

УДК 538.945+536.7

© 1991

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ СОСТАВОВ Ba—Y—Cu—O

*В. М. Егоров, Ю. М. Байков, В. А. Берштейн,
Т. В. Грачева, Ю. П. Степанов, С. К. Филатов,
Ф. А. Чудновский*

Методом ДСК и рентгеновской дифракции исследован ряд систем $Ba_2YCu_3O_y$ при вариации кислорода ($y=6.2\div 6.9$) путем термообработки при 800—1200 К с последующей закалкой. При нагревании в атмосфере азота и неизменном содержании кислорода в образце в ходе калориметрических опытов обнаружен экзотермический тепловой эффект в диапазоне температур 630—830 К, величина которого зависит от содержания кислорода и максимальна для составов с $y=6.5$. Энергия активации процесса тепловыделения оказалась равной $Q=1.5$ эВ и сопоставимой с энергией активации процесса диффузии кислорода в исследуемой системе.

После открытия Беднорцем и Мюллером [1] высокотемпературных оксидных сверхпроводников (ВТСП) сформировалось представление о решающей роли кислородной подсистемы в проявлении ими сверхпроводящих свойств. Возможность широкой вариации содержания кислорода, например, за счет переменной валентности меди $[(Cu_x^{+3}Cu_{1-x}^{+2})_3]$ в наиболее распространенных ВТСП системах $Ba_2YCu_3O_y$ позволила получать корреляционные соотношения между температурой перехода в сверхпроводящее состояние T_c и величиной y и т. д.

Вместе с тем стало ясно, что сверхпроводящее состояние $Ba_2YCu_3O_y$ определяется не только средним содержанием кислорода (y), но и структурным состоянием решетки, спецификой распределения в ней атомов кислорода, подвижностью последних, характером упорядочения кислородной подсистемы.

Отсутствие однозначной связи между величиной y и сверхпроводящими свойствами иллюстрируют данные [2]. Изменяя условия термического извлечения кислорода из $Ba_2YCu_3O_y$, можно при $y=6.67$ получать как $T_c=60$ К, так и $T_c=90$ К [3].

Определенная информация о состоянии решетки и распределении в ней кислородных атомов в квазистационарных условиях, когда диффузионная подвижность этих атомов заморожена, была получена методами рентгеновской и нейтронной дифракции, ИК спектроскопии, ЯМР и др. Так, например, обнаружены предпочтительные места размещения атомов кислорода в плоскостях $Cu1-O$, что приводит к образованию цепочек $\dots O-Cu1-O-Cu1 \dots$ [4].

Для оценки динамики поведения кислородной подсистемы в ВТСП важная информация может быть получена с помощью ДСК. Ранее были опубликованы калориметрические данные о тепловых эффектах, сопровождающих процессы адсорбции и десорбции кислорода из $Ba_2YCu_3O_y$ [5, 6], относящиеся к процессам взаимодействия в системе твердое тело—газ и напрямую не связанные с энергетическими изменениями в этом веществе.

Недавно [7-9] мы сообщили о возможности экспериментального наблюдения методом ДСК изменений в энергетическом состоянии $Ba_2YCu_3O_y$,

обусловленных перестроением неравновесной кислородной подсистемы в закаленных образцах при нагревании их в инертной атмосфере; при этом были зафиксированы экзотермические эффекты, не связанные с удалением или поглощением кислорода ($y = \text{const}$). Настоящая работа посвящена изложению этих результатов.

1. М а т е р и а л ы и м е т о д и к а и с с л е д о в а н и я

Образцы $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ изготавливались по керамической технологии из оксидов иттрия и меди и карбоната бария [10] в виде таблеток размером $1.5 \times 2 \times 5$ мм и затем отжигались при 400°C в среде кислорода до концентрации $y = 6.93$. Эти образцы (в виде таблеток или порошка с удельной поверхностью $0.2 \text{ м}^2/\text{г}$) являлись исходными для получения образцов с переменным y .

Вариация концентрации кислорода (y) достигалась термической обработкой — образцы $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ выдерживались при разных температурах ($750\text{—}1200 \text{ K}$) на воздухе в течение 6 ч, после чего подвергались закалке от температуры обработки в жидком азоте. Контроль за содержанием кислорода в образцах осуществлялся взвешиванием с точностью $\Delta y = \pm 0.01$.

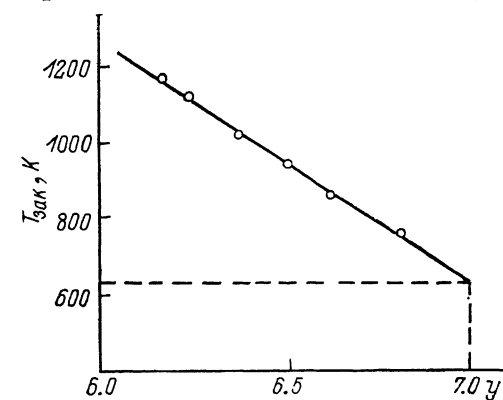


Рис. 1. Зависимость между температурой закалки (термической обработки) и содержанием кислорода в $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$, достигнутым в результате термической обработки.

На рис. 1 представлена экспериментальная зависимость между температурой обработки (закалки) $T_{\text{зак}}$ и величиной y в исследованных образцах $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$, выражающаяся линейной функцией. Из нее следует, что уменьшение концентрации кислорода в образцах путем термообработки с закалкой возможно лишь при $T_{\text{зак}} > 630 \text{ K}$, т. е. начиная с температур размораживания диффузионной (атомарной) подвижности кислорода в этих системах ($\sim 650 \text{ K}$ [11]). Величина y в этой серии образцов изменялась от 6.93 до 6.2.

Исходные образцы $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ с содержанием кислорода $y = 6.85 \div 6.93$ имели $T_c = 92 \text{ K}$ с шириной сверхпроводящего перехода не более 5 K по данным измерения проводимости и диамагнитной восприимчивости. При значительном уменьшении концентрации кислорода сверхпроводящие свойства утрачивались [2].

Тепловые свойства исследуемых образцов определялись по кривым ДСК, полученным на калориметре DSC-2 «Perkin—Elmer» в атмосфере азота при нагревании в диапазоне температур $400\text{—}850 \text{ K}$ со скоростями $v = 5 \div 40$ град/мин. Шкала теплового потока (теплоемкости) калибровалась по теплоемкости сапфира, а температурная шкала — по точкам плавления свинца ($T_{\text{пл}} = 600.5 \text{ K}$) и твердофазного перехода в K_2SO_4 ($T = 858.2 \text{ K}$).

Для увеличения чувствительности и точности определения величин тепловых эффектов ΔH общая теплоемкость исследуемого образца компенсировалась использованием в качестве эталона (во второй камере) аморфного кварца.

Рентгенографическое исследование проводилось на дифрактометре ДРОН-2 в CuK_α -излучении с графитовым монохроматором и германием в качестве внутреннего эталона. Параметры элементарной ячейки определялись методом НК по 5—12 максимумам.

На рис. 2 представлены кривые ДСК закаленных образцов с разным содержанием кислорода. Видно, что при их нагревании в диапазоне температур 660—860 К наблюдается тепловыделение с максимальной скоростью при T_{\max} . Экзотермические эффекты необратимы и при повторном сканировании отсутствуют (штриховые линии). Изменение энтальпии ΔH пропорционально площади между кривыми ДСК, полученными при I и II сканировании. Для образцов с крайними значениями $y=6.93$ и 6.19 экзотермические эффекты в этих условиях отсутствуют: кривые ДСК при первом и повторном нагревании совпадают (на рис. 2 не показаны).

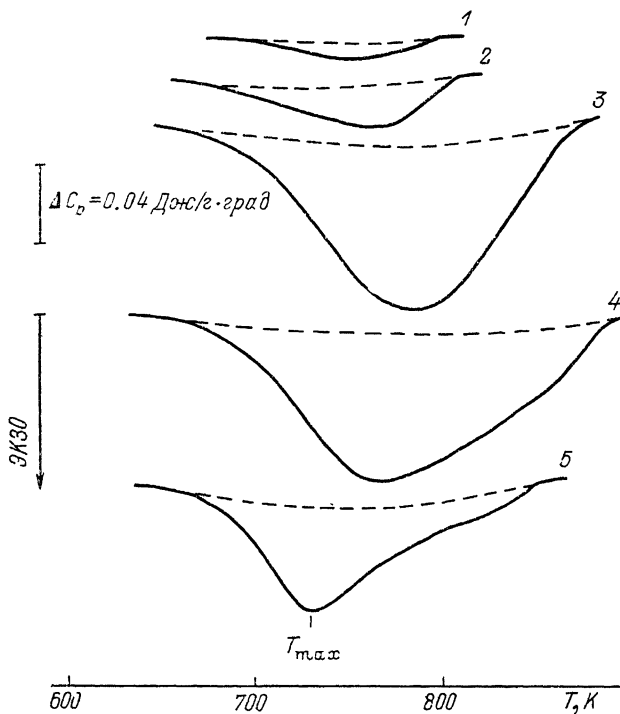


Рис. 2. Кривые ДСК закаленных образцов $Ba_2YCu_3O_y$ с различным содержанием кислорода.

$y=6.81$ (1), 6.73 (2), 6.50 (3), 6.38 (4), 6.26 (5). Скорость нагревания 20 град/мин. Штриховые линии — повторное нагревание.

Взвешивание образцов до и после завершения тепловыделения указало на неизменность веса и соответственно содержания кислорода в образцах. Иначе говоря, данные экзотермические эффекты не связаны с процессами взаимодействия исследуемых веществ с газовой средой, а характеризуют энергетические изменения в результате неких перестроений непосредственно в твердой фазе, высвобождение латентной энергии, запасенной в результате закалки.

Дополнительные специальные опыты также подтвердили невозможность объяснения эффектов абсорбцией образцами кислорода. Масс-спектроскопические измерения показали, что в газовом потоке азота, используемом в опытах, содержится менее 0.05% кислородной примеси. Простой расчет показал, что при этом вес образца за счет абсорбции кислорода не может возрасти на величину, превышающую погрешность измерения $\Delta y = \pm 0.01$. Тепловой эффект, сопровождающий абсорбцию, с учетом данных работы [5] не может превышать в этом случае величину $\Delta H \cong \cong 1.5$ Дж/г, что существенно меньше тепловыделения, обнаруженного в настоящей работе.

По окончании экзотермических пиков на кривых ДСК дальнейшее нагревание приводит, как правило, к появлению широких эндотерм. Соответствующий им процесс связан с выделением из образцов кислорода и действительно сопровождается уменьшением их веса. В нашей работе этот процесс не исследовался, и для его предотвращения нагревание прекращалось по завершении экзотермического процесса.

Для понимания природы наблюдаемых эффектов существенным являются рентгенографические измерения, а также полученные нами сведения о кинетике процесса тепловыделения и зависимости $\Delta H(y)$.

Априори можно было предположить, что энергия, запасенная в результате закалки исследуемых образцов и выделившаяся в виде тепла,

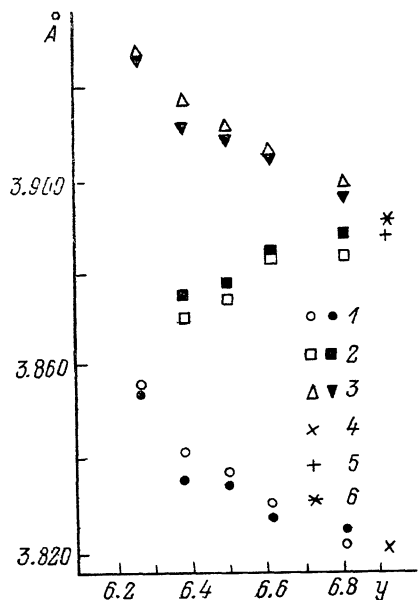


Рис. 3. Параметры решетки образцов $Ba_2YCu_3O_y$: a (1), b (2), c/3 (3).

Светлые значки — закалка, темные — после отжига; 4 — a, 5 — b, 6 — c/3, для исходного образца с $y=6.93$.

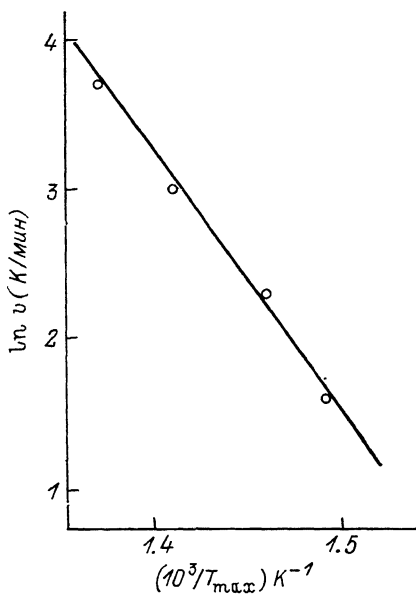


Рис. 4. Зависимость температуры максимума экзотермического пика от скорости нагрева закаленных образцов состава $Ba_2YCu_3O_{6.73}$.

определяется неравновесностью решетки и (или) положения наиболее подвижных элементов — кислородных атомов (кислородной подсистемы).

В закаленном твердом теле энергия запасается за счет упругих искажений решетки и различных дефектов упаковки, неравновесное (соответствующее $T_{зак}$) распределение которых зафиксировано закалкой. При нагревании таких тел происходит релаксация структуры — снятие искажений, перераспределение и аннигиляция дефектов.

Были проведены рентгенографические измерения серии образцов $Ba_2YCu_3O_y$ в закаленном состоянии и термически обработанных после закалки нагреванием в режиме ДСК. Из рис. 3 видно, что закалка и последующий отжиг (нагревание в режиме ДСК) не изменяют фазового состояния исходных образцов $Ba_2YCu_3O_{6.93}$: в диапазоне концентраций кислорода $y=6.93 \div 6.40$ сохраняется орторомбическая фаза. При этом зависимость параметров решетки от y носит известный характер [12] — уменьшение y сопровождается ростом параметра c и сближением параметров a и b (уменьшение «ромбичности»). В пределах же одной концентрации кислорода ($y=const$) параметры решетки закаленного и отожженного образцов практически одинаковы.

Полученные данные — неизменность параметров решетки и др. — показывают, что заметной структурой релаксации решетки при нагрева-

из закаленных образцов не происходит. Аналогичный вывод делается из результатов нейтронографических измерений [13].

ДСК позволяет определить энергию активации процесса тепловыделения простым методом [14]. В настоящей работе с этой целью производилось нагревание с различными скоростями $v=5\div 40$ град/мин серии одинаковых образцов состава $Ba_2YCu_3O_{6.73}$. По смещению температуры T_{max} (рис. 2) строилась экспериментальная зависимость $\ln v$ ($1/T_{max}$). Как видно из рис. 4, она оказалась линейной, что характерно для аррениусовского процесса с независимым движением кинетических единиц.

По наклону этой зависимости и соотношению $Q = -Rd \ln v/d(1/T_{max})$ была определена энергия активации экзотермического процесса $Q=1.5$ эВ. Эта величина соответствует энергии активации диффузии атомарного кислорода в данной решетке, составляющей, по разным оценкам [15, 16],

$\sim 1.3\div 1.7$ эВ. Следовательно, обнаруженный экзоэффект оказывается связанным с диффузионным перераспределением атомов в неравновесной кислородной подсистеме.

На рис. 5 показана зависимость изменения энтальпии (теп-

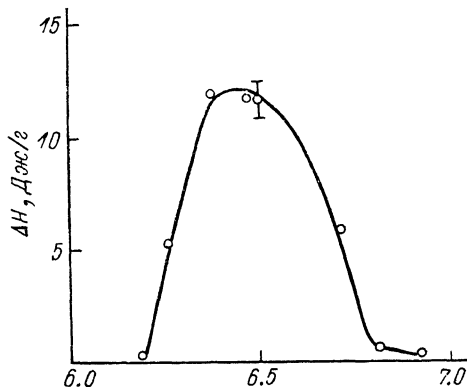


Рис. 5. Зависимость тепловыделения — площади экзотермических пиков на кривых ДСК закаленных образцов $Ba_2YCu_3O_y$ от содержания кислорода (y).

ловыделения) ΔH от содержания кислорода y в закаленных образцах $Ba_2YCu_3O_y$. Зависимость имеет экстремальный характер. Величина ΔH максимальна при $y=6.4\div 6.5$ и стремится к нулю как при $y=6.8\div 6.93$, так и при $y=6.2$.

Анализ данных, касающихся характера заполнения кислородных позиций [10], позволяет предположить следующий механизм перестройки кислородной подсистемы в закаленных образцах $Ba_2YCu_3O_y$.

Закалка фиксирует характерное для высоких температур распределение атомов кислорода в позициях 0, 1/2, 0 («печочки») и 1/2, 0, 0 («каналы»), причем соотношение концентраций кислорода в этих позициях в условиях равновесия при $T_{зак}$ равно $\sim 1:1$. При низких температурах это соотношение оказывается неравновесным: концентрация кислорода в «каналах» избыточна.

При нагревании закаленных образцов, начиная с температуры проявления атомарной диффузионной подвижности кислорода, происходит перестройка кислородной подсистемы — перескоки избыточных атомов кислорода из «каналов» в «печочки». Этот процесс перехода в более энергетически устойчивое положение (энергия связи решетки с атомом кислорода в «печочках» выше) сопровождается выделением энергии.

Экстремальный характер зависимости $\Delta H(y)$ можно объяснить тогда следующим образом.

При большой концентрации кислорода ($y=6.8\div 6.93$) степень заполнения кислородных позиций достаточно высока, ввиду чего создание при закалке существенной неравновесности распределения атомов кислорода затруднено. В итоге экзотермический эффект на кривых ДСК закаленных образцов с высоким содержанием кислорода практически отсутствует. При низкой концентрации кислорода ($y=6.2$) тепловыделение также незначительно, но, очевидно, по иной причине: интегральный эффект мал именно из-за недостаточного числа диффундирующих кислородных атомов.

Достижение наибольшего экзотермического эффекта при средней концентрации кислорода $y=6.5$ можно объяснить оптимальным соотношением двух указанных конкурирующих факторов процесса перестроения кислородной подсистемы: наряду со значительным количеством кинетических единиц — атомов кислорода, участвующих в перестроении, — имеет место и значительная степень неравновесности подсистемы в закаленных образцах. В результате при $y=6.5$ обеспечивается наибольшая степень перестроения кислородной подсистемы при нагревании. Итак:

1. В закаленных образцах $Ba_2YCu_3O_y$ при условии сохранения концентрации кислорода ($y=const$) обнаружен экзотермический тепловой эффект в температурном диапазоне 650—830 К.

2. Экспериментально полученное значение энергии активации процесса тепловыделения, совпадающее с энергией активации диффузии атомарного кислорода в решетке $Ba_2YCu_3O_y$, позволяет отнести обнаруженный тепловой эффект к процессу перестройки неравновесной кислородной подсистемы.

3. Обнаруженный экстремальный характер зависимости величины теплового эффекта от концентрации кислорода с максимумом при $y=6.5$ обусловлен, по-видимому, оптимальным соотношением концентрации атомарного кислорода и степенью неравновесности распределения атомов кислорода после закалки.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Bednorz J. G., Muller K. A. // *Z. Phys. B. Cond. Mat.* 1986. V. 64. P. 189—193.
- [2] Байков Ю. М., Шохор С. Л., Чудновский Ф. А., Степанов Ю. П., Филатов С. К., Горская М. Г. // *Сверхпроводимость*. 1990. Т. 3. № 9. С. 2090—2094.
- [3] Байков Ю. М., Филатов С. К., Семин В. В., Горская М. Г., Шохор С. Л. // *Письма в ЖТФ*. 1990. Т. 16. № 3. С. 76—79.
- [4] Antson O. K., Niismaki P. E., Poory H. O. // *Solid State Commun.* 1987. V. 64. N 5. P. 757—760.
- [5] Krebs H. U., Bremert O. // *J. Less-Common Met.* 1989. V. 150. P. 159—166.
- [6] Glowacki B. A., Highmore R. J., Peters K. F., Greer A. L., Evetts J. E. // *Supercond. Sci. Technol.* 1988. V. 1. P. 7—11.
- [7] Baikov Yu. M., Chudnovskii F. A., Bershtein V. A., Davydov V. Yu., Gorskaya M. G., Egorov V. M., Filatov S. K., Shalkova E. K., Shokhor S. L., Stepanov Yu. P. // *Abstr. Appl. HTSC Conf. Colorado, USA, 1990*. P. 43.
- [8] Baikov Yu. M., Chudnovskii F. A., Bershtein V. A., Davydov V. Yu., Gorskaya M. G., Egorov V. M., Filatov S. K., Shalkova E. K., Shokhor S. L., Stepanov Yu. P. // *Abstr. Sov. — Germ. Sem. Karlsruhe, BRD, 1990*.
- [9] Baikov Yu. M., Filatov S. K., Bershtein V. A., Bogatova T. A., Gorskaya M. G., Egorov V. M. // *Abstr. Conf. «Sol. State Chem.»*. Odessa, USSR, 1990. P. 148.
- [10] Грабой И. Э., Кауль А. Р., Метлин Ю. Г. *Химия и технология высокотемпературных сверхпроводников. Химия твердого тела (Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР)*. 1989. Т. 6. 142 с.
- [11] Degtyarova V. F., Zharikov O. V., Kremenskaya I. N., Nikolayev R. K., Osipian Yu. A., Palnichenko A. V., Sidorov N. S., Shehtman V. Sh. // *Solid State Comm.* 1989. V. 70. N 5. P. 561—563.
- [12] Филатов С. К., Семин В. В., Трофимов В. Б., Назаренко А. В. // *Высокотемпературная сверхпроводимость*. Л.: Машиностроение, 1990. В. 1. С. 266—376.
- [13] Greaves C., Slater P. R. // *Sol. St. Comm.* 1990. V. 74. N 7. P. 591—594.
- [14] De Bolt M., Eastel A., Macedo P., Moynihan C. // *J. Amer. Cer. Soc.* 1976. V. 59. N 1—2. P. 16—21.
- [15] Байков Ю. М., Элькин Б. М., Никитин С. Е., Грабой И. Э., Шапиро Я. А. // *Письма в ЖТФ*. 1988. Т. 14. № 19. С. 1816—1819.
- [16] Ikuma Y., Akiyoshi S. // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 64. N 8. P. 3915—3917.