

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 54-165+536.31+536.413.2+537.31

А. И. КЛЫНДЮК, Г. С. ПЕТРОВ, А. И. АКИМОВ,
С. В. ДАЛИЦОВИЧ**, А. А. САВИЦКИЙ***

**ТЕПЛОЕМКОСТЬ, ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ КУПРАТОВ $Nd_{1-x}Tm_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$**

*Белорусский государственный технологический университет
*Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси
**Белорусский государственный университет*

(Поступила в редакцию 11.10.2005)

Сверхпроводящие ($T_C \approx 90$ К) купраты $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($R = Y, P3Э$) в последние годы находят широкое применение в микроэлектронике, медицине и для создания эффективных систем накопления и передачи энергии [1]. Высокая электропроводность и лабильность кислородной подрешетки этих купратов при повышенных температурах позволяет рассматривать их в качестве перспективных материалов для создания высокотемпературных электрохимических устройств [2], керамических кислородпроницаемых мембран [3], химических сенсоров газов [4] и катализаторов [5].

Известно, что свойства купратов типа $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($R = Y, P3Э$) в значительной степени определяются как содержанием в них кислорода (δ), так и степенью упорядочения вакансий кислорода в базальных плоскостях $-CuO_{1-\delta}$ [6–8]. Фазовые диаграммы купратов $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ «Т– δ » исследованы довольно подробно [6, 7], тогда как имеющаяся в литературе информация о фазовых переходах в фазах $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при постоянном δ довольно противоречива. По результатам исследования теплоемкости (C_p), у фазы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ обнаружены фазовые превращения при 873–1173 и 1173 К [9], 823–943 К [10], 630–1000 К [11]. Высокотемпературная часть аномалий отвечает переходу $O(2) \rightarrow T$ (орторомбическая 2 \rightarrow тетрагональная фаза), низкотемпературная обусловлена переходом $O1 \rightarrow O2$ (орторомбическая 1 \rightarrow орторомбическая 2 фаза), связанным с переупорядочением ионов кислорода в плоскостях $-CuO_{1-\delta}$. По данным дилатометрии, купрат $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ претерпевает структурные переходы вблизи 500 [12], 673 [13], 470 К [8,14] ($O1 \rightarrow O2$) и 700 [12], 973 [13], 780 К [8, 14] ($O(2) \rightarrow T$). Процессы перестройки кислородной подрешетки купратов типа $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ были изучены при помощи калориметрии, дилатометрии и исследования электропроводности в работах [15–18]. В которых было показано, что температура и интенсивность аномалий различных свойств купратов зависят от их катионного состава и термической предыстории. Автором работы [19] установлено, что многократное термоциклирование купрата $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при 500–600 К приводит к снижению плотности критического тока (J_c) сверхпроводящей керамики, что связано с изменением ее структуры и микроструктуры.

В связи с вышеизложенным накопление массива данных по структуре и свойствам сверхпроводящих купратов, систематизация и анализ этих данных продолжает оставаться весьма актуальной задачей. В данной работе представлены результаты исследования теплоемкости, термического расширения и электропроводности твердых растворов купратов $Nd_{1-x}Tm_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при температурах выше комнатной.

Порошки фаз $Nd_{1-x}Tm_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) получали керамическим методом из Nd_2O_3 (ос. ч.), Tm_2O_3 (ос. ч.), CuO (ос. ч.) и $BaCO_3$ (ч.) на воздухе при температуре 1170–1220 К [8, 14–18]. Для исследования термического расширения и электропроводности из

полученных порошков прессовали таблетки диаметром 10 мм и толщиной 3–5 мм и бруски размером 5×5×30 мм, которые спекали на воздухе в течение 10 ч при 1220 К. Плотность керамики после спекания составляла 80–90% от теоретического значения. Перед исследованиями порошкообразные и керамические образцы купратов для насыщения их кислородом отжигали в токе кислорода в течение 5–10 ч при 720–820 К с последующим охлаждением (скорость охлаждения 2–5 К·мин⁻¹) до комнатной температуры в токе кислорода ($P_{O_2} = 1.01 \cdot 10^5$ Па).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 (излучение Cu–K α) при комнатной температуре. Теплоемкость (C_p) измеряли в интервале температур 290–670 К с помощью модифицированного метода тройного теплового моста со скоростью нагрева 2 К·мин⁻¹. Погрешность в определении теплоемкости не превышала 2%. В качестве эталона использовали медь чистотой 99.95% [20]. Термическое расширение твердых растворов $Nd_{1-x}Tm_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ исследовали на воздухе в температурном интервале 300–1000 К при помощи кварцевого дилатометра D1-24 фирмы ADAMEL-Lhomargy (горизонтальный толкатель) в динамическом режиме (скорость нагрева – охлаждения 2 К·мин⁻¹) [8, 14, 16]. Электропроводность исследовали на постоянном токе четырехконтактным методом в кислороде ($P_{O_2} = 1.01 \cdot 10^5$ Па), на воздухе ($P_{O_2} = 2.10 \cdot 10^4$ Па) и в аргоне ($P_{O_2} = 15$ Па) в интервале температур 300–1100 К [14, 17]. Для измерения электропроводности на поверхности образцов формировали серебряные электроды вжиганием серебряной пасты (суспензия мелкодисперсного серебра в изоамилацетате) при 1070 К в течение 5 мин.

После отжига в кислороде порошки купратов $Nd_{1-x}Tm_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ были однофазными, в пределах погрешности РФА, и имели орторомбическую структуру (пр. гр. симм. Rmm) с параметрами ячейки $a = 0.381–0.390$, $b = 0.388–0.394$, $c = 1.16–1.18$ нм, что хорошо согласуется с данными [6, 7, 14].

На температурных зависимостях $C_p = f(T)$ для всех исследованных купратов обнаружены аномалии в виде минимумов (экзо-процесс) при $T_1 = 500–550$ К, $T_3 = 580–620$ К и максимумов (эндо-процесс) при $T_2 = 570–600$ К (рис. 1), которые, согласно [9–11, 15], могут быть связаны с упорядочением кислородных вакансий в плоскостях $-CuO_{1-\delta}$ -структуры купратов $Nd_{1-x}Tm_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (T_1 , T_3), а также с началом выделения кислорода из образцов (T_2). Для образца $TmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ интенсивность экзоэффектов при T_1 , T_3 в ходе второго нагрева значительно уменьшается, что обусловлено упорядочением кислородной подрешетки исследованной фазы (переход $O1 \rightarrow O2$) и хорошо согласуется с результатами исследования теплоемкости купратов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [11], $YBaSrCu_3O_{7-\delta}$ [15]. Температуры аномалий теплоемкости (T_1 , T_2 , T_3) купратов $Nd_{1-x}Tm_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ возрастают по мере увеличения степени замещения неодима тулием, а их интенсивность для богатых неодимом составов ($x = 0.00–0.50$) увеличивается в процессе термоциклирования образцов. Последнее, очевидно, связано с более высокой (по сравнению с $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ фазами, в состав которых входят тяжелые РЗЭ) лабильностью кислородной подсистемы неодим-бариевых купратов, обусловленной высокой степенью разупорядочения близких по размеру ионов Nd^{3+} и Ba^{2+} в структуре $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [1, 6, 7].

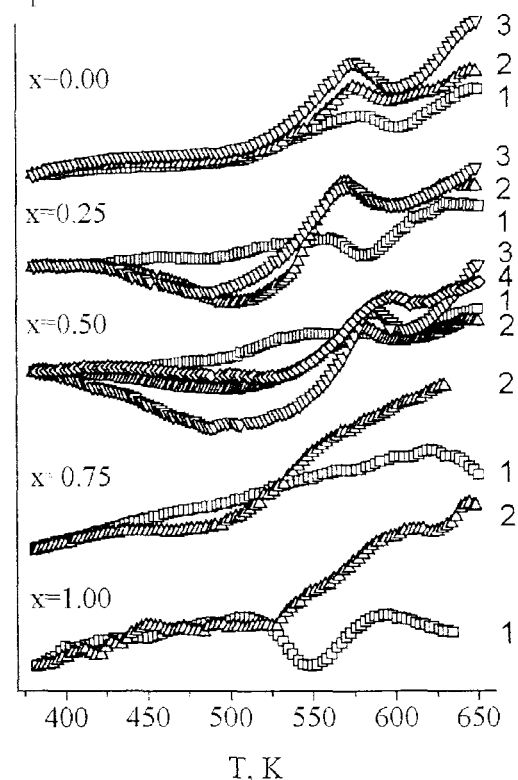


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости (C_p , отн. ед.) твердых растворов $Nd_{1-x}Tm_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (1 – 1-й, 2 – 2-й, 3 – 3-й, 4 – 4-й нагрев)

быть связаны с упорядочением кислородных вакансий в плоскостях $-CuO_{1-\delta}$ -структуры купратов $Nd_{1-x}Tm_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (T_1 , T_3), а также с началом выделения кислорода из образцов (T_2). Для образца $TmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ интенсивность экзоэффектов при T_1 , T_3 в ходе второго нагрева значительно уменьшается, что обусловлено упорядочением кислородной подрешетки исследованной фазы (переход $O1 \rightarrow O2$) и хорошо согласуется с результатами исследования теплоемкости купратов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [11], $YBaSrCu_3O_{7-\delta}$ [15]. Температуры аномалий теплоемкости (T_1 , T_2 , T_3) купратов $Nd_{1-x}Tm_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ возрастают по мере увеличения степени замещения неодима тулием, а их интенсивность для богатых неодимом составов ($x = 0.00–0.50$) увеличивается в процессе термоциклирования образцов. Последнее, очевидно, связано с более высокой (по сравнению с $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ фазами, в состав которых входят тяжелые РЗЭ) лабильностью кислородной подсистемы неодим-бариевых купратов, обусловленной высокой степенью разупорядочения близких по размеру ионов Nd^{3+} и Ba^{2+} в структуре $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [1, 6, 7].

На температурных зависимостях относительного удлинения ($\Delta l/l_0 = f(T)$) (рис. 2, а) и коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) ($\alpha = f(T)$)

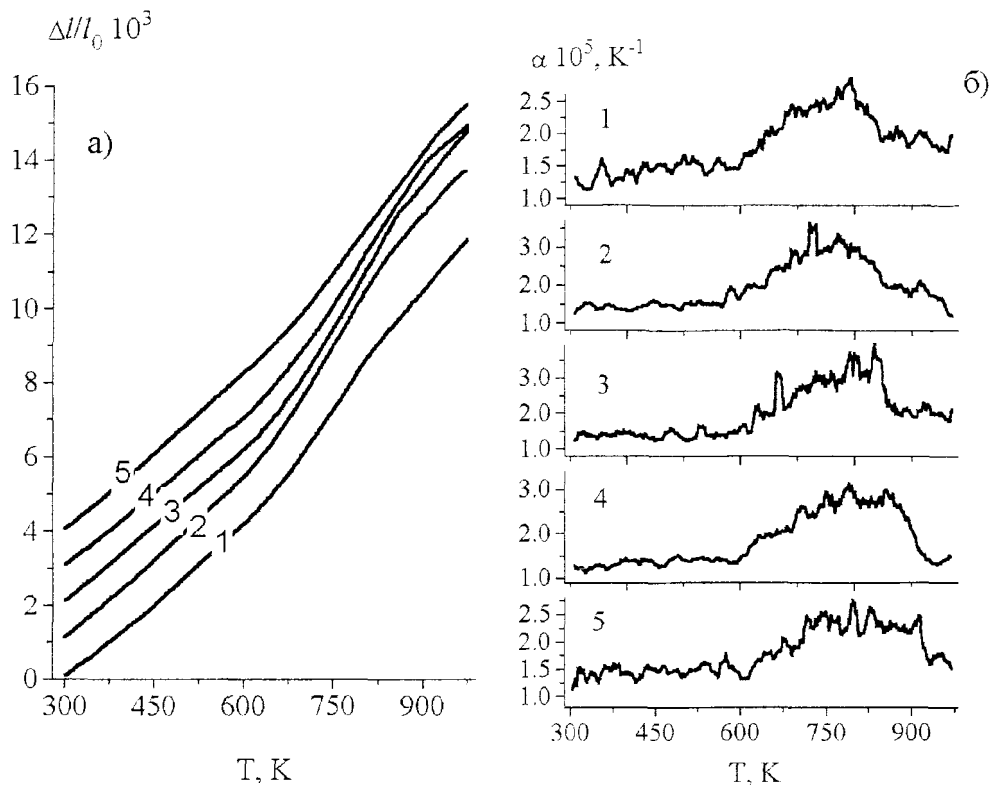


Рис. 2. Температурные зависимости относительного удлинения ($\Delta l/l_0$) (а) и КЛТР (α , K^{-1}) (б) твердых растворов $Nd_{1-x}Tm_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($1-x=0.00$, $2-x=0.25$, $3-x=0.50$, $4-x=0.75$, $5-x=1.00$)

(рис. 2, б) для твердых растворов $Nd_{1-x}Tm_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в области температур 600–900 К обнаружена обширная аномалия, связанная с переупорядочением кислородной подрешетки купратов и началом выделения кислорода из образцов и соответствующая фазовому переходу $O(2) \rightarrow T$ [7, 12–18]. Температура аномалии незначительно возрастает при увеличении содержания тулия в образцах, что обусловлено уменьшением подвижности кислородной подсистемы твердых растворов $Nd_{1-x}Tm_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при повышении степени замещения неодима тулием и согласуется с результатами, полученными в настоящей работе при исследовании теплоемкости этих фаз. Величина КЛТР исследованных купратов в области температур 300–600 К составляет $(1.3-1.6) \cdot 10^{-5} K^{-1}$ и слабо зависит от x , а в аномальной области возрастает по мере увеличения степени замещения одного РЗЭ другим, достигая максимального значения – $(3.0-3.3) \cdot 10^{-5} K^{-1}$ – для состава $Nd_{0.50}Tm_{0.50}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$; т. е., перестройка кислородной подрешетки твердых растворов $Nd_{1-x}Tm_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при повышенных температурах протекает более интенсивно, чем индивидуальных купратов РЗЭ-бария – $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $TmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Таким образом, взаимозамещение РЗЭ в фазах типа $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ приводит к уменьшению прочности их кристаллической решетки, ее частичной дестабилизации.

Электропроводность (σ) твердых растворов $Nd_{1-x}Tm_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в кислороде и на воздухе во всем изученном интервале температур носила металлический характер ($\partial\sigma/\partial T < 0$) и наиболее резко уменьшалась при $T > 700$ К, что связано с выделением из образцов кислорода ($O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e$), приводящим к уменьшению концентрации основных носителей заряда – «дырок» ($e + p \rightarrow 0$) [8, 17, 18]. При уменьшении содержания кислорода в образцах характер их электропроводности изменялся на полупроводниковый ($\partial\sigma/\partial T < 0$) (рис. 3, а). Величины кажущейся энергии активации электропроводности (E_A) купратов, рассчитанные из зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ (рис. 3, а), монотонно увеличиваются при повышении индекса их кислородной нестехиометрии (δ) (рис. 3, б),

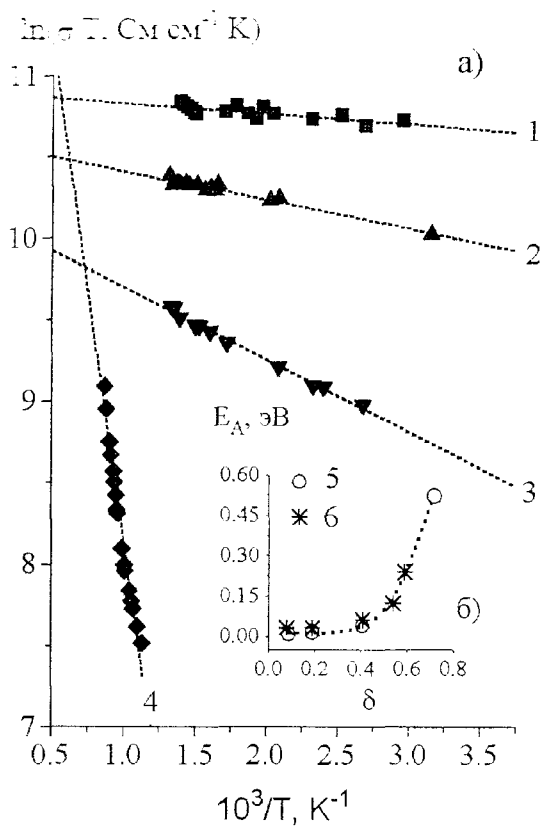


Рис. 3. Зависимости $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ для твердого раствора $Nd_{0.75}Tm_{0.25}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ при различных δ (а) и энергии активации электропроводности купратов $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (E_A, eV) от содержания в них кислорода (δ) (б) (1 – $\delta = 0.09$, 2 – $\delta = 0.19$, 3 – $\delta = 0.41$, 4 – $\delta = 0.72$, 5 – R = $Nd_{0.75}Tm_{0.25}$, 6 – R = $Y_{0.99}Bi_{0.01}$ [17])

что хорошо согласуется с результатами, полученными нами ранее при изучении электропроводности твердых растворов $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [17]. При этом на зависимости $E_A = f(T)$ (рис. 3, б) для исследованных купратов наблюдается два четко выраженных участка: в орто-фазе (O, $\delta < 0.5$) E_A слабо зависит от δ , тогда как в тетра-фазе (T, $\delta > 0.5$) увеличение δ приводит к резкому росту E_A .

Таким образом, в работе получены твердые растворы купратов $Nd_{1-x}Tm_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в интервале температур 300–1100 К изучены их теплоемкость, термическое расширение и электропроводность. При 500–600 и 700–900 К обнаружены аномалии теплофизических свойств исследованных купратов, связанные с перестройкой их кислородной подрешетки и отвечающие фазовым переходам орторомбическая 1 – орторомбическая 2 и орторомбическая (2) – тетрагональная фаза соответственно. Установлено, что энергия активации электропроводности $Nd_{0.75}Tm_{0.25}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ монотонно увеличивается с ростом δ .

Литература

1. Третьяков Ю. Д., Гудилин Е. А. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 1. С. 3–40.
2. Nowotny J., Pekas M., Weppner W. // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. Vol. 73. N 4. P. 1040–1047.
3. Hu J., Hu X., Hao H. et al. // Solid State Ionics. 2005. Vol. 176. P. 487–494.
4. Abou-Sekkina M. M. // Mat. Lett. 2000. Vol. 42. P. 297–304.
5. Ахалбедашвили Л. Г., Алапишвили М. Г., Давитулиани И. П. и др. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 10. С. 1771–1774.
6. Швейкин Г. П., Губанов В. А., Фотиев А. А. и др. Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников. М., 1990.
7. Фотиев А. А., Слободин Б. В., Фотиев В. А. Химия и технология высокотемпературных сверхпроводников. Екатеринбург, 1994.
8. Клындюк А. И. Синтез и физико-химические свойства твердых растворов купратов $YBa_{2-x}Me_xCu_3O_{7-\delta}$ и $Y_2Ba_{1-x}Me_xCuO_5$ (Me – Sr, Ca): Дис. ... канд. хим. наук. Мн., 2001.
9. Ng H. K., Mathias H., Moulton W. G. et al. // Solid State Commun. 1988. Vol. 65. N 1. P. 63–66.
10. Люстерник В. Е., Пелецкий В. Э., Бакунов В. С., Болотников А. В. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т. 3. № 8. С. 2037–2041.
11. Шарпатая Г. А., Озерова З. П., Коновалова И. А. и др. // Неорган. матер. 1991. Т. 27. № 8. С. 1674–1680.
12. Басаргин О. В., Рудницкий Л. А., Мошталков В. В. и др. // Физика твердого тела. 1988. Т. 30. Вып. 3. С. 877–879.
13. Szytula A., Mavrodiev G., Koneska S., Fukagawa-Jurukowska M. // Acta phys. Pol. 1988. Vol. A73. P. 785–788.
14. Petrov G. S., Clyndyuck A. I., Massyuck S. V. et al. // High Temp. – High Press. 1998. Vol. 30. P. 483–488.
15. Клындюк А. И., Петров Г. С., Севрук В. М., Башкиров Л. А. Тез. докл. XIV Междунар. конф. по химич. термод. 1–5 июля 2002 г. С.-Петербург. С.-Петербург, 2002. С. 124–125.
16. Clyndyuck A. I., Petrov G. S., Bashkirov L. A. // J. Mat. Sci. 2002. Vol. 37. P. 5381–5386.
17. Савицкий А. А., Клындюк А. И. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2004. № 3. С. 7–13.

18. Клындюк А. И., Петров Г. С., Полуян А. Ф., Башкиров Л. А. // Весті НАНБ. Сер. хім. навук. 2006. С.

19. Dul'kin E. // J. Supercond.: Inc. Novel. Magn. 2003. Vol. 16. N 6. P. 953–956.

20. Козыро А. А. Исследование теплоемкости меди, никеля и их твердых растворов в интервале температур 45–700 К: Дис. ... канд. хим. наук. Мн., 1977.

KLYNDYUK A. I., PETROV G. S., AKIMOV A. I., DALIDOVICH S. V., SAVITSKY A. A.

**HEAT CAPACITY, THERMAL EXPANSION AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY
OF $\text{Nd}_{1-x}\text{Tm}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ CUPRATE SOLID SOLUTIONS**

Summary

Heat capacity, thermal expansion and electrical conductivity of $\text{Nd}_{1-x}\text{Tm}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ solid solutions have been investigated at 300–1100 K. Anomalies of thermophysical properties of the cuprates attributed to a rearrangement of their oxygen sublattice were observed at 500–600 and 700–900 K. It was found that activation energy of electrical conductivity for $\text{Nd}_{0.75}\text{Tm}_{0.25}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ increases monotonously with increasing δ .