

А. Г. Блинов<sup>1,2</sup>, М. Ю. Каменева<sup>2</sup>, Л. П. Козеева<sup>2</sup><sup>1</sup> Новосибирский государственный университет  
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия<sup>2</sup> Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия  
E-mail: mkamen@che.nsk.su; kozeeva@che.nsk.su**СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА  
И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  
НА ОСНОВЕ БАРИЙ-САМАРИЕВОГО КУПРАТА\***

Изучены сверхпроводящие свойства, структурные и микроструктурные особенности монофазных образцов барий-самариевого купрата и твердых растворов на его основе  $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  ( $x = 0,0-0,7$ ), синтезированных в воздушной среде. Показано, что при  $0,12 < x < 0,3$  происходит распад твердого раствора по спиновальному механизму с образованием слоистых микроструктур с разным отношением Sm/Ba в слоях. Полученные данные полезны для понимания возможных механизмов формирования центров пиннинга в соединениях типа  $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  с «легкими» Ln.

*Ключевые слова:*  $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ , сверхпроводимость, твердый раствор, распад.

Обнаружение в соединениях  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$  ( $123\text{Ln}$ ) с «легкими» редкоземельными катионами Ln = Nd, Sm и Eu увеличения плотности критического тока в области средних и высоких магнитных полей открыло новые возможности для практического применения высокотемпературных сверхпроводников системы 123. Множество исследований было проведено для системы  $123\text{Nd}$  (см., в частности, [1–4]). К настоящему времени установлена тесная связь аномальных характеристик этих сверхпроводников со способностью замещения ионов бария на ионы неодима. Показано, что из-за возникающего в решетке катионного и кислородного беспорядка происходит подавление  $T_c$ , избежать которого можно путем проведения синтеза при пониженном парциальном давлении кислорода [5; 6]. Однако попытки найти возможности для получения в воздушной среде образцов с необходимыми свойствами не прекращаются. С этой целью проводятся исследования систем с близкими неодиму по размеру ионного радиуса редкоземельными элементами – Sm и Eu (см., например, [7–9]), а также композитных систем, содержащих два и более различных редкоземельных катиона [10; 11].

Несмотря на то что самариевая система исследовалась неоднократно [7; 8; 11–14], полученные разными авторами данные не вполне согласуются. Наглядным примером, показывающим влияние условий синтеза, может послужить сопоставление результатов работ [7] и [8]. В [7] для образцов  $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$  ( $123\text{Sm}_{\text{SS}}$ ), полученных на воздухе при  $850^\circ\text{C}$ , время отжига 72 часа, область гомогенности найдена в пределах  $0 < x < 0,7$ , тогда как в [8] при тех же температуре и времени отжига, но при  $P_{\text{O}_2} = 1$  атм, степень замещения  $x$  не превышает 0,4. Сравнение этих же исследований свидетельствует о важности способа подготовки исходных смесей. В [7] золь-гелевый синтез прекурсора, обеспечивая высокую гомогенность шихты, позволил получить монофазный образец  $\text{Sm}123$  уже при  $800^\circ\text{C}$ , тогда как при стандартном твердофазном синтезе активное взаимодействие исходных компонентов отмечается при  $T \geq 900^\circ\text{C}$  [14]. Не совпадают выводы и по поводу орто-тетра перехода в  $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ : по результатам одних исследований он наблюдается при  $x = 0,3-0,4$  [15], других – при  $x \leq 0,2$  [7; 12].

\* Работа выполнена при поддержке Интеграционной программы СО РАН № 81.

Интерес к выявлению структурных изменений твердого раствора напрямую связан с вопросом о природе дефектов, которые могут играть роль центров пиннинга. Для неодимовой системы в результате всестороннего изучения эволюции состояний стехиометрических образцов и твердых растворов было предложено несколько моделей дефектной структуры, основанных на различной степени антиструктурного упорядочения катионов Nd и Ba [16]. Считается, что подобные модели приемлемы и для самариевой системы. Наряду с этим имеются сведения о том, что самариевая система обладает рядом особенностей, не свойственных образцам с неодимом. Так, по результатам структурных исследований [13; 17] в стехиометрических по катионному составу монокристаллических образцах  $123\text{Sm}$ , выращенных в воздушной среде, вероятность антиструктурных дефектов невелика. По данным туннельной микроскопии [9], в самариевых образцах с высокой плотностью критического тока обнаружена развитая ламеллярная наноструктура с вариацией по составу катионов, которая не наблюдается в неодимовых образцах.

Данная работа посвящена изучению сверхпроводящих свойств, структурных и микроструктурных особенностей барий-самариевого купрата и твердых растворов на его основе  $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  ( $x = 0,0-0,7$ ), синтезированных в воздушной атмосфере при строго контролируемых основных технологических параметрах (скорость нагревания и охлаждения, температурно-временной режим).

*Условия получения.* Для твердофазного синтеза использовали высокочистые оксиды самария и меди и карбонат бария (содержание основного вещества не менее 99,99%), предварительно прокаленные при 800, 700, 400 °C соответственно. Изотермические отжиги проводили на воздухе в печи с омическим нагревом и стабилизацией температуры  $\pm 1$  °C с помощью терморегулятора РИФ-101, позволяющего также изменять температуру в печи с заданной скоростью. Для всех синтезов использовали одинаковое количество исходной смеси (3 г). С целью гомогенизации перед отжигами образцы тщательно перетирали в агатовой ступке с ацетоном.

*Методы исследования.* Контроль фазового состава продуктов синтеза осуществляли

методом рентгенографии. Съёмка образцов выполнена на рентгеновском дифрактометре Philips PW-1700 (Cu  $K_{\alpha}$ -излучение, пошаговое сканирование  $\Delta 2\theta^{\circ} = 0,01$ , время набора импульсов 10 с). Для характеристики микроструктуры и химического состава образцов использовали сканирующую электронную микроскопию (растровый электронный микроскоп LEO-420 с рентгеновским микроанализатором Rontec, Германия). Измерения магнитной восприимчивости проводили методом моста взаимной индуктивности. Диапазон температур от 4,2 до 120 К.

### Результаты и обсуждение

*Твердофазный синтез.* Как отмечалось выше, область активного протекания процесса образования фаз  $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$  происходит при 900–980 °C. Однако необходимо учитывать тот факт, что при этих температурах может происходить переход от чисто твердофазного синтеза к синтезу с участием жидкой фазы, а это в свою очередь может вызвать локальные неоднородности, которые ухудшают функциональные свойства образцов. Вследствие этого мы начинали синтез с относительно низкой температуры 770 °C, постепенно повышая ее до максимальной температуры, которая была определена в результате оптимизации – 950 °C. Второй контролируемый параметр – скорость охлаждения синтезированного образца. Она не превышала 50 град/ч (в большинстве случаев составляла 10–15 град/ч), поскольку, как было показано в [16] для Nd системы, резкое охлаждение приводит к образованию большого количества антиструктурных дефектов. Не менее важным параметром является и время изотермической выдержки, особенно на конечной стадии синтеза (950 °C). РФА показал появление продуктов разложения фазы  $123\text{Sm}$  ( $\text{BaCuO}_2$  и  $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$ ) при отжиге более 40 ч. Скорость нагревания  $\leq 50$  град/ч. В каждом синтезе присутствовал контрольный образец  $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ , с  $x = 0,0$ .

*Низкотемпературный отжиг* осуществляли в кислороде в условиях, оптимальных для Y123 [18]: 550 °C (45 ч), 8,5 атм. Содержание избыточного кислорода зависит от степени гетеровалентного замещения и условий низкотемпературного отжига. Поскольку наши исследования сводились к сравнительной характеристике структурных

и сверхпроводящих свойств твердых растворов  $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$  в зависимости от  $x$ , все образцы были максимально насыщены кислородом.

**Рентгенографическая характеристика.** Образцы  $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$  с  $0 < x < 0,7$  являются рентгенографически однофазными и относятся к структурному типу 123. Образец с  $x = 0,8$  содержит небольшое количество примеси (рис. 1, а).

Стехиометрическое по катионам соединение  $\text{Sm}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$  ( $x = 0$ ) имеет орторомбическую структуру (пр. гр.  $\text{Rmm}$ ,  $a = 3,906 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,853 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,730 \text{ \AA}$ ). Увеличение содержания самария приводит к уменьшению ромбического искажения и переходу в тетрагональную структуру при  $x \sim 0,15$ . Изменение формы профилей группы рефлексов 006, 200 и 020 наглядно отражает этот процесс (рис. 1, б). Постепенное закономерное изменение параметров элементарной ячейки с увеличением уровня допирования (рис. 2) свидетельствует о том, что полученные образцы представляют со-

бой твердые растворы замещения. Полученные нами данные согласуются с результатами работ [7; 12].

**Сверхпроводящие свойства.** Температура перехода в сверхпроводящее состояние для образцов стехиометрического состава ( $x = 0$ ) составляет 89–92 К (рис. 3).

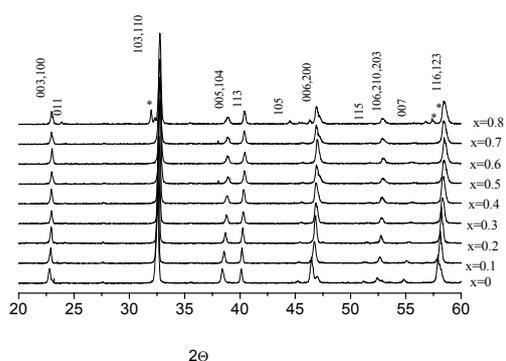
Для серии твердых растворов с  
 $0,05 < x < 0,2$

$T_c$  закономерно уменьшается по мере увеличения степени замещения бария самарием от 82 до 60 К. Образцы с содержанием избыточной концентрации самария  $0,2 < x < 0,3$  имеют практически одинаковую температуру перехода (40–45 К); количество сверхпроводящей фазы с ростом  $x$  уменьшается. Образцы со степенью замещения 0,6 и 0,7 не переходят в сверхпроводящее состояние вплоть до 4,2 К.

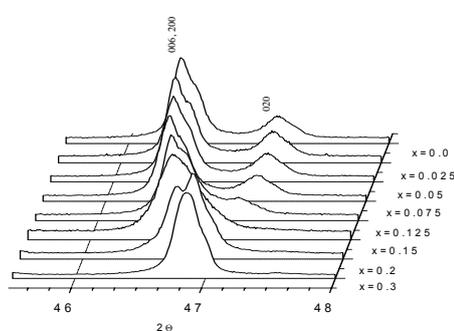
Таким образом, в области составов, в которой по рентгенографическим данным произошел переход в тетрагональную структуру  $0,15 < x < 0,3$ , образцы еще проявляют сверхпроводящие свойства. Возможными причинами такого поведения могут быть неравномерное распределение кислорода и/или неоднородность катионного состава керамических зерен. Поскольку предположение о неравномерном распределении кислорода не подтвердилось – повторный окисляющий отжиг не оказал влияния на поведение образцов, мы сосредоточили внимание на выявлении катионной неоднородности.

**Контроль однородности образцов по составу и структуре.** Руководствуясь работой [2], в качестве диагностического дифракционного пика для определения наличия распределения частиц по катионному составу мы выбрали одиночное отражение 113 (рис. 4). Для удобства сравнения формы профиля проведена нормировка и совмещение пиков для образцов разного состава. Видно, что отражение 113 остается практически неизменным по форме для всех составов до  $x = 0,3$ , при более высоких степенях замещения появляется некоторое уширение.

Моделирование профилей дифракционных пиков 006, 200 и 020 с помощью программы PCW-2.4 показало, что образцы с небольшими степенями замещения ( $x < 0,125$ ) хорошо описываются в рамках орторомбической структуры, а с  $x > 0,3$  – тетрагональной. Для описания дифракционных спектров твердых



а



б

Рис. 1. Рентгенограммы образцов  $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$  с номинальным составом  $0 < x < 0,8$  (а) и профили дифракционных пиков 006, 200 и 020 (б) в области орто-тетра перехода

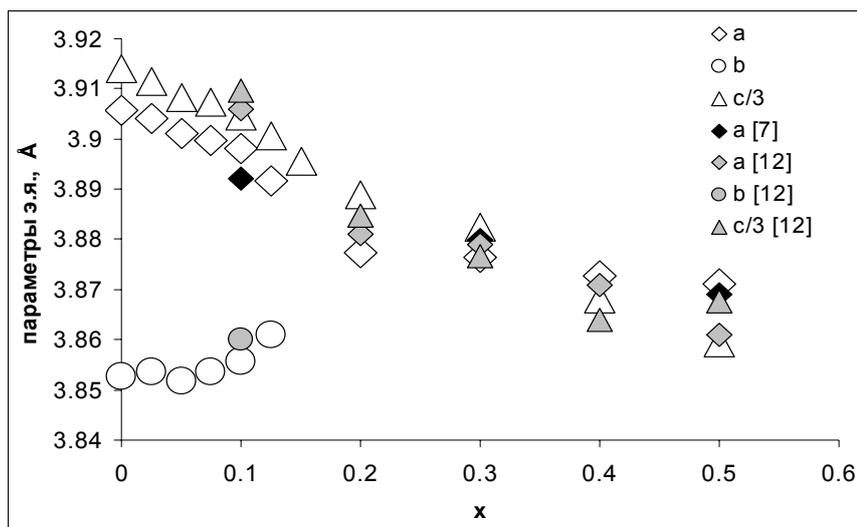


Рис. 2. Зависимость параметров элементарной ячейки твердых растворов  $123\text{SmSS}$  от степени замещения  $x$

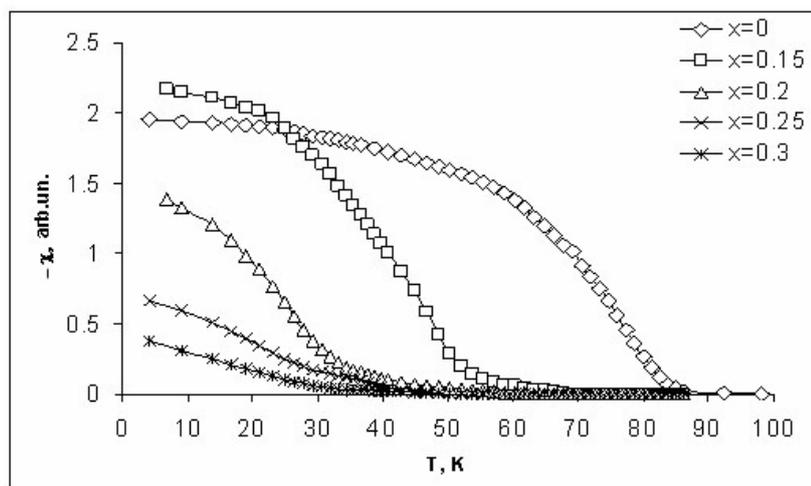


Рис. 3. Зависимость магнитной восприимчивости образцов  $123\text{SmSS}$  с разной степенью замещения  $x$  от температуры

растворов с составом  $0,125 < x < 0,3$  необходимо привлекать модель смеси частиц орторомбической и тетрагональной фаз, количественное соотношение между которыми постепенно меняется.

Таким образом, с одной стороны, одиночный узкий пик 113 на дифракционных картинах для всей серии твердых растворов указывает на отсутствие в системе неоднородности, связанной с наличием механической смеси разных по составу частиц. С другой стороны, выделяется область составов твердых растворов, для которой отдельные участки дифракционных спектров невозможно описать в рамках химически однофазной системы. Эта область составов

находится вблизи границы орто-тетра превращения и, по всей вероятности, определяется его характером.

Наблюдения с помощью электронной микроскопии показали, что керамики стехиометрического состава и с малыми степенями замещения ( $x < 0,1$ ) состоят из кристаллитов удлиненной формы с размерами порядка 30–50 мкм одинакового состава (рис. 5, а). При  $0,2 < x < 0,3$  наряду с крупными частицами появляются мелкие (2–3 микрона) зерна в виде параллелепипедов со срезанными вершинками, причем состав этих зерен достаточно однороден (рис. 5, б), соотношение Sm/Ba близко к заданному в шихте. При более высоких степенях замеще-

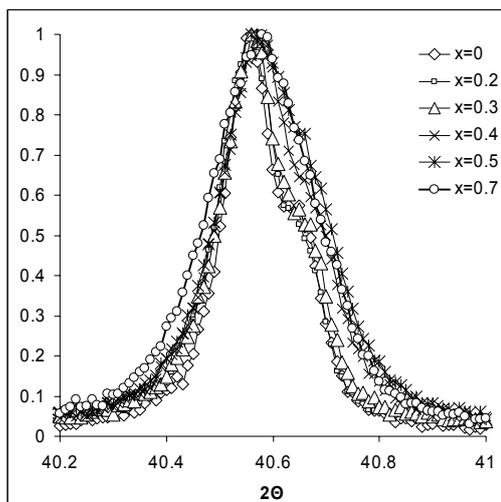


Рис. 4. Сравнение профилей отражения 113 образцов  $123\text{SmSS}$  с разным составом

ния ( $x > 0,3$ ) мелкие зерна становятся преобладающими. Отличительная особенность микроструктуры образцов с содержанием  $0,15 < x < 0,2$  состоит в том, что значительная часть крупных кристаллитов имеет вид «слоеного пирога» (рис. 5, в). Слои высотой  $0,5\text{--}0,8$  мкм различаются по соотношению Sm/Ba (рис. 5, г). Подобные слоистые образования характерны для распада твердых растворов по спинодальному механизму [19].

В рамках такой модели можно интерпретировать наблюдаемые нами особенности дифракционных характеристик и сверхпроводящих свойств следующим образом. При небольших  $x$  (до  $0,125$ ) замещение самарием бария происходит по всему объему в рамках орторомбической фазы. Сверхпроводящие свойства определяются упорядочением кислорода. При  $x > 0,125$  ромбическая фаза становится неустойчивой, происходит распад твердого раствора по спинодальному механизму с образованием в объеме каждой частицы слоистых микроструктур с вариацией состава. Дифракционные картины от таких модулированных структур представляют собой картину единственной обратной решетки в одних направлениях и усложнены сателлитами и эффектами диффузного рассеяния в других. Температура перехода в сверхпроводящее состояние образцов с содержанием Sm  $0,2 < x < 0,3$  практически не меняется, содержание сверхпроводящей фазы в образце падает. При  $x = 0,3$  тетрагональная ( $a \approx b \approx c/3$ ) фаза становится доминирующей, микроструксталлиты приобретают изометричную форму, размеры их уменьшаются почти на порядок по сравнению с образцами с меньшей концентрацией самария, что, по-видимому, отражает смену ме-

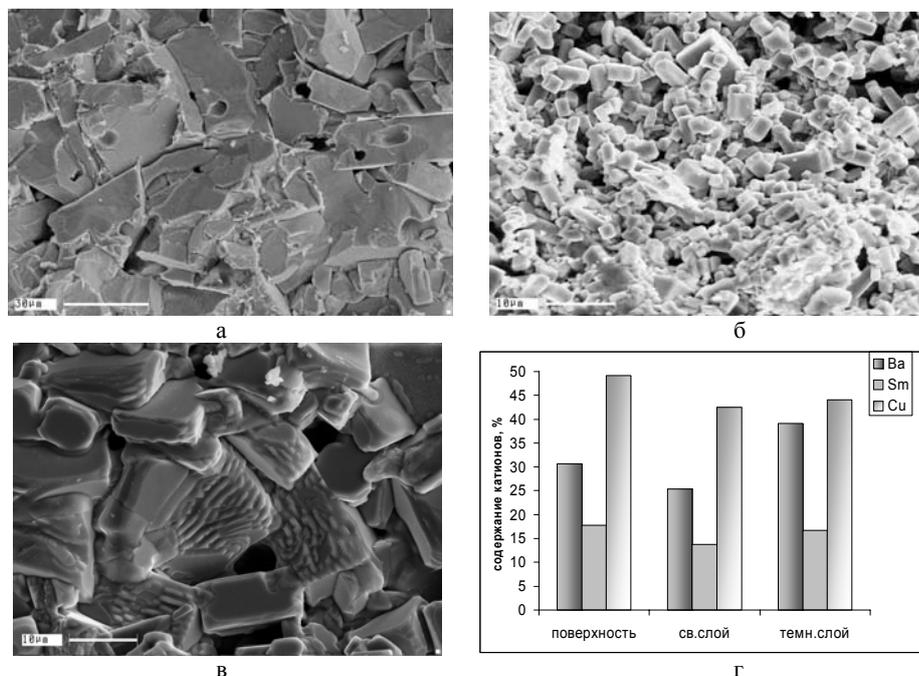


Рис. 5. Микроструктура поликристаллических образцов с разной степенью замещения:  $x = 0$  (а),  $x = 0,6$  (б),  $x = 0,2$  (в). Элементный состав различных участков слоистой частицы – на поверхности, светлом и темном слоях (г)

ханизма роста кристаллитов. При дальнейшем увеличении замещения ( $0,4 < x < 0,6$ ) микроструктура не меняется, рентгеновские картины образцов соответствуют тетрагональной 123 структуре, сверхпроводимость исчезает.

### Заключение

Выполненные исследования показали, что в самариевой системе возможно получение в воздушной среде стехиометрических сверхпроводящих образцов барий-самариевого купрата  $123\text{Sm}$  с достаточно высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние ( $92\text{--}89\text{ K}$ ). Предел замещения бария самарием в твердых растворах  $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ , синтезированных в найденных нами условиях синтеза достигает  $x = 0,7$ . При небольших значениях  $x$  ( $0 < x < 0,125$ ) замещение бария самарием происходит по всему объему в рамках ромбической фазы. Фазовый переход орто-тетра начинается при  $x \sim 0,125$ , происходит по механизму спинодального распада твердого раствора с образованием слоистых микроструктур с разным отношением  $\text{Sm}/\text{Ba}$  в слоях. Таким образом, в некотором интервале  $x$  в образце возникает чередование сверхпроводящих и несверхпроводящих пакетов толщиной в доли микрон, что обеспечивает хорошие условия для пиннинга.

Полученные данные полезны для понимания механизмов формирования возможных центров пиннинга в фазах типа  $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ .

### Список литературы

1. Murakami M., Yoo S.-I., Higuchi T. et al. Flux pinning in melt-grown  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  and  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  // Jpn. J. Appl. Phys. 1994. Vol. 33. P. L715–L717.
2. Goodilin E., Limonov M., Panfilov A. et al. 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. 1998. Vol. 300. P. 250–269.
3. Перишков Д. В., Гудилин Е. А., Макарова М. В. и др. Эволюция сверхпроводящей фазы  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$  при изотермическом отжиге // ДАН. 2002. Т. 383, № 5. С. 651–656.
4. Wolf Th., Kupfer H., Schweiss P. Influence of oxygen deficiency and Nd/Ba substitution on critical currents in  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$  single crystals // Physica C. 2000. Vol. 341–348. P. 1347–1348.
5. Murakami M., Sakai N., Higuchi T. et al. Melt-processed light rare earth element-Ba-Cu-O // Supercond. Sci. Technol. 1996. Vol. 9. P. 1015–1032.
6. Wu H., Kramer M. J., Dennis K. W., McCallum R. W. 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. 1997. Vol. 290. P. 252–254.
7. Трофименко Е. А., Григорашев Д. И., Олейников Н. Н. и др. Область существования твердых растворов состава  $\text{Sm}(\text{Ba}_{2-x}\text{Sm}_x)\text{Cu}_3\text{O}_z$  при  $P_{\text{O}_2} = 1$  атм // ДАН. 1997. Т. 356, № 2. С. 208–211.
8. Дрозд В. А., Багинский И. Л., Недилько С. А., Мельников В. С. Золь-гель синтез и структурные особенности твердых растворов  $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$  и  $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$  // ЖНХ. 2002. Т. 47, № 8. С. 1224–1227.
9. Koblishka M. R., Winter M., Hub A., Hartmann U., Murakami M. Nanoscale stripe structures in SmBCO superconductors // Journal of Physics: Conference Series. 2006. Vol. 43. P. 337–340.
10. Hu A., Sakai N., Murakami M. Solubility limit and crystallization of  $\text{Sm}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  // Physica C. 2002. Vol. 371. P. 19–26.
11. Hu A., Sakai N., Zhou H. et al. Air processing of ternary  $(\text{Sm},\text{Eu},\text{Gd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  superconductors with enhanced peak effects // Physica C. 2004. Vol. 402. P. 127–135.
12. Li S., Hayri E. A., Ramanujachary K. V., Greenblatt M. Orthorhombic-to-tetragonal transition in  $\text{R}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$  // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 38. P. 2450–2454.
13. Suematsu H., Kawano M., Onda T. et al. 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. 1999. Vol. 324. P. 161–171.
14. Швейкин Г. П., Губанов В. А., Фотиев А. А. и др. Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников. М.: Наука, 1990. 240 с.
15. Matskevich N. I., Krabbes G., Berastegui P. Thermodynamic characteristics of compounds in the Sm-Ba-Cu-O system // Thermochimica Acta. 2003. Vol. 397. P. 97–101.
16. Tret'yakov Yu. D., Goodilin E. A. Fundamental Chemical Aspects of the Synthesis of Neodymium-Barium Cuprates // Journal of Inorganic Chemistry. 2001. Vol. 46. Suppl. 3. P. S203–S234.

17. Козеева Л. П., Подберезская Н. В., Каменева М. Ю. и др. Исследование условий роста, состава и строения кристаллов Sm123 // ЖСХ. 2005. Т. 46, № 3. С. 477–486.

18. Lavrov A. N., Kozeeva L. P. Study of the antiferromagnetic and superconducting phase boundaries in  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (R=Tm, Lu). I: Anisotropic resistivity anomaly at the Neel

temperature // Physica C. 1995. Vol. 248. P. 365–381.

19. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.

*Материал поступил в редколлегию 17.06.2008*

**A. G. Blinov, M. Yu. Kameneva, L. P. Kozeeva**

**SUPERCONDUCTING PROPERTIES AND STRUCTURAL FEATURES  
OF SOLID SOLUTIONS ON THE BASE OF BARIUM-SAMARIUM CUPRATE**

Superconducting properties, structural and microstructural features of single-phase polycrystalline samples of barium-samarium cuprate and solid solution on the base of  $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$  (123Sm<sub>SS</sub>) with  $x = 0.0\text{--}0.7$  prepared in air were studied. It was shown that the solid solution decomposes at  $0.12 < x < 0.3$  by the spinodal mechanism to form layered microstructures with a variable Sm/Ba ratio. The data obtained are useful for understanding the mechanisms of the formation of possible vortex pinning centers in  $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$  phases with «light» Ln.

*Keywords:*  $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ , superconductivity, solid solution, decomposition.