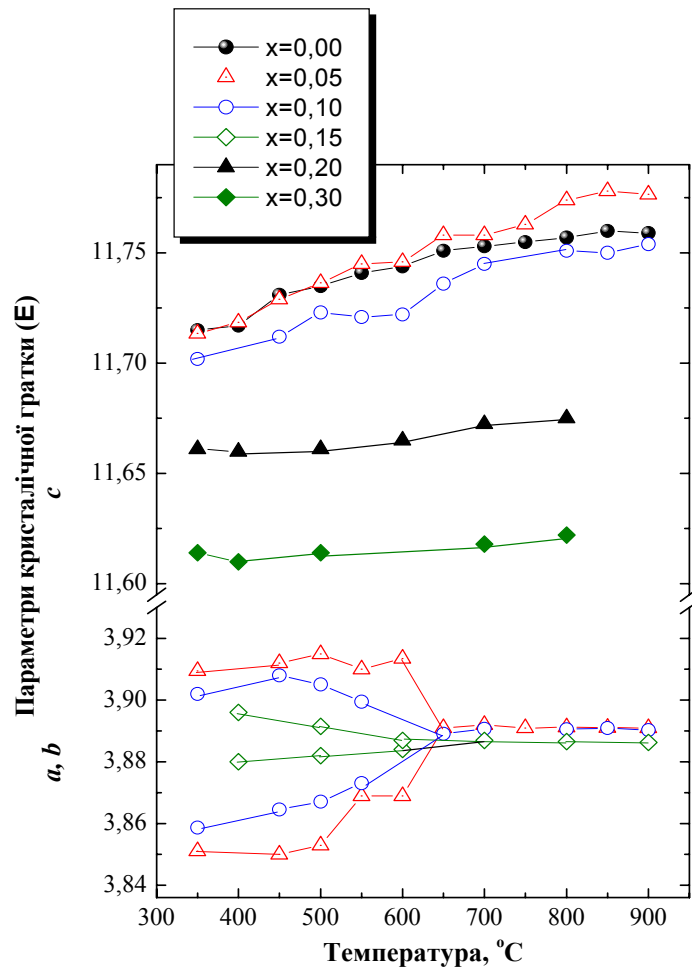


Рис. 2. Залежність параметрів кристалічної ґратки від температури для твердих розчинів $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ з орторомбічною ($x \leq 0,15$) і тетрагональною ($x=0,2; 0,3$) симетрією.

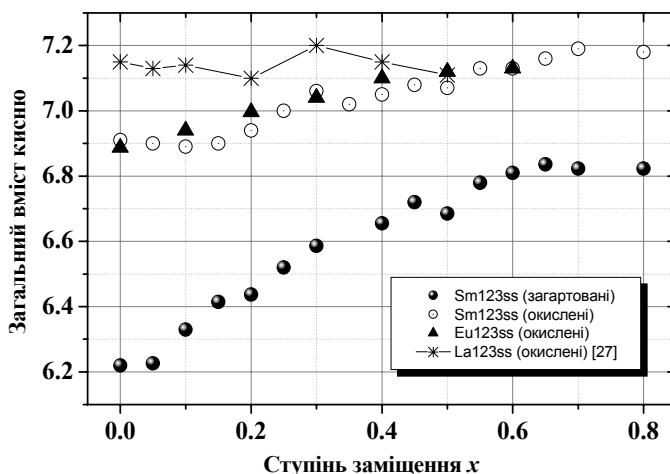


Рис. 3. Загальний вміст кисню у твердих розчинів Sm123ss та Eu123ss як функція їх складу.

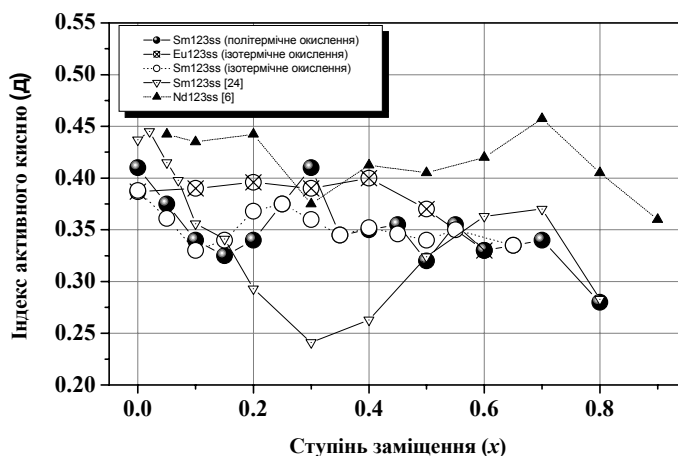


Рис. 4. Індекс активного кисню (δ) у твердих розчинах Sm123ss як функція вмісту РЗЕ.

досить суттєве, то для зразків з $x = 0,2$ і $0,3$ параметр c майже не реагує на підвищення температури.

Резистивні характеристики твердих розчинів $\text{SmBa}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ були досліджені у інтервалі температур 300-77 К з використанням стандартної чотирьохзондової методики. Надпровідні властивості твердих розчинів при температурах, вищих температури кипіння рідкого азоту, зберігаються в області складів $0 \leq x \leq 0,10$. Критична температура становить 95, 94 та 84 К для складів з $x = 0, 0,05$ та $0,1$ відповідно. Зразки зі ступенем заміщення $x > 0,1$ при температурах вищих температури кипіння рідкого азоту в надпровідний стан не переходять. За літературними даними тверді розчини $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ зберігають надпровідні властивості до $x = 0,3$ [28] і навіть $x = 0,5$ ($T_c \sim 20$ К після обробки зразків при високому парціальному тиску кисню) [8].

На рис. 3 зображено графік залежності загального вмісту кисню у від ступеня заміщення x для двох серій твердих розчинів $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$, окислених в політермічних і ізотермічних умовах.

Індекс у збільшується з ростом ступеня заміщення x , проте ця залежність не є лінійною, як можна було б очікувати враховуючи гетеровалентний характер Ва/Sm-заміщення. Загальний індекс кисню у в твердих розчинах $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ можна розглядати як такий, що складається з оксидного $(6,5 + x/2)$ і мобільного (δ), наявність якого еквівалентна присутності міді зі ступенем окислення +3. $x/2$ – додатковий кисень, що компенсує надлишковий позитивний заряд, який з'являється в структурі при гетеровалентному заміщенні Ba^{2+} на Sm^{3+} .

Вивчення залежності вмісту мобільного кисню від складу твердих розчинів є більш інформативним, тому що дозволяє дослідити вплив заміщення барію лантаноїдом на середню валентність міді (СВМ). Саме величина СВМ багато в чому визначає надпровідні і структурні характеристики сполук типу $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ [28]. Залежності вмісту мобільного (δ) кисню від ступеня заміщення x для твердих розчинів $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$, окислених в політермічних і ізотермічних умовах, наведено на рис. 4 разом із

результатами, одержаними іншими авторами для аналогічних твердих розчинів із $Ln = Sm$ [24] та Nd [6].

Вміст мобільного кисню, а значить і (СВМ) загалом зменшуються з ростом ступеня заміщення x для $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$, окислених в політермічних умовах. З рис. 4 видно, що спочатку ($0 \leq x \leq 0,15$) збільшення вмісту самарію призводить до зменшення вмісту мобільного кисню. При зростанні x від 0 до 0,15 вміст мобільного кисню зменшується від 0,41 до 0,33 на формульну одиницю. В точці $x = 0,15$ δ досягає мінімуму, при подальшому ж зростанні концентрації самарію вміст мобільного кисню проходить через максимум при $x = 0,3$ ($\delta = 0,41$). В проміжку $0,4 < x < 0,7$ СВМ залишається майже незмінною, а при $x > 0,7$ різко зменшується. Графік залежності вмісту мобільного кисню δ для твердих

розчинів $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$, окислених в ізотермічних умовах, загалом мало відрізняється від графіку для зразків, оброблених киснем в політермічних умовах. Проте максимум $\delta(x)$ зсувається до значення $x = 0,25$, а мінімум – до $x = 0,1$. В межах $0,3 \leq x \leq 0,65$ вміст мобільного кисню величина майже стала.

На рис. 5 наведено також графіки залежності СВМ від ступеня заміщення x для твердих розчинів $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$, загартованих від $950^\circ C$ до температури рідкого азоту. Спочатку СВМ загартованих зразків зростає від 1,78 для $x = 0$ до 1,99 для $x = 0,3$ і при $x > 0,3$ залишається майже рівною двом до $x = 0,7$.

На рис. 6 зображено залежності загального індексу кисню y , а на рис. 7 – залежності СВМ від температури для твердих розчинів $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ з $x = 0; 0,1; 0,3$ та $0,65$. Вихідні зразки $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$,

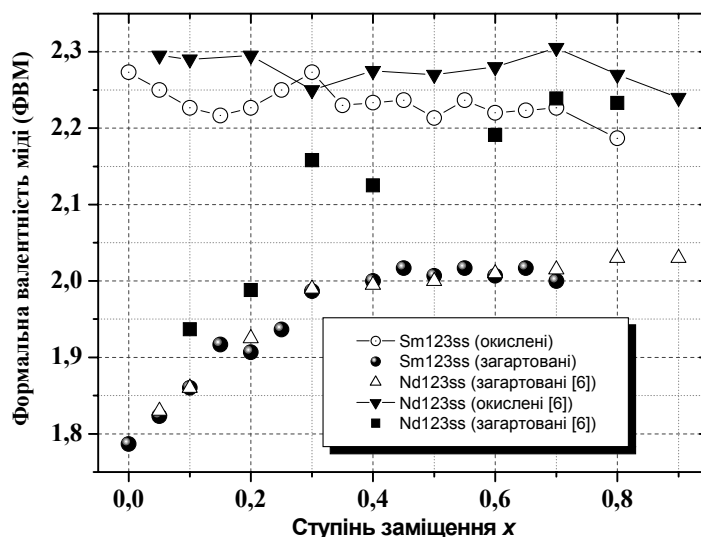


Рис. 5. Залежність середньої валентності міді у твердих розчинах Sm_{123ss} від ступеня заміщення x .

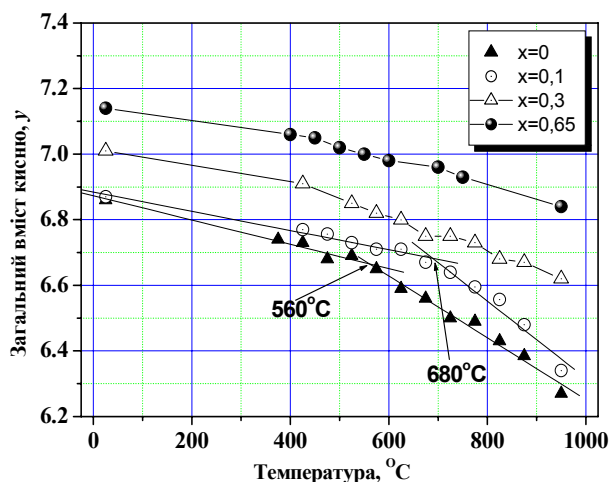


Рис. 6. Загальний вміст кисню у твердих розчинів $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ як функція температури.

мають майже однакову СВМ: 2,24 для $x = 0$ і $x = 0,3$ та 2,22 для $x = 0,1$. При збільшенні температури до $575\text{ }^\circ\text{C}$ СВМ у цих зразках також суттєво не

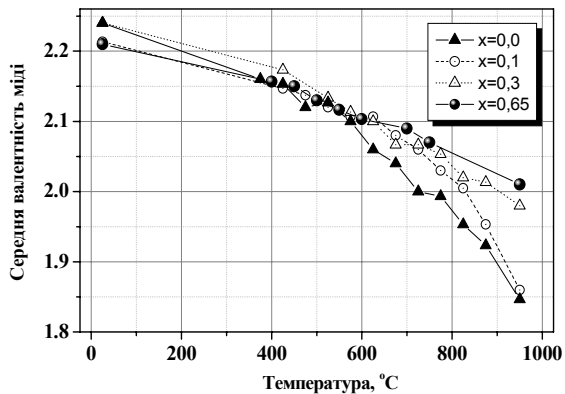


Рис. 7. Середня валентність міді для загартованих зразків твердих розчинів $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ як функція температури.

змінюється, а при $600\text{ }^\circ\text{C}$ вміст мобільного кисню (рис. 6) в зразку з $x = 0$ починає різко знижуватись, і в проміжку $725\text{--}775\text{ }^\circ\text{C}$ СВМ стає меншою 2 (рис. 7). При $950\text{ }^\circ\text{C}$ загальний індекс кисню дорівнює 6,18 для $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, і СВМ – 1,85, що свідчить про появу атомів міді зі ступенем окиснення +1 при температурах вищих $700\text{ }^\circ\text{C}$. В зразку з $x = 0,1$ СВМ стає меншою 2 лише при температурах вищих $800\text{ }^\circ\text{C}$. В твердих розчинах з $x = 0,3$ і $0,65$ навіть при $950\text{ }^\circ\text{C}$ мідь зберігає ступінь окиснення +2.

IV. Обговорення результатів

Проведені дослідження виявили складний характер залежності кисневої нестехіометрії від ступеня заміщення x у твердих розчинах $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$. Так, на кривій $\delta(x)$ (рис. 4) для зразків $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$, окиснених в політермічних умовах, спостерігається мінімум δ при $x = 0,15$, причому $\delta(x) = x/2$. Можна припустити, що кисень, внесений в ґратку при Sm/Ba -заміщенні еквівалентно заміщує мобільний кисень в площині $\text{Cu}(1)$ при зростанні ступеня заміщення в інтервалі складів $0 \leq x \leq 0,15$. Мінімум вмісту мобільного кисню і СВМ на кривих з рис. 4 при $x = 0,15$, згідно РФА, відповідає переходу орторомбічної симетрії в тетрагональну ($\text{O} \rightarrow \text{T}$). Насичені киснем зразки $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ при $x \leq 0,15$ мають орторомбічну симетрію, тобто атоми кисню, потрапляючи у ґратку, займають переважно позиції $\text{O}(1)$ $(0, \frac{1}{2}, 0)$ в площині $\text{Cu}(1)$. При подальшому зростанні ступеня заміщення ($x \geq 0,2$) $\text{O} \rightarrow \text{T}$ перехід відбувається внаслідок заповнення вакансій в позиціях $\text{O}(5)$ $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ та перерозподілу кисневих вакансій між позиціями $\text{O}(1)$ і $\text{O}(5)$. Зростаючий вміст мобільного кисню від 0,33 до 0,41 на формульну одиницю при збільшенні x від 0,15 до 0,3 буде призводити до одночасного заповнення вакантних позицій як $\text{O}(1)$ так і $\text{O}(5)$. При подальшому зростанні ступеня заміщення до $x = 0,7$

величина δ залишається майже незмінною, далі різко зменшуючись від 0,34 для $x = 0,7$ до 0,28 для $x = 0,8$, що вже може бути наслідком гетерогенізації твердих розчинів. Деяко інший вигляд має наведений на рис. 5 графік залежності СВМ від x для $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$, одержаний авторами [24]. На кривій є мінімум при $x = 0,3$, що за даними авторів, як і в даній роботі, відповідає $\text{O} \rightarrow \text{T}$ переходу. Проте зменшення вмісту мобільного кисню в цьому випадку перевищує $x/2$, а при $x = 0,7$ залежність СВМ від x знову досягає максимуму – для тетрагональної фази спостерігається зростання δ . Відмінності одержаних результатів можуть бути зумовлені різними методами одержання і окислення зразків – автори використовували звичайний керамічний метод і швидке охолодження в атмосфері кисню ($100\text{ }^\circ\text{C}$ за годину) після високотемпературної термічної обробки.

Одержана нами для $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ залежність вмісту мобільного кисню і СВМ від ступеня заміщення x , як і залежність одержана авторами [24], суттєво відрізняється від аналогічних залежностей для твердих розчинів з іншими рідкоземельними елементами. На рис. 3 наведена залежність загального вмісту кисню y від складу x для одержаних нами в цій роботі твердих розчинів $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,7$). Киснева стехіометрія в інтервалі $0 \leq x < 0,5$, який відповідає області гомогенності твердих розчинів, майже не залежить від значення ступеня заміщення x . Слід зазначити, що зразки $\text{Eu}123\text{ss}$ були окиснені в ізотермічних умовах при $400\text{ }^\circ\text{C}$. Відмінний від $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ характер залежності СВМ від x мають і інші подібні системи, наприклад, $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ [6,8,28] (див. рис. 4) або $\text{YLa}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ [29], в яких СВМ є майже незмінною в усій області гомогенності. Однак автори [6] також вказують на мінімум залежності СВМ від x для $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ при $x = 0,3$, що як і у випадку $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ [24] відповідає точці переходу орторомбічної симетрії в тетрагональну. Хоча в даному випадку зменшення вмісту мобільного кисню в проміжку $0 < x < 0,3$ не перевищує похибку експерименту – 0,02 атоми на формульну одиницю.

При встановленні залежності СВМ від ступеня заміщення x нами було враховано, що на вміст мобільного кисню надзвичайно сильно впливають умови синтезу, фазова чистота зразків та якість вихідних реагентів. Тому в літературі (див. рис. 4) зустрічаються досить суперечливі дані щодо залежності СВМ від ступеня заміщення для різних твердих розчинів типу $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$. Більшість авторів вважає, що СВМ цих сполук, зокрема $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ [6], $\text{YLa}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ [29] і $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ [30] майже постійна у межах області гомогенності твердих розчинів. Проте, як вже було зазначено вище, детальне вивчення кисневої нестехіометрії в $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ [6] виявило особливості залежності СВМ від x , що пов'язані із структурними переходами в цих твердих розчинах. Проте нестехіометрія кисню суттєво не відрізняється для зразків з близькими значеннями x , і характер

залежності вмісту мобільного кисню від ступеня заміщення може бути спотворений багатьма факторами: різними значеннями коефіцієнту дифузії кисню або утворенням невеликої кількості домішкових фаз, що не фіксується РФА.

Для перевірки гіпотези про еквівалентне заміщення мобільного кисню (δ) додатковим ($x/2$) ми дослідили залежність СВМ від x для зразків $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$, які були окислені в ізотермічних умовах (36 годин витримки при 400 °С). Як видно з рис. 3, СВМ цих зразків дещо нижча ніж у сполук, окислених в політермічних умовах, хоча в цілому зміна умов окислення практично не вплинула на характер залежності вмісту мобільного кисню (δ) від ступеня заміщення x . На кривій $\delta(x)$ для цих зразків (рис. 3) при $x = 0,25$ спостерігається максимум, проте не такий виразний, як на графіку залежності $\delta(x)$ для зразків $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$, окислених в політермічних умовах, при $x = 0,3$. Мінімум на цій кривій при $x = 0,1$ також відповідає $\text{O} \rightarrow \text{T}$ переходу. При зростанні x від 0 до 0,1 значення δ зменшилось від 0,39 до 0,33. Це зменшення вмісту мобільного кисню близьке до значення $x/2$, що також відтворює результат для першої серії твердих розчинів $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$, окислених в політермічних умовах.

Фазова індивідуальність твердих розчинів $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ з різними типами симетрії проявляється також в характері зміни вмісту кисню і СВМ зі зміною температури. При нагріванні зразки $\text{Sm}123\text{ss}$ втрачають мобільний кисень. З рис. 6 видно, що зразки $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ з меншими значеннями x втрачають його значно більше, особливо при високих температурах, так в твердих розчинах $\text{Sm}123\text{ss}$ з $x = 0$ і $x = 0,1$ мідь зі ступенем окислення +1 з'являється при температурах вищих 700 і 800 °С, відповідно, (рис. 7), тоді як в зразках з $x = 0,3$ і $x = 0,65$ СВМ не падає нижче двох навіть при 950 °С. Як видно з рис. 6, СВМ твердих розчинів $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$, загартованих від 950 °С, при $x > 0,3$ практично не залежить від ступеня заміщення x і близька до двох, а при $x < 0,3$ СВМ цих зразків зростає від 1,8 для $x = 0$ до 2 для $x = 0,3$. Отже залежність $y(x)$ можна розділити на дві області: в першій ($0 \leq x \leq 0,3$) вміст кисню y зростає як за рахунок збільшення СВМ, так і за рахунок заміщення Ва на Sm; а в другій ($0,3 < x \leq 0,7$) y зростає лише внаслідок заміщення, тоді як СВМ залишається сталою. Таким чином, можна зробити висновок, що введення додаткових атомів РЗЕ в позиції барію стабілізує кисневу гратку.

Схожі результати для загартованих від 950 °С зразків $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ одержано також авторами [6]. Знайдено, що збільшення ступеня заміщення ($x > 0,3$) в $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ призводить до розупорядкування атомів кисню і утворення нової тетрагональної структури ("336"), відмінної від звичайної

орторомбічної "123"-фази ($0 < x < 0,3$). Тобто зміна характеру залежності СВМ від ступеня заміщення при $x = 0,3$ відповідає переходу між "123" і "336" структурами в $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ (рис. 5). Для $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$, як і для $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$, можна виділити три області складів (x), що відрізняються структурними характеристиками: дві орторомбічні фази: орто-I ($0 \leq x < 0,2$) і орто-II ($x > 0,6$) та тетрагональна фаза ($0,2 \leq x < 0,6$). З рис. 1 видно, що параметри $a(x)$, $b(x)$ і $c(x)$ в області $0 \leq x < 0,2$ (орто-I фаза) для окислених і загартованих від 950 °С зразків суттєво відрізняються. Тобто видалення кисню при нагріванні з площини Cu(1) супроводжується зміною параметрів комірки $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$, а при температурах ~ 650 °С відбувається перехід орторомбічної симетрії в тетрагональну (рис. 2). В тетрагональній та орто-II фазі параметри ґратки a , b і c практично однакові для окислених і загартованих твердих розчинів і монотонно зменшуються з ростом x , за винятком області $x \geq 0,7$, де a зростає з x . Друга орторомбічна фаза (орто-II) пов'язана з упорядкуванням іонів Ln^{3+} і Ba^{2+} в площині ab при $x > 0,6$ на відміну від першої (орто-I), яка пов'язана з упорядкуванням атомів кисню, тому структурні характеристики – параметри ґратки і симетрія для цих зразків (орто-II) практично не залежать від вмісту кисню y і СВМ. Для зразків $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ з $x \geq 0,2$ видалення кисню практично не впливає на параметри a і c у порівнянні із зразками з $x \leq 0,1$ (рис. 2), що підтверджує підвищення стабільності кисневої ґратки при зростанні ступеня заміщення x . Збільшення присутності лантаноду в позиції барію може призводити до утворення п'яти- або навіть шести-координованих атомів міді в площині Cu(1). Схоже, що такі поліедри більш індуферентні до нагрівання, ніж чотирьох-координовані атоми міді у випадку зразків з $x \leq 0,1$ (орто-I фаза) [31].

V. Висновки

В роботі досліджено вплив температури і гетеровалентного заміщення на кисневу стехіометрію і структуру твердих розчинів $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$, одержаних золь-гель методом; досліджено відмінності залежності кисневої стехіометрії від ступеня заміщення x для $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ від інших подібних твердих розчинів $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ і $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$; встановлено, що киснева ґратка твердих розчинів $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ стає більш стабільною до нагрівання при збільшенні присутності самарію в позиції барію.

- [1] F. Tao, G.C. Che, G.D. Liu, Z.X. Zhao, F. Wu, H. Chen, S.L. Jia, C. Dong. Preparation of the single phase $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ superconductor with $T_c(0) = 97$ K and suppression of the substitution of La for Ba // *Journal of Alloys and Compounds*, **290**, pp. 298 – 303 (1999).

- [2] H. Wu, M.J. Kramer, K.W. Dennis, R.W. MacCallum. Effect of oxygen partial pressure on the lower solubility limit of $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_7$ // *Physica*, **C 290**, pp. 252-264 (1997).
- [3] S. Banzal, G. Osabe, N. Sakai, M. Otsuka, M. Murakami. Phase relations in the Nd-Ba-Cu-O system in reduced oxygen atmospheres // *Supercond. Sci. Technol.*, **13**, pp. 633-636 (2000).
- [4] M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi, S.I. Yoo. Melt-processed light rare earth element-Ba-Cu-O // *Supercond. Sci. Technol.*, **9**, pp. 1015-1032 (1996).
- [5] G.S. Grader, P. Yossefov, G.M. Reisner, G.E. Shter Synthesys of Nd123 superconducting powder via oxalate coprecipitation // *Physica*, **C 290**, pp. 70-88 (1997).
- [6] E. Goodilin, M. Limonov, A. Ponfilov, N. Khasanova, A. Oka, S. Tajima, Y. Shiohara. Oxygen nonstoichiometry and phase transitions of the neodymium-rich $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ solid solution // *Physica*, **C 300**, pp. 250-269 (1998).
- [7] K. Takite, H. Akinaga, H. Katon et al. Relation between superconducting T_c and hole concentration: Hall effect measurement and chemical analysis in charge-doped and oxygen doped system $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *J. Appl. Phys.*, **27(9)**, pp. 1676-1678 (1988).
- [8] K. Takita, H. Akinaga, T. Ohshima, T. Oshima, Y. Takeda, M. Takano. Charge transfer and superconductivity in $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ prepared in high pressure oxygen. // *Physica*, **C 191**, pp. 509-514 (1992).
- [9] M. Murakami, S.I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai. Flux pinning in melt processed $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ and $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ superconductors // *J. Appl. Phys.*, **33**, pp. 715-717 (1994).
- [10] S.I. Yoo, N. Sakai, H. Takaichi, T. Higuchi, M. Murakami. Melt processing for obtaining $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ superconductor with high T_c and large J_c // *Applied Physic Letters*, **65**, pp. 633-635 (1994).
- [11] S. Shibata, A. Yamamoto, Y. Feng, A.K. Pradhan, T. Machi, N. Koshizuka. Nd/Ba substitution and oxygen deficiency effects on the pinning properties of $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals // *Physica*, **C 357-360**, pp. 523-726 (2001).
- [12] M. Yoshizumi, Y. Nakamura, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Ikuhara, T. Sakura. Phase separation of $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ during annealing processing // *Physica*, **C 357-360**, pp. 354-358 (2001).
- [13] Yu.D. Tretyakov, E.A. Goodilin. Chemical principles of preparation of metal-oxide superconductors // *Russian Chemical Reviews*, **69(1)**, pp. 1-34 (2000).
- [14] H. Suematsu, M. Kawano, T. Onda, T. Akao, M. Hayakawa, H. Ogiwara, M. Karppinen, H. Yamauchi. Peak effect in critical current density induced by oxygen non-stoichiometry in cation-stoichiometric $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor // *Physica*, **C 324**, pp. 161-171 (1999).
- [15] A.K. Pradhan, Y. Feng, S. Shibata, K. Nakao, N. Koshizuka. Role of oxygen on the flux pinning and vortex phase transitions in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Physica*, **C 357-360**, pp. 457-460 (2001).
- [16] H. Kupfer, Th. Wolf, C. Lessiny, A.A. Zhukov, X. Lançon, R. Meier-Hirmer, W. Schauer, H. Wühl. Peak effect and its evolution from oxygen deficiency in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals // *Phys. Rev. B.*, **58(5)**, pp. 2886-2894 (1998).
- [17] M. Kakihana. "Sol-Gel" Preparation of High-Temperature Superconducting Oxides // *J. of Sol-Gel. Science and Technology*, **6**, pp. 7-55 (1996).
- [18] В.А. Дрозд, І.Л. Багінский, С.А. Неділько, В.С. Мельніков. Золь-гель синтез і структурні особливості твёрдих розтворів $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ і $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ // *Надіслано до журн. неорг. хім.*
- [19] І.М. Кольтоф. *Объёмный анализ*, III – Госхимиздат, М., с. 244 (1961)
- [20] А.К. Бабко, І.В. Пилипенко. *Количественный анализ*. – Высшая школа, М., с. 495 (1968).
- [21] Н.Ф. Захарчук, Т.П. Федина, Н.С. Борисова. Определение кислорода в ВТСП материалах методом йодометрии. Новые возможности и перспективы метода // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **4(7)**, сс. 1391-1399 (1991).
- [22] M. Karppinen, A. Fukuoka, L. Niinisto, Yamauchi. Determination of oxygen content and metal valences in oxide superconductors by chemical methods // *Supercond. Sci. Technol.*, **9**, pp. 121-135 (1996).
- [23] D.I. Grigorashv, E.A. Trofimenko, N.N. Oleynikov, Y.D. Tretyakov. Homogeneity range of $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ solid solutions // *Applied superconductivity 1997. Institute of physics conference series*, **158(1-2)**, pp. 929-932 (1997).
- [24] M. Sano, Y. Hayakawa and M. Kunagawa. The Effect of the substitution of Sm for Ba on the superconductor $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ // *Supercond. Sci. Technol.*, **9**, pp. 478-482 (1996).
- [25] R.D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and halohalides // *Acta Crystallogr. V.*, **A32**, p. 751 (1976).
- [26] E.A. Goodilin, N.N. Oleynikov, E.V. Antipov, R.V. Shapanchenko, G.Yu. Popov, V.G. Balakirev, Yu.D. Tretyakov. On the stability region and structure of the $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ solid solution // *Physica*, **C 272**, pp. 65-78 (1996).
- [27] T. Wada, N. Suzuki, S. Uchida, S. Tanaka. Preparation and properties of superconducting $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) ceramics sintered in N_2 atmosphere // *Phys. Rev. B.*, **13(13)**, pp. 9126-9138 (1989).

- [28] M.J. Kramer, S.I. Yoo, R.W. McCallum. Hole filling charge transfer and superconductivity in $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Physica, C* **219**, pp. 145-155 (1994).
- [29] Н.П. Баранская, В.С. Грунин, И.Б. Патрина, М.В. Разумеенко. Содержание кислорода в системе Y-Ba-La-Cu-O в зависимости от состава и условий обработки // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **3**(12), сс. 2815-2818 (1990).
- [30] Ma-Shine Wu and Tsang-Tse Fang. Effect of Processing on the Structure, Oxygen Content, and Superconductivity of $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ // *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, pp. 1644-1654 (1998).
- [31] V.S. Mel'nikov, S.A. Nedilko, V.A. Drozd, S.V. Bykov. Composition and temperature dependencies of the crystal lattice parameters for the $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0 \div 0,5$) phase // *Rare Earth '98. The International Rare Earth Conference*, Fremante, Western Australia, 25-30 October 1998.

V.O. Drozd, I.L. Baginskiy, S.A. Nedilko, V.S. Melnikov*

Speciality of structure and oxygen non-stehiometry of solid solution $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$

Taras Shevchenko Kyiv University,

01032, Kyiv, 64, Volodymyrska Str., (044) 221-02-06, nedilko@nsa.chem.univ.kiev.ua

* *Institute of Geo-chemical mineralogy and ore-formation of NAS Ukraine*

Kyiv-142, 345, Palladina Str., (044) 444-05-70

The series of solid solutions $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{Ln}=\text{Sm, Eu}$; $x=0 \div 0,7$) has been obtained by sol-gel method. Lattice parameters and oxygen content as a functions of composition (x) and temperature have been studied by X-ray diffraction analysis and iodometric titration, respectively. The character of oxygen content dependence on substitution ratio x was found to be non-monotone for $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ solid solutions within $0 < x < 0,3$. Investigation of lattice parameters and oxygen content dependence on temperature has shown the increase of oxygen sublattice thermal stability increases with x growth.