

05.4

© 1990

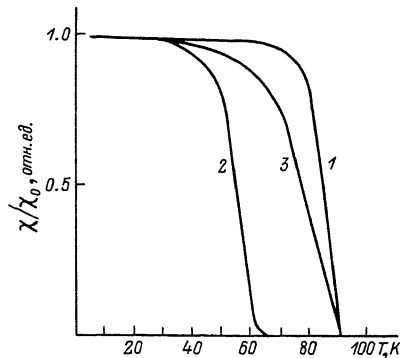
АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО  
СВЕРХПРОВОДНИКА  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Л.А. Алешина, С.В. Глазкова,  
В.П. Малиненко, О.А. Пашкова,  
А.Л. Пергамент, Г.Б. Стефанович,  
А.Д. Фофанов, Ф.А. Чудновский

В настоящее время наиболее распространенным способом контролируемого изменения кислородной стехиометрии ВТСП-материалов является высокотемпературный (до 900 °С) длительный отжиг в кислороде. Такой отжиг является, как правило, необходимым заключительным этапом при получении как керамических образцов, так и тонких пленок. В [1] впервые было показано, что использование кислородной плазмы позволяет существенно понизить температуру окисления, необходимую для образования ромбической фазы 1-2-3 с  $T_c \sim 90$  К. Для этого необходима выдержка образцов в плазме в течение нескольких сотен часов. Использование СВЧ-плазмы и подогрев образцов до температуры 400 °С позволяет снизить время окисления до 1-2 часов [2]. Одним из перспективных способов низкотемпературного окисления является электрохимическое (анодное) окисление [3], однако в литературе отсутствуют данные о применении этого способа в технологии ВТСП-материалов.

В настоящей работе исследовалась возможность анодного окисления  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Учитывая высокую химическую активность этого соединения при взаимодействии с водой, не представляется возможным использовать для этой цели стандартные электролиты (водные растворы кислот, щелочей и т.п.). Поэтому в качестве окислительной среды был выбран электролит, представляющий собой расплав смеси кислородсодержащих солей  $KNO_3$  и  $NaNO_3$ . Такой выбор обусловлен также возможностью изменять температуру эвтектики  $KNO_3 - NaNO_3$  в достаточно широком диапазоне: от 220 до 450 °С [3].

Исходные образцы были приготовлены по керамической технологии из оксидов иттрия и меди и карбоната бария. Контроль фазового состава и структуры образцов осуществлялся рентгенографическим методом на дифрактометре ДРОН-3.0 в  $CuK\alpha$  излучении. Рассеянное излучение монохроматизировалось кристаллом пиролитического графита. Рентгенограмма образца соответствует ромбической фазе  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с периодами решетки  $a = 3.824 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.889 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.684 \text{ \AA}$  и объемом элементарной ячейки  $V = 173.75 \text{ \AA}^3$ . Полученные значения соответствуют литературным данным для фазы 1-2-3 с величиной  $\delta \approx 0.1$  [4, 5]. Температура

Рис. 1. Отношение магнитной восприимчивости к величине  $\chi$  при  $T=4.4$  К ( $\chi_0$ ) в зависимости от температуры: 1 - исходный образец, 2 - после вакуумного отжига, 3 - после анодного окисления в расплаве.



сверхпроводящего перехода определялась из температурной зависимости магнитной восприимчивости, измеренной с помощью моста взаимной индукции, и составляла 92 К.

С целью понижения содержания кислорода был проведен отжиг исходных образцов в вакууме при давлении  $10^{-3}$  мм рт. ст и  $T=370$  °С в течение 8-10 минут. В результате термообработки происходит переход из ромбической фазы в тетрагональную с периодами  $a=3.859$  Å и  $c=11.715$  Å. Объем элементарной ячейки возрастает до  $174.49$  Å<sup>3</sup>. Значение  $\delta$  лежит в интервале 0.7-0.8. При этом  $T_c$  уменьшается до 60 К (рис. 1).

Целью настоящей работы было исследование перехода таких образцов обратно в девяностоградусную ромбическую фазу в результате их анодного окисления. Для этого использовалась электрохимическая ячейка, представляющая собой титановый цилиндрический сосуд, заполненный расплавом и снабженный внешним нагревателем для поддержания необходимой температуры. Анодом служил окисляемый образец, частично погруженный в электролит, а катодом - титановая ячейка. При пропускании тока через такую систему происходит внедрение ионов кислорода из электролита в образец и его окисление. Величина тока в процессе окисления поддерживалась постоянной, а условия окисления (ток, температура, время окисления) варьировались от образца к образцу. Типичные результаты для одного из образцов представлены на рис. 1. Для этого образца величина тока анодирования составляла 50 мА, время - 10 мин, температура - 380 °С (размеры образца:  $3.5 \times 1.5 \times 7$  мм<sup>3</sup>). На рис. 2 приведены фрагменты дифрактограмм для этого же образца в области отражения (020), (006) практически не разрешаются, а отражение (200) смещено в область больших углов  $2\theta$ , т.к.  $a < \frac{c}{3} \approx b$ . При переходе к тетрагональной фазе отражения (200) и (020) сливаются, а (006) выделяется в отдельный пик.

Представленные результаты однозначно указывают на то, что в результате анодного окисления восстанавливается ромбическая фаза с  $T_c=92$  К. Количественной характеристикой эффекта является

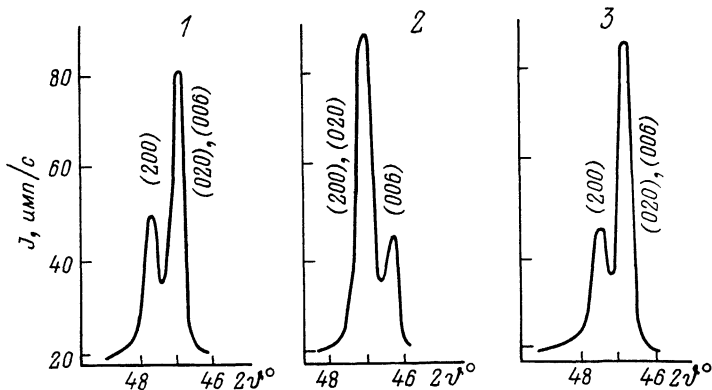


Рис. 2. Кривые распределения интенсивности рассеяния в области отражений (200), (020), (006). Номера кривых соответствуют нумерации в подписи к рис. 1.

отношение магнитной восприимчивости образца после окисления к величине  $\chi$  исходного (неотожженного) образца:  $\alpha = \frac{\chi_3}{\chi_1} \cdot 100\%$  при фиксированной температуре, например - 77 К (отметим, что на рис. 2 приведены нормированные кривые). Величина  $\alpha$  зависит как от конкретных особенностей исходного образца, так и от режима окисления, и для указанного образца составляет 41 %.

В образце, подвергнутом анодному окислению, переход в сверхпроводящее состояние является более размытым по температуре по сравнению с исходным (кривая 3 на рис. 1). Объем элементарной ячейки окисленного образца составляет  $173.73 \text{ \AA}^3$ , что совпадает с объемом ячейки исходного образца. Однако периоды решетки не достигли значений, соответствующих исходному состоянию:  $a = 3.832 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.883 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.672 \text{ \AA}$ , что, согласно приближенным оценкам, дает  $\delta = 0.25 \pm 0.05$ . Уменьшение  $\delta$  и, соответственно, увеличение „коэффициента восстановления“  $\alpha$  может быть достигнуто выбором оптимального режима анодирования.

Приведенные экспериментальные результаты показывают, что анодное доокисление образцов ВТСП с недостатком кислорода с целью получения ромбической фазы с  $T_C \sim 90 \text{ K}$  в отличие от таких известных способов, как высокотемпературный отжиг в кислороде и плазменное окисление, не требует длительного времени и высоких температур. Анодное окисление образцов ВТСП можно проводить и при температурах меньше  $380 \text{ }^\circ\text{C}$ . Кроме того, принципиально важной представляется возможность контролируемого управления стехиометрией образца по кислороду в процессе анодирования путем выбора соответствующего режима окисления. Величину  $\delta$  в соединении  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  можно изменять, варьируя прошедший через образец заряд, который определяется произведением

величины тока на время окисления. Необходимо однако иметь в виду, что выход по току реакции окисления не является стопроцентным, т.к. часть общего тока расходуется на побочную реакцию разряда ионов кислорода у поверхности образца, что уменьшает долю ионного тока (необходимого для окисления) в полном токе. Это связано с тем, что соединение  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  обладает достаточно высокой электронной проводимостью. Тем не менее, ионная проводимость по кислороду  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  при  $T \approx 380^\circ C$  не является пренебрежимо малой величиной, что и делает возможным процесс анодного окисления этого соединения.

Авторы благодарят С.Л. Шохора за помощь в проведении измерений магнитной восприимчивости.

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] B a g l e y B.G. et al. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 8. P. 622-624.
- [2] M i n o m o S. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 3. P. L411-L413.
- [3] А в е р ь я н о в Е.Е. Справочник по анодированию. М., 1988. 222 с.
- [4] M a r s h P. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 1. P. 874-877.
- [5] C a r p o n i J.J. et al. // Europhys. Lett. 1987. V. 3. N 12. P. 1301-1307.

Поступило в Редакцию  
10 июля 1989 г.

В окончательной редакции  
12 марта 1990г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 10

26 мая 1990 г.

0.4

©1990

О ПРИРОДЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА С РТУТНЫМ  
КАТОДОМ В ВАКУУМЕ

И.И. Б е й л и с

Несмотря на более чем 80-летнюю историю изучения процессов в катодном пятне дуги – области, где происходит рождение заряженных частиц, единая точка зрения относительно механизма его существования для различных металлов отсутствует. Наиболее загадочными считаются явления, возникающие при горении дуги на ртутном катоде.