

05.4;11

©1993

ТЕРМИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА ИЗ КЕРАМИКИ

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, ЛЕГИРОВАННОЙ СЕРЕБРОМ

Т.В.Крачино, М.А.Митцев, Ю.П.Степанов

Изучение процессов термического выделения кислорода из композитных сверхпроводников типа $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}-Ag$ представляет существенный интерес в силу того, что этими процессами в значительной степени определяются свойства сверхпроводящих образцов (в частности, температура сверхпроводящего перехода T_c и критическая плотность тока J_c), полученных с помощью высокотемпературных технологий. В настоящем сообщении описаны результаты исследования процесса удаления кислорода из керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, легированной серебром, при нагреве ее в вакууме.

Добавки атомов серебра в керамику $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в основном положительно влияют на ее свойства: возрастают T_c и J_c , уменьшается сопротивление и пористость образцов, увеличивается их пластичность и устойчивость по отношению к агрессивным средам [1,2]. Однако термическое выделение кислорода из керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}-Ag$, насколько нам известно, пока изучено недостаточно [2,3]. В исследовании [2], выполненном с помощью термогравиметрического метода на воздухе, лишь отмечается, что интенсивный выход кислорода из керамики с добавкой серебра (25 и 40 масс.%) начинается при существенно более низких температурах (на $150 \dots 200^\circ C$), чем для образцов без серебра. В работе [3] потеря кислорода керамикой $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}-Ag$ при нагреве образца в атмосфере гелия регистрировалась по изменению его сопротивления ρ . Эта методика, как и гравиметрическая, по сути своей является разрушающей, так как в процессе регистрации зависимостей $\rho = \rho(t)$ (t — время), путем анализа которых определялась энергия активации E процесса убыли кислорода, происходит существенное обеднение керамики кислородом и связанное с этим изменение свойств сверхпроводника. Возможно, что именно этим обстоятельством обусловлена нелинейность зависимостей $\ln(d\rho/dt)^{-1} = f(1/T)$, которые в работе без достаточных на то оснований аппроксимировались прямыми линиями, что

привело к не совсем корректному определению энергии активации процесс удаления кислорода по наклону этих прямых.

В настоящей работе для исследования термического выделения кислорода из сверхпроводящего композита $YBa_2Cu_3O_{6.93}-Ag$ использовалась масс-спектрометрическая методика, подробно описанная в [4]. Измерялись зависимости парциального давления кислорода P_{O_2} от температуры образца как при ее возрастании, так и при снижении. Для каждого образца проводились три серии таких измерений. За время эксперимента величина δ возрастала не более чем на $\Delta\delta \simeq 0.005$, т.е. в процессе регистрации зависимостей $P_{O_2}(T)$ изменением состава образца по кислороду можно было пренебречь. Малая величина $\Delta\delta$ обусловила хорошую воспроизводимость этих зависимостей, т.е. выделение кислорода носило стационарный характер. Это свидетельствовало об отсутствии этого процесса стадией диффузии атомов кислорода по решетке, т.е. диффузия успевала выравнивать его концентрацию по образцу.

Исследования были проведены на материалах двух составов: $YBa_2Cu_3O_{6.93}$ и $YBa_2Cu_3O_{6.93}-Ag(3 \text{ масс.}\%)$. Использовались образцы размером $7 \times 7 \times 2$ мм. Основным материалом $YBa_2Cu_3O_{6.93}$ с $T_c = 93$ К и $\Delta T = 1.5$ К изготовлялся керамическим методом [4]. Для приготовления композита с добавкой серебра исходный порошок $YBa_2Cu_3O_{6.93}$ тщательно перетирался с мелкодисперсным порошком серебра, а затем прессовался, спекался при 920° С и отжигался так же, как и основной материал.

На рисунке представлены зависимости парциального давления кислорода от температуры $\lg P_{O_2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для керамики $YBa_2Cu_3O_{6.93}$ (1) и композита с добавкой серебра (2). Из рисунка видно, что экспериментальные результаты хорошо аппроксимируются прямыми линиями.

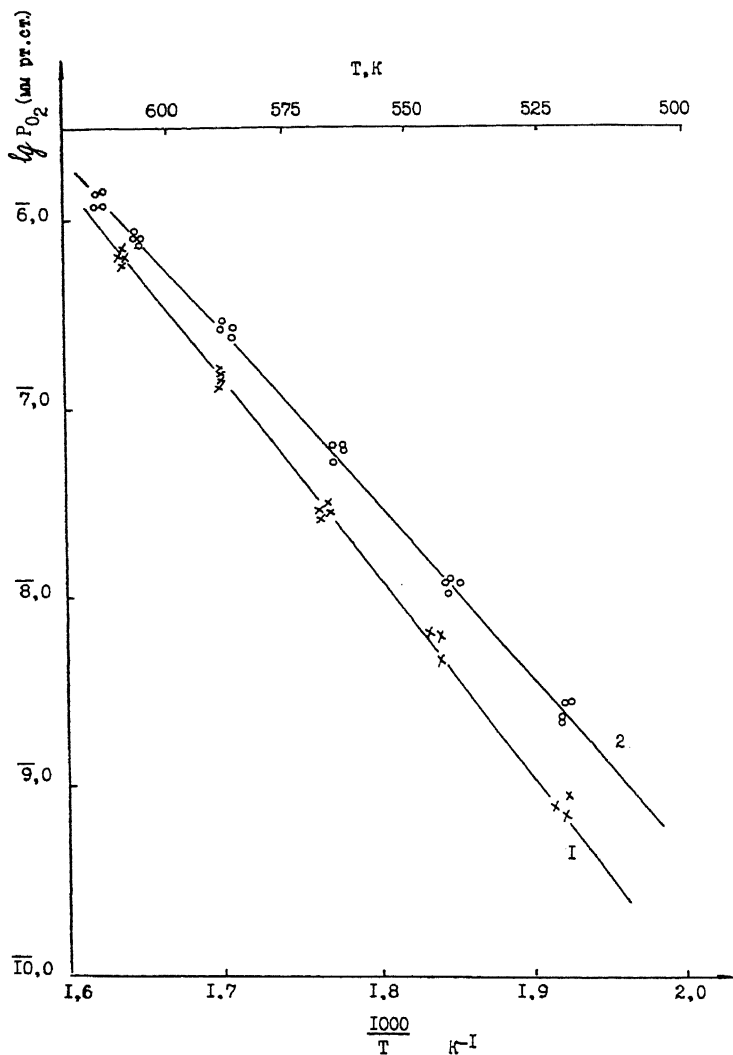
В стационарных условиях связь между потоком кислорода из образца ν и давлением кислорода в вакуумной камере выражается соотношением

$$\nu = sP_{O_2}, \quad (1)$$

где S — скорость откачки системы по кислороду. Зная ее, легко рассчитать величину ν , которая с учетом линейности экспериментальных зависимостей $\ln \nu = f\left(\frac{1}{T}\right)$ может быть представлена в виде

$$\nu = A \exp(-E/kT). \quad (2)$$

Для керамики $YBa_2Cu_3O_{6.93}$ значения параметров уравнения (2) оказались равными $E = 2.1$ эВ и $A = 6.3 \cdot 10^{31} \text{ с}^{-1}$.



Зависимость от температуры давления кислорода, выделяющегося из: 1 — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$, 2 — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}\text{-Ag}$ (3 масс. %).

Эти величины в пределах погрешности измерений совпадают со значениями, полученными в предыдущей работе [4]. Однако они существенно отличаются от данных для такой же керамики, полученных в работах [5,6], выполненных теми же авторами и теми же методами, что и работа [3]: $E = 1.7$ эВ и $A = 10^{12} \dots 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Это различие может быть

обусловлено недостатками метода измерений, использованного в работах [3,5,6], что отмечалось выше.

Добавка в керамику $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$ 3 масс.% серебра существенно изменила параметры уравнения (2): величина E уменьшилась на 0.3 эВ и стала равной 1.8 эВ, а величина A снизилась до значения $2.3 \cdot 10^{29} \text{ с}^{-1}$. Увеличение экспоненциального множителя в формуле (2) превысило уменьшение предэкспоненты A , в результате чего поток кислорода возрос. Это возрастание особенно существенно при низких температурах. Качественно результаты настоящей работы согласуются с результатами, полученными в [3]: добавление в керамику атомов серебра вызывает увеличение потока выделяющегося кислорода. Однако в наших опытах уменьшение энергии активации было несколько более существенным, чем в [3].

В нашей работе [4] было показано, что величина E в формуле (2) при стационарном выделении кислорода равна сумме величин $E = \Delta E + E_1$, где ΔE — энергия перехода атома кислорода из положения в цепочке 0(1) в незанятое состояние 0(5), а E_1 — энергия активации для перевода атома кислорода из приповерхностной области на поверхность. Введение серебра в керамику в принципе может влиять как на величину ΔE , так и на E_1 . Согласно проведенным исследованиям (см., например, работу [7] и литературу к ней) атомы серебра в композитах могут располагаться как по границам зерен, так и встраиваться в решетку керамики, замещая атомы меди. Однако большинство исследователей считает, что серебро, в основном, находится на границах зерен. Если это предположение верно, то введение в керамику $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ серебра должно в первую очередь вызывать изменение величины E_1 . Тогда, согласно данным настоящей работы, величина E_1 при легировании керамики серебром уменьшается на 0.3 эВ от значения $E_1 = 1.0$ эВ для $\text{YBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ [4] до $E_1 = 0.7$ эВ для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}\text{-Ag}$. Очевидно, что снижение активационного барьера для термического выделения кислорода при легировании керамики серебром следует учитывать при использовании высокотемпературных технологий для изготовления изделий из композита.

Работа выполнена в рамках проекта № 91097 Государственной программы "Высокомолекулярная сверхпроводимость".

Список литературы

- [1] Власенко К.Е., Русаков К.В., Тюрин Е.Г. // Обзоры по высокотемпературной сверхпроводимости. 1992. № 3(7). С. 3-43.
- [2] Сагарадзе В.В., Котов Ю.А., Арбузов В.Л., и др. // СФХТ. 1991. Т. 4. В. 10. С. 1962-1970.
- [3] Schrott A.G., Tu K.N., Yeh N.C. et al. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 4. P. 2910-2913.
- [4] Байков Ю.М., Дунаева Т.Ю., Крачино Т.В., Митцев М.А., Степанов Ю.П. // ФТТ. 1993. Т. 35. В. 6. С. 1457-1466.
- [5] Tu K.N., Park S.I., Tsuei C.C. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 25. P. 2158-2160.
- [6] Tu K.N., Tsuei C.C., Part S.I., Levi A. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 1. P. 772-775.
- [7] Сумароков С.Ю., Шевцов Н.И., Ткаченко В.Ф. и др. // СФХТ. 1993. Т. 6. В. 1. С. 216-218.

Физико-технический
институт им.А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
1 ноября 1993 г.

