

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 537.31+536.413.2+546.56

А. И. КЛЫНДЮК, Г. С. ПЕТРОВ, А. Ф. ПОЛУЯН, Л. А. БАШКИРОВ*

**ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
КУПРАТОВ $\text{Eu}(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$**

Белорусский государственный технологический университет

**Белорусский государственный университет*

Высокотемпературные сверхпроводники типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ в последнее время находят широкое практическое применение в микроэлектронике (боллометры и т. д.), медицине (компьютерная томография), а также для создания эффективных систем накопления и передачи энергии (сверхпроводящие кабели и реле, трансформаторы, генераторы и др.) [1–3]. Высокая электропроводность, лабильная, сильно дефектная кислородная подрешетка, а также наличие в структуре этих фаз, т. н. «слабосвязанного» кислорода, позволяют расширить область использования купратов типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$, рекомендуя их в качестве перспективных материалов для высокотемпературных электрохимических устройств [4, 5], химических сенсоров газов и катализаторов [6, 7].

Несмотря на кажущуюся изученность сверхпроводящих купратов, многие вопросы остаются нерешенными; так, в частности, в литературе пока нет единого мнения о количестве и природе фазовых превращений у фаз типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ при повышенных температурах, когда кислородная подрешетка этих соединений становится подвижной. Учитывая тот факт, что многие в том числе и сверхпроводящие свойства купратов данного структурного типа в значительной мере определяются не только индексом их кислородной нестехиометрии (δ), но и степенью упорядочения кислородной подрешетки [3, 8, 9], исследование свойств этих фаз при повышенных температурах продолжает оставаться актуальным как с практической (выбор оптимального метода получения материала с заданными свойствами), так и с научной (корректная интерпретация получаемых данных, учитывающая фазовое состояние соединения) точек зрения.

В данной работе представлены результаты исследования термической стабильности, термического расширения и электропроводности купратов $\text{Eu}(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ при температурах выше комнатной.

Образцы фаз $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ и $\text{EuBaSrCu}_3\text{O}_{7-8}$ получали керамическим методом из Eu_2O_3 (ос. ч.), CuO (ос. ч.), BaCO_3 (ч.) и SrCO_3 (ч.) на воздухе при температуре 1173–1223 К [5, 9, 10]. 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 затем спекали на воздухе в течение 5–10 ч при температуре 1223 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 723–823 К с последующим охлаждением (скорость охлаждения 2–5 К·мин⁻¹) до комнатной температуры в токе кислорода ($P_{\text{O}_2} = 1.01 \cdot 10^5$ Па).

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 (излучение $\text{Cu-K}\alpha$) при комнатной температуре. Содержание кислорода в образцах определяли при помощи иодометрического титрования [11]. Термическую стабильность купратов исследовали на дериватографе MOM Q-1500D системы PAULIK-PAULIK-ERDEY на воздухе в интервале температур 293–1273 К со скоростью нагрева 10 К·мин⁻¹ (материал тигля и эталона – оксид алюминия, масса порошкообразной навески 1–1.5 г). Термическое расширение фаз $\text{Eu}(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$

исследовали дилатометрическим методом [10, 12] на воздухе в температурном интервале 300–1100 К в динамическом режиме со скоростью нагрева – охлаждения 3–5 К·мин⁻¹. 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 [12, 13]. 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 купраты $\text{Eu}(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ имели орторомбическую структуру (пр. гр. симм. Rmmm), соответствующую структуре фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Параметры кристаллической структуры фаз $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{EuBaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ согласуются с литературными данными (табл. 1). Частичное замещение бария стронцием приводит к ожидаемому уменьшению элементарной ячейки фаз $\text{Eu}(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 0.166$, $r_{\text{Sr}^{2+}} = 0.150$ нм для к. ч. = 10 [18]), а также сжатие ячейки в направлении оси c (уменьшение степени тетрагонального искажения ϵ). Степень орторомбического искажения (η) купратов также уменьшается при повышении содержания стронция в образцах, что обусловлено, по-видимому, постепенным увеличением степени разупорядочения ионов кислорода в слоях ($-\text{CuO}_x-$) структуры этих фаз по мере роста индекса их кислородной нестехиометрии (δ) (табл. 1).

Таблица 1. Параметры a_0 , b_0 , c_0 (нм) и объем ($V_0 \cdot 10^3$, нм³) элементарной ячейки, степень тетрагонального ($\epsilon = \frac{c_0}{3 \cdot \sqrt{a_0 \cdot b_0}}$) и орторомбического ($\eta = \frac{2 \cdot (b_0 - a_0)}{(b_0 + a_0)}$) искажения, индекс кислородной нестехиометрии (δ) и температура перехода в сверхпроводящее состояние (T_C) купратов $\text{EuBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

x	a_0 , нм	b_0 , нм	c_0 , нм	$10^3 \cdot V_0$, нм ³	ϵ	η	δ	T_C , К	Источник
0.0	0.3821	0.3884	1.161	172.30*	1.0048*	0.0164*	–	92	[14]
	0.3844	0.3896	1.171	175.37	1.0086	0.0134	0.15	–	Наши данные
	0.3846(3)	0.3904(3)	1.1716(3)	175.95*	1.0079*	0.0150*	–	91	[15]
	0.3854	0.3907	1.173	176.63*	1.0076*	0.0137*	–	92	[16]
0.5	0.38361(4)	0.38830(6)	1.1655(3)	173.61(5)	1.0066*	0.0121	–	76.8	[17]
1.0	0.3821	0.3835	1.149	168.37	1.0005	0.0037	0.21	–	Наши данные

*Рассчитано по данным [14–17].

По данным термогравиметрического анализа, фазы $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{EuBaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на воздухе были термически стабильны до температур 680–700 К, что согласуется с литературными данными [8, 9, 15] и характерно для соединений данного структурного типа. Скорость потери массы (выделения кислорода из образцов) значительно увеличивается вблизи 1000–1050 К.

На дилатометрических кривых купратов $\text{Eu}(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (рис. 1, 2) при нагреве–охлаждении наблюдается незначительный гистерезис, обусловленный затрудненностью обмена кислородом между образцами и окружающей средой [9]. На температурных зависимостях относительного удлинения ($\Delta l/l_0 = f(T)$) и коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) ($\alpha = f(T)$) обнаружено три аномалии при температурах 530 и 470 К (T_1), 820 и 780 К (T_2), 1040 и 980 К (T_3) для фаз $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{EuBaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ соответственно. Отмеченные аномалии соответствуют следующим фазовым переходам: орторомбическая фаза 1 (OP1, $\delta < 0.25$) – орторомбическая фаза 2 (OP2, $\delta \approx 0.25$) (T_1), орторомбическая фаза 2 – тетрагональная фаза (Т, $\delta \approx 0.50$) (T_2) и тетрагональная фаза – высокотемпературная фаза (ВТ, $\delta \approx 0.75$) (T_3), связанным с уменьшением содержания кислорода и переупорядочением кислородных вакансий в слоях ($-\text{CuO}_x-$) кристаллической структуры исследованных купратов [9, 19, 20]. Температуры аномалий уменьшаются с ростом δ от $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ к $\text{EuBaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Сопоставляя результаты дилатометрии и термогравиметрии, можно отметить, что перестройка кислородной подрешетки предшествует интенсивному выделению кислорода из образцов, т. е. в процессе термической диссоциации купраты $\text{Eu}(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

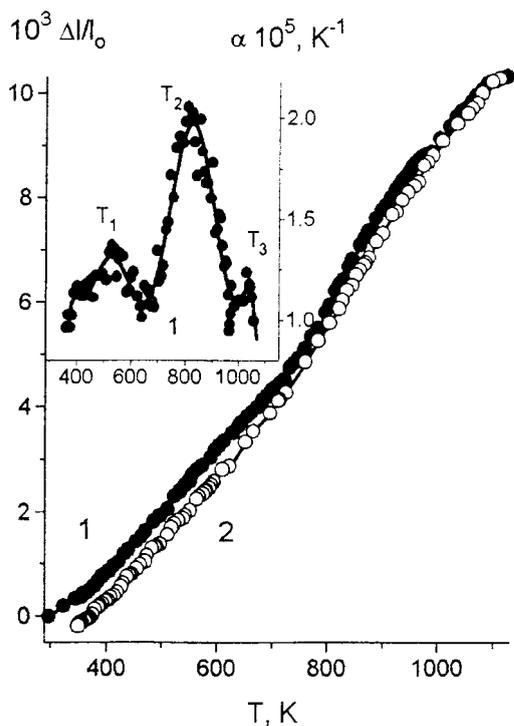


Рис. 1. Температурные зависимости относительного удлинения ($\Delta l/l_0$) и КЛТР (α) купрата $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$: 1 – нагрев, 2 – охлаждение

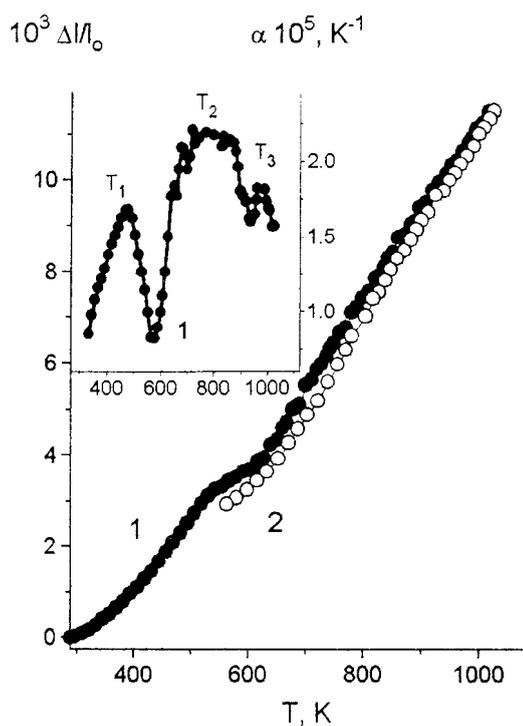


Рис. 2. Температурные зависимости относительного удлинения ($\Delta l/l_0$) и КЛТР (α) твердого раствора $\text{EuBaSrCu}_3\text{O}_{7.8}$: 1 – нагрев, 2 – охлаждение

теряют так называемый слабосвязанный кислород, избыточный по отношению к структурной модификации, устойчивой в том или ином интервале температур.

Аномалия КЛТР при температуре T_1 для фаз $\text{Eu}(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ выражена более отчетливо, чем для производных купрата $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$: первоначально при описании термического расширения твердых растворов $\text{Y}(\text{Ba},\text{Me})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ ($\text{Me} - \text{Sr}, \text{Ca}$) [5, 10, 12] мы не отметили данную аномалию ввиду ее малой интенсивности, и только сопоставление результатов дилатометрии и высокотемпературной калориметрии [20] позволило квалифицировать ее как фазовый переход $\text{OP1} - \text{OP2}$ [9]. Сравнение данных [5, 12] с результатами настоящей работы позволяет заключить, что увеличение радиуса иона R^{3+} в структуре фаз типа $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ приводит к уменьшению жесткости их кристаллической решетки и облегчению миграции ионов кислорода в них даже при относительно невысоких (400–500 К) температурах. Это позволяет рассматривать фазы $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$, содержащие большие R^{3+} ионы, как более перспективные материалы для практического использования в области температур выше комнатной (катализаторы, сенсоры и т. д.).

Электропроводность (σ) купратов $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ и $\text{EuBaSrCu}_3\text{O}_{7.8}$ во всем исследованном интервале температур носила металлический характер ($\frac{\partial\sigma}{\partial T} < 0$) (рис. 3), при этом наиболее резкое уменьшение проводимости образцов наблюдается при $T > 700$ К, что обусловлено частичным восстановлением купратов ($\text{O}^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e$), приводящим к уменьшению концентрации основных носителей заряда – «дырок» ($e + p \rightarrow 0$) [4, 8]. На зависимостях $\sigma = f(T)$ для исследованных купратов наблюдается гистерезис, вызванный затрудненностью обмена кислородом между образцами и окружающей средой [9], а также, вероятно, различной степенью упорядочения кислорода в структуре фаз $\text{Eu}(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$. Аномалия зависимости проводимости $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ от P_{O_2} при $T < T^*$ (σ уменьшается с ростом P_{O_2} (рис. 3), тогда как для проводников р-типа, каковыми и являются купраты типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ [4, 8], должна наблюдаться обратная зависимость

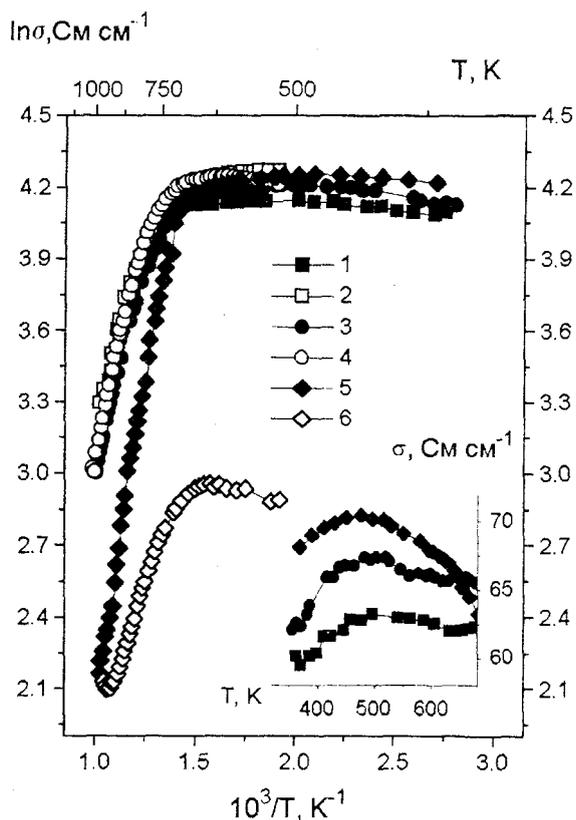


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ в кислороде (1,4), на воздухе (2,5) и в аргоне (3,6): 1-3 – нагрев, 4-6 – охлаждение

([5, 9, 10], $\text{EuBaSrCu}_3\text{O}_{7.8}$ в данной работе)) может быть обусловлена образованием «запорных слоев» на границах зерен поверхностного слоя керамики за счет «переокисления» их (границ) адсорбированным кислородом.

Величины кажущейся энергии активации электропроводности (E_A) фаз $\text{Eu}(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$, рассчитанные из линейных участков зависимостей $\ln \sigma = f(1/T)$, а также температур изломов на этих зависимостях (T^*), приведены в табл. 2. Значения T^* закономерно смещаются в сторону меньших температур при уменьшении P_{O_2} в газовой фазе. При $T < T^*$ величины E_A для фаз $\text{Eu}(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ близки к нулю ($\partial \sigma / \partial T \leq 0$), а при $T > T^*$ для $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ значительно увеличиваются, что обусловлено интенсификацией процесса газовыделения при уменьшении P_{O_2} . Для $\text{EuBaSrCu}_3\text{O}_{7.8}$ значения E_A при $T > T^*$ намного меньше, чем для $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ и несколько снижаются при уменьшении P_{O_2} . Последнее может быть связано с тем, что процессы восстановления, а также разупорядочения кислородных вакансий в структуре $\text{EuBaSrCu}_3\text{O}_{7.8}$, содержащего меньше кислорода, протекают менее интенсивно.

Таблица 2. Температуры изломов на зависимостях $\ln \sigma = f(1/T)$ (T^* , К) и значения кажущейся энергии активации электропроводности (E_A , eV) в уравнении $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_A/k \cdot T)$ для купратов $\text{EuBa}_2\text{-Sr}_1\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$

Образец	P_{O_2} , Па	$ E_A $, eV ($T < T^*$)	T^* , К	$ E_A $, eV ($T > T^*$)
$\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$	$1.01 \cdot 10^5$	0.002 ± 0.001	740 ± 10	0.220 ± 0.007
	$2.10 \cdot 10^4$	0.003 ± 0.001	720 ± 10	0.254 ± 0.007
	15	0.002 ± 0.001	705 ± 10	0.448 ± 0.008
$\text{EuBaSrCu}_3\text{O}_{7.8}$	$1.01 \cdot 10^5$	0.003 ± 0.001	715 ± 10	0.093 ± 0.005
	$2.10 \cdot 10^4$	0.004 ± 0.001	710 ± 10	0.069 ± 0.005
	15	0.011 ± 0.001	650 ± 10	0.053 ± 0.002

Таким образом, в работе проведено исследование термической стабильности, термического расширения и электропроводности купратов $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ и $\text{EuBaSrCu}_3\text{O}_{7.8}$ выше комнатной температуры. Для обоих купратов обнаружены аномалии термического расширения (вблизи 500, 800 и 1000 К), связанные с перестройкой кислородной подрешетки образцов и протеканием структурных фазовых переходов $\text{OP1} - \text{OP2}$, $\text{OP2} - \text{T}$, $\text{T} - \text{BT}$. Электропроводность фаз $\text{Eu}(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ носит металлический характер и наиболее сильно уменьшается при $T > 700$ К, что обусловлено началом выделения кислорода из кристаллической структуры образцов. Рассчитаны энергии активации электропроводности образцов в кислороде, на воздухе и в аргоне.

Литература

1. Iguchi I., Lee K. // Mat. Sci. & Eng. B. 1996. Vol. 41. N 1. P. 76–82.
2. Beales T. P., Friend C. M., Segir W. et al. // Supercond. Sci. and Technol. 1996. Vol. 9. N 43. P. 43–47.
3. Третьяков Ю. Д., Гудилин Е. А. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 1. С. 3–40.

4. Nowotny J., Pekas M., Weppner W. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1990. Vol. 73. N 4. P. 1040–1047.
5. Massyuck S. V., Clyndyuck A. I., Borovtsov A. V. et al. // *Proc. of Int. Conf. of Electroceramics V.* September 2–4 1996. Aveiro. – Aveiro: 1996. Book 2. P. 325–328.
6. Abou-Sekkina M. M. // *Mat. Lett.* 2000. Vol. 42. P. 297–304.
7. Ахалбедашвили Л. Г., Алапишвили М. Г., Давитулиани И. П. и др. // *Журн. физ. химии.* 2001. Т. 75. № 10. С. 1771–1774.
8. Швейкин Г. П., Губанов В. А., Фотиев А. А. и др. *Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников.* М., 1990.
9. Клындюк А. И. Синтез и физико-химические свойства твердых растворов купратов $\text{YBa}_{2-x}\text{Me}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Y}_2\text{Ba}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuO}_5$ (Me – Sr, Ca) / Дис. ... канд. хим. наук. Минск, 2001.
10. Petrov G. S., Clyndyuck A. I., Massyuck S. V. et al. // *High Temp. – High Press.* 1998. Vol. 30. N 4. P. 483–488.
11. Захарчук Н. Ф., Федина Т. П., Борисова Н. С. // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника.* 1991. Т. 4. № 7. С. 1391–1399.
12. Clyndyuck A. I., Petrov G. S., Bashkirov L. A. // *J. Mat. Sci.* 2002. Vol. 37. P. 5381–5386.
13. Клындюк А. И., Петров Г. С., Башкиров Л. А. и др. // *Журн. неорган. химии.* 1999. Т. 44. № 1. С. 1–4.
14. Felner I., Kowitz M., Lehavi Y. et al. // *Mod. Phys. Lett.* 1988. Vol. 2. N 5. P. 713–718.
15. Буш А. А., Евдокимов А. А., Ионов В. М. и др. // *Структура и термическое поведение высокотемпературных сверхпроводников.* Свердловск: Уральское отделение АН СССР, 1988. С. 20–41.
16. Takagi H., Uchida S., Eisaki H. et al. // *J. Appl. Phys.* 1988. Vol. 63. N 9. P. 4009–4014.
17. Lin M. Y., Huang J. T., Kao H. – C. I., Wang C. M. // *Mat. Res. Bull.* 1998. Vol. 33. N 8. P. 1241–1249.
18. Shannon R. D., Prewitt C. T. // *Acta Cryst.* 1969. Vol. B25. Pt. 5. P. 946–960.
19. Alario-Franco M. A., Chaillout C., Capponi J. J. et al. // *Physica C.* 1988. Vol. 156. P. 455–460.
20. 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.

KLYNDYUK A. I., PETROV G. S., POLUYAN A. F., BASHKIROV L. A.

THERMAL EXPANSION AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF $\text{Eu}(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ CUPRATES

Summary

The thermal expansion and electrical conductivity of the $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{EuBaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ cuprates at 300–1100 K have been studied. Three structural phase transition temperatures (about 500, 800 and 1000 K) for both cuprates have been determined. The latter can be explained in terms of the rearrangement of the oxygen sublattice of samples. The values of the activation energy of electrical conductivity of the samples in oxygen, air and argon have been calculated.