

УДК 537.321.62

А. В. Боровцов, м. н. сотр.; Л. А. Балкиров, профессор; Т. А. Бутыко, доцент; Ю. Л. Костюшко, м. н. сотр.

КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СОЕДИНЕНИЙ $ABa_2Cu_3O_{7-x}$ ($A=Y, Eu, Ho, Dy$)

Oxygen nonstoichiometry in superconducting compounds $ABa_2Cu_3O_{7-x}$ ($A=Y, Eu, Ho, Dy$) was studied using thermogravimetric and oxygen-reduction titration methods. Parameters of lattice a, b, c of these compounds for different temperatures were found.

Открытие сверхпроводящих свойств нестехиометричных по кислороду сложных оксидов типа La-Ba-Cu-O резко подняло интерес к этому классу материалов и инициировало их всестороннее исследование. Нестехиометрия этих соединений обусловлена возможностью перехода атомов меди из одного зарядового состояния в другое.

Номинальный состав $YBa_2Cu_3O_7$ предполагает, что треть атомов меди должны иметь степень окисления +3. Однако в ряде физических работ с использованием рентгеноэлектронной спектроскопии [1] и моле-спектроскопии [2] утверждается, что при различных температурах в соединении $YBa_2Cu_3O_7$ не наблюдается присутствие Cu^{3+} , а обнаружены лишь Cu^{2+} и Cu^+ . Значительная часть химических работ более категорична в отношении существования Cu^{3+} . Такое заключение, как правило, основано на изучении окислительно-восстановительных реакций [3-7].

Характерной особенностью оксидных сверхпроводников является наличие у них перехода ромбическая-тетрагональная фаза. По литературным данным, температура этого перехода лежит в интервале 900-1020 К [8-10] и зависит от отклонения от стехиометрии по кислороду, т. е. от условий получения и режима термообработки в газовых средах с различным парциальным давлением кислорода. Сверхпроводимостью обладает фаза ромбической структуры. Поэтому определение температуры этого фазового перехода имеет важное значение при изучении сверхпроводников типа 1-2-3.

В настоящей работе проведено исследование зависимости содержания кислорода и параметров элементарной ячейки

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$, $NdBa_2Cu_3O_{7-x}$, $DyBa_2Cu_3O_{7-x}$, $EuBa_2Cu_3O_{7-x}$ от температуры закалки.

Исследования проводились на образцах, полученных по керамической технологии. Температура первичного отжига 1123 К, время 48 ч, количество промежуточных помолов - 2. Образцы спекались при 1223 К в течение 4 ч. Затем проводился окислительный отжиг в токе кислорода при 713 К в течение 4 ч. Охлаждение проводилось вместе с печью.

Содержание кислорода в исходных образцах проводилось методом иодометрического титрования по методике [11].

Результаты определения содержания кислорода приведены в табл. 1.

Табл. 1. Содержание кислорода (в атомах на формульную единицу) в ВТСП-образцах

Состав	Содержание Cu^{3+}	Содержание Cu^{2+}	Содержание кислорода
$YBaCuO$	0,44	2,56	6,72
$EuBaCuO$	0,41	2,59	6,71
$NdBaCuO$	0,38	2,62	6,70
$DyBaCuO$	0,38	2,62	6,70

Термогравиметрическое исследование этих образцов проводилось на воздухе до температуры 1273 К на аппарате OD-102. Скорость нагревания составляла 7,5 град/мин. На основании зависимости массы образцов от температуры определено содержание кислорода в образцах при различных температурах. Данные вычислений приведены в табл. 2.

Табл. 2. Содержание кислорода в образцах при различных температурах

Образец	Т, К			
	703	773	873	973
$YBaCuO$	6,63	6,51	6,31	6,13
$EuBaCuO$	6,64	6,62	6,44	6,25
$DyBaCuO$	6,66	6,47	6,25	6,00
$NdBaCuO$	6,71	6,67	6,52	6,33

При одинаковых температурах наибольший кислородный индекс имеет соединение $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и наименьший - $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Косвенно по содержанию кислорода можно судить о прочности связи Cu-O. Следовательно, наибольшая она в соединении европия, а наименьшая - в соединении диспрозия.

По данным рентгенографического анализа, проведённого на аппарате ДРОН-3М на Cu K_α -излучении, рассчитаны параметры элементарной ячейки исследованных образцов (табл. 3).

Табл. 3. Параметры элементарной ячейки образцов

Состав	a, нм	b, нм	c, нм	V, нм ³
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,72}$	0,3851	0,3890	1,1690	17,5120
$\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,70}$	0,3840	0,3870	1,1650	17,2940
$\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,71}$	0,3832	0,3883	1,1710	17,4370
$\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,70}$	0,3883	0,3884	1,1690	17,4000

Для определения температуры перехода ромбической фазы в тетрагональную определены параметры элементарной ячейки образцов, прошедших окислительный отжиг в течение 4 часов при различных температурах и закалённых на воздухе. Однако в наших экспериментах рентгенофазовый анализ не позволил зафиксировать

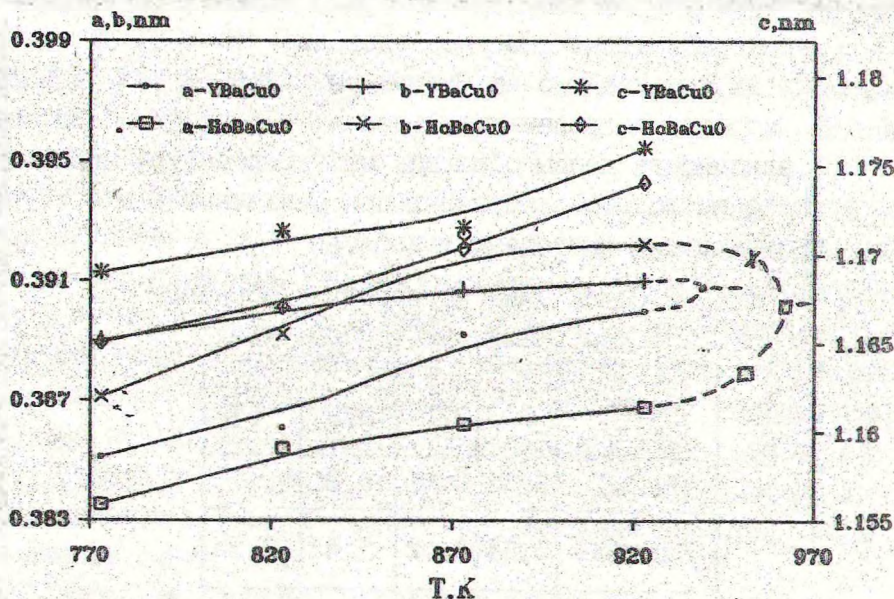
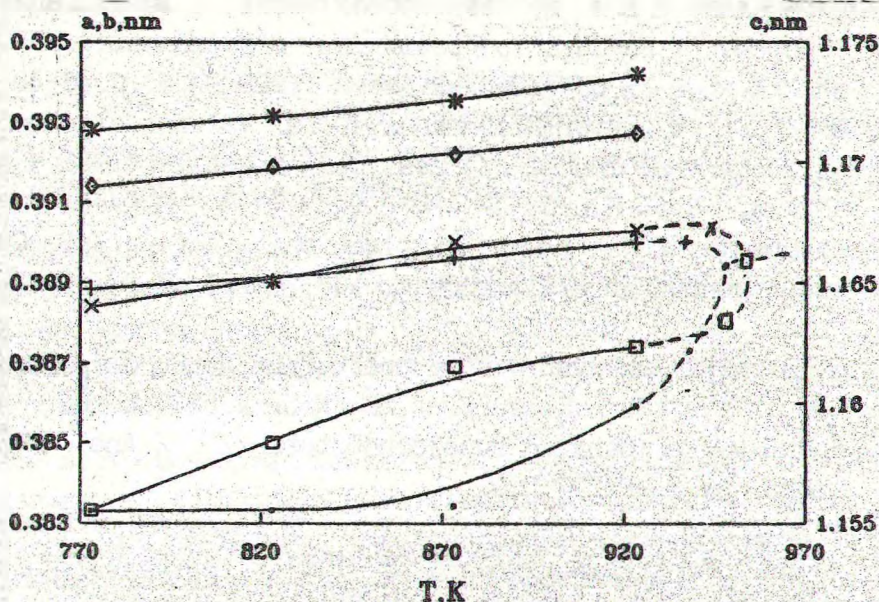


Рис. 1. Зависимость параметров элементарной ячейки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ от температуры закалки.



— a-EuBaCuO + b-EuBaCuO □ c-EuBaCuO
 — a-DyBaCuO × b-DyBaCuO ◻ c-DyBaCuO

Рис. 2. Зависимость параметров элементарной ячейки $DyBa_2Cu_3O_{7-x}$ и $EuBa_2Cu_3O_{7-x}$ от температуры закалки.

сировать по системе рентгеновских рефлексов 006, 020 и 200 относящихся к ромбической фазе и рефлексов 006 и 200 тетрагональной фазы температуру перехода ромбической фазы в тетрагональную. Для определения температуры этого перехода были построены графики изменения параметров элементарной ячейки ромбической фазы от температуры закалки (рис. 1, 2).

В районе температуры фазового перехода параметр а увеличивается, а параметр b-уменьшается. Экстраполяция полученной зависимости с некоторыми литературными данными позволила определить температуру, при которой параметр а равен параметру b, т.е. определить температуру фазового перехода.

Для соединений $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, $EuBa_2Cu_3O_{7-x}$, $DyBa_2Cu_3O_{7-x}$ и $HoBa_2Cu_3O_{7-x}$ они соответственно равны 940, 950, 960 и 955 K; что согласуется с литературными данными [8-10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Sarma D. D., Rao C. N. R. Photoemission study of Y-Ba-Cu-O. //Phys. Rev. B. -1987. -V.36. -N 4. -P. 2371-2373.

2. Мошалоков В. В. и др. Сверхпроводимость и локализация в системе Y-Ba-Cu-O с различным содержанием кислорода. //Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. -1988. -N 5. -С. 46-48.
3. Schafer W., Maier-Rosenrauz J. e. a. Valence electronic structure of YBaCuO. //J. Less-Common Metals. -1988. -V. 138. - N 1. -P. L25-L27.
4. Appelman E. H. e. a. Characterization of Y-Ba-Cu-O superconductor. //Inorg. Chem. -1987. -V. 26. -N 20. -P. 3237-3240.
5. Saito E. e. a. Crystal structure of Ba-Ho-Cu-O. //Jap. J. Appl. Phys. -Part 2. -1987. -V. 26. -N 5. -P. L838-L840.
6. Oku M. e. a. Ceramic superconductors. //Fr. Z. Anal. Chem. -1988. -V. 3. -P. 237-239.
7. Kusaba K. e. a. Crystal structure of tetragonal Y-Ba-Cu-O. //Jpn. J. Appl. Phys. -1987. -V. 26. -Part 2. -, N 5. -L1731-L1734.
8. Kakayama-Muromachi E. e. a. Thermogravimetric and high temperature x-ray studies on the orthorhombic-to-tetragonal transition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. //Jap. J. Appl. Phys. -1987. -V. 26. -Part 2. -N5. -P. L234-L237.
9. Iwata T. e. a. Study of the crystal high temperature superconductor $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. //J. Cryst. Growth. -1987. -V. 85. -N 4. -P. 234-236.
10. Блиновсков Я. Н. Леонидов Л. И. Термические свойства соединений RBa Cu O. //Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости. - Ч. 1. - Свердловск. - 1987.
11. Гражулене С. С., Карпов Ю. А. Аналитический контроль материалов ВТСП //Ж. Всес. Хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. - 1989. - Т. 34. -N 4. -С. 537-543.