

05.2; 05.4

© 1991

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
И ГИДРАТАЦИИ НА КИСЛОРОДНУЮ
НЕСТЕХИОМЕТРИЮ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КЕРАМИКИ $YBa_2Cu_3O_y$

В.П. Попов, М.В. Калинина,
П.А. Тихонов, А.В. Комаров,
Л.В. Морозова, Е.М. Трусова,
В.Б. Глушкова

В ряде экспериментальных исследований [1–3] установлено существенное влияние термической предыстории на электрические свойства керамических образцов $YBa_2Cu_3O_y$. Такое влияние обусловлено прежде всего протеканием окислительно-восстановительных процессов в этой системе, приводящим к нестехиометрии по кислороду и валентных переходах в атомах меди [4–6].

В зависимости от условий термообработки, величина „у“ в $YBa_2Cu_3O_y$ может меняться от 7 до 6, а транспортные свойства варьироваться от высокотемпературного сверхпроводника до моттовского изолятора. Механизм электропереноса в ВТСП на основе CuO пока не ясен, остаются открытыми вопросы о валентности меди и вкладе пероксидных состояний, хотя достаточно выявлена важная роль слоев (CuO_2) флуктуирующими зарядами на ионах меди и кислорода [7].

Задачей настоящего исследования было изучить влияние термической обработки в различных газовых средах на кислородную нестехиометрию в керамических образцах $YBa_2Cu_3O_y$ и их электрические свойства. Сопоставлены электрические свойства кислородно-дефицитных и частично гидратированных образцов $YBa_2Cu_3O_y$ и рассмотрены их специфические особенности.

Образцы керамики исходного состава $YBa_2Cu_3O_y$ были синтезированы из смеси оксидов иттрия, меди и карбоната бария при температуре 1223 ± 5 К в течение 24 ч с последующим отжигом на воздухе при 873 ± 5 К в течение 20 ч. Полученная керамика обладает развитой внутренней поверхностью, открытая пористость составляла 20 ± 5 %. По результатам иодометрического определения показатель „у“ в формуле $YBa_2Cu_3O_y$ составляет 6.9 ± 0.03 .

Исследование проводилось с использованием методов термометрии, измерения удельной электропроводности в широком температурном интервале и рентгенофазового анализа на установке ДРОН-3. Образцы обладали металлической проводимостью в области температур ниже 700 К и сверхпроводимостью в области „азот-

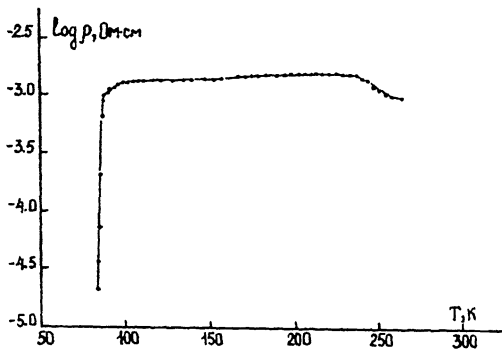


Рис. 1. Температурная зависимость величины удельного сопротивления исходного образца $YBa_2Cu_3O_{6.90}$. Токвые электроды серебряные, зонды медные, посеребренные.

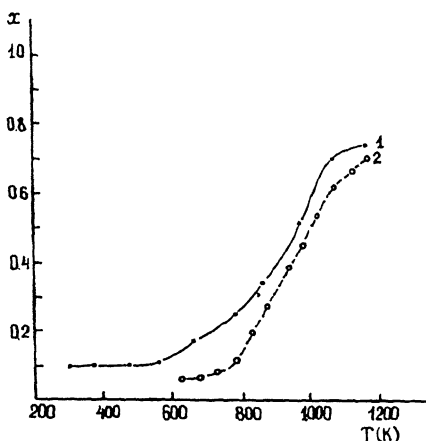


Рис. 2. Зависимость параметра "x" в формуле $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ от температуры. Кривая 1 - по данным термомассометрии, кривая 2 - по данным из работы [7], закаленные образцы.

ных температур". На рис. 1 представлена температурная зависимость величины удельного сопротивления в области температур от 77.4 до 280 K.

Было проведено термомассометрическое исследование исходного соединения $YBa_2Cu_3O_y$ и продуктов частичной гидратации при нагревании на воздухе в интервале температур 295-1173 K и охлаждении от 1173 K до комнатной температуры.

В табл. 1 представлены наиболее характерные термомассометрические данные, полученные с помощью установки ЭМ-5-3М (электронные термовесы).

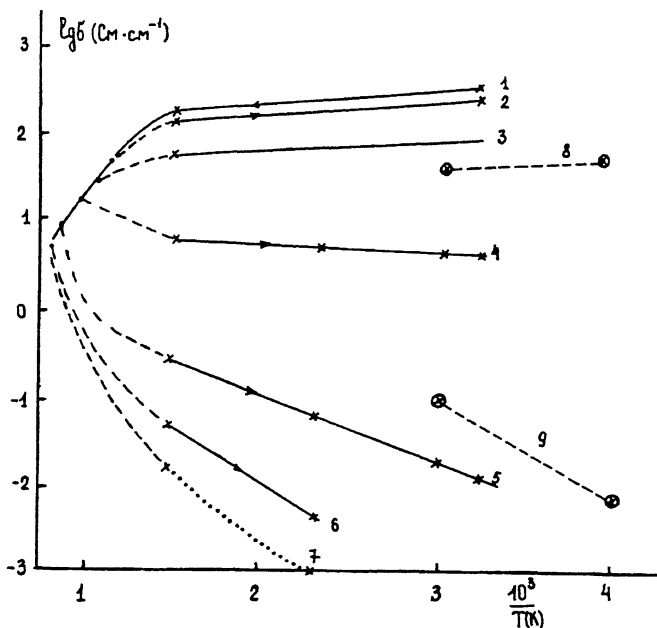


Рис. 3. Кривые температурной зависимости удельной электропроводности образцов $YBa_2Cu_3O_y$ * после различной температурной обработки на воздухе: 1 - кривая нагрева образца исходного состава $YBa_2Cu_3O_{6.9}$; 2 - образец закален от 820 K, $y=6.81 \pm 0.03$; 3 - 920 K, $y=6.63 \pm 0.03$; 4 - 980 K, $y=6.55 \pm 0.03$; 5 - 1080 K, $y=6.39 \pm 0.03$; 6 - 1180 K, $y=6.30 \pm 0.03$; 7 - температурная зависимость для SiO ; 8 - образец $YBa_2Cu_3O_y \cdot xH_2O$ (табл. 1, № 2); 9 - образец $YBa_2Cu_3O_y \cdot xH_2O$ (табл. 1, № 3).

* Значения „y“ для закаленных образцов получены согласно кривой 2, рис. 2.

В исходном образце изменение массы из-за выделения кислорода наиболее интенсивно осуществляется при 773–973 K (обр. № 1), общее изменение массы составляет 1.6 масс.%; этот процесс практически обратим при охлаждении образцов на воздухе, однако с некоторым гистерезисом. По данным термомассометрии для $YBa_2Cu_3O_y$, где $y=7-x$, была рассчитана температурная зависимость параметра „x“ при охлаждении образцов на воздухе. Полученная зависимость приведена на рис. 2, где приведены также результаты из работы [8], полученные из иодометрических определений на закаленных образцах. Полученные нами результаты и данные из работы [8] в пределах погрешности измерений хорошо коррелируют (например, $x=0.10 \pm 0.03$ при $T=770$ K). Завышенные значения содержания кислорода (заниженное значение „x“) объясняется невозможностью достижения условий идеальной закалки высокотемпературного состояния в работе [8].

Т а б л и ц а 1

Данные термомассометрического анализа образцов исходного состава (1) и после обработки в парах воды* при 333 ± 5 К в течение 1 ч (2) и 4 ч в атмосфере паров воды без CO_2 (3). (Верхняя строчка каждой колонки - нагрев, нижняя - охлаждение)

Т(К)	295	373	473	573	673
№ обр.					
1	0	0	0.05	0.122	0.278
$\Delta m \%$	0.1	0.1	0.1	0.1	0.22
2	0	0.507	0.714	0.962	1.12
$\Delta m \%$	0.67	0.67	0.67	0.69	0.77
3	1.80	1.80	1.80	1.80	1.81
$\Delta m \%$					
Т(К)	773	873	973	1073	1173
№ обр.					
1	0.507	0.896	1.312	1.66	1.64
$\Delta m \%$	0.36	0.69	1.12	1.54	1.64
2	1.16	1.212	1.421	1.60	1.69
$\Delta m \%$	0.82	1.19	1.67	1.73	1.69
3	1.88	1.05	2.29	2.7	2.95
$\Delta m \%$					

* $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 20$ КПа.

На рис. 3 приведены кривые температурной зависимости удельной электропроводности образцов состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ после различной термической обработки на воздухе и в парах воды. Кривая 1 представляет температурную зависимость величины σ в процессе первоначального нагрева исходного образца. Условия получения остальных кривых приведены в подписях к рисунку. Закалка осуществлялась быстрым выниманием образца из печи вместе с измерительной ячейкой (скорость охлаждения $20^\circ/\text{с}$).

В табл. 2 приведено влияние температуры, от которой происходит закалка образцов на величины удельного сопротивления ρ , термо ЭДС (α) и энергию активации электропроводности E соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. Количество кислорода в формуле для закаленных образцов приведено по данным термомассометрии, проведенной на параллельных образцах.

Исследовалось также влияние отжига в среде аргона с $P_{\text{O}_2} \sim 4 \cdot 10^{-3}$ атм при 820 К (550°C) на электрические свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (рис. 4).¹ По сравнению с воздухом сопротивление

¹Для этого образец предварительно нагревали на воздухе до 820 К и при этой температуре в систему запускали аргон. После выдержки в аргоне электрические измерения проводили во время охлаждения также в среде аргона.

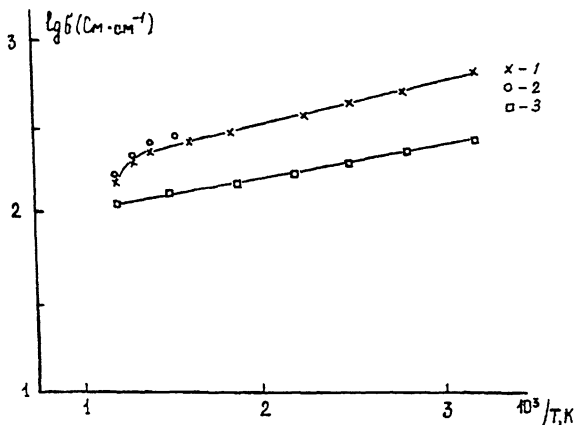


Рис. 4. Температурная зависимость ρ в среде воздуха (1), кислорода (2) и аргона (3).

образца возросло на 300 %, причем равновесное значение ρ при переходе от воздуха к аргону устанавливалось за 6–7 мин при 820 К. Как видно из рис. 4, в среде аргона сохранялся металлический ход проводимости. После отжига в аргоне при 300 К: $\rho = 5.5 \cdot 10^{-3}$ Ом·см, $\alpha \approx 40 \pm 5$ мкв/град. Аналогичный цикл измерений был проведен и в среде кислорода (рис. 4).

Таким образом, отмечается количественная связь между окислительно-восстановительными процессами и электрическими свойствами керамики $YBa_2Cu_3O_y$.

Изменения электрических свойств в результате гидратационного старения [9] в целом аналогичны изменению электрических свойств при потере кислорода из решетки $YBa_2Cu_3O_y$; так, кривая 8 на рис. 3 представляет температурную зависимость ρ в образце после 1-часовой гидратации в парах воды (см. табл. 1, № 2). Как видно из хода кривой, частично гидратированный образец сохраняет металлоподобный ход проводимости, причем уровень проводимости снижается так же, как у кислороднодефицитных образцов. Таким образом, можно сделать вывод, что между этими процессами имеется достаточная аналогия, которая может быть проиллюстрирована следующими обобщающими уравнениями: $2\bar{O} \rightleftharpoons O^{2-} + 1/2 O_2 \uparrow$ (восстановление), $2O^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2OH^-$ (гидратация). Так как, вероятно, именно избыточные ионы O^- ответственны за дырочный электроперенос в $YBa_2Cu_3O_y$ [10], снижение их концентрации в результате обоих вышеописанных процессов приводит к снижению уровня проводимости, которая является трехмерным свойством кристаллов [11]. Более глубокая гидратация (см. табл. 1, № 3) приводит к существенному изменению электрических свойств образца – кривая 9 на рис. 3. Согласно данным работы [9],

Т а б л и ц а 2

Свойства образцов керамики $YBa_2Cu_3O_y$, закаленных от различных температур в воздушной среде

T(K) закалки	$\rho, \text{Ом}\cdot\text{см}$ (300 K)	E, эВ	$\alpha, \text{мкВ}/\text{град}$ (300 K)	$y \pm 0.03$	Структура (300K)
700	$\sim 2 \cdot 10^{-3}$	-0.03	3-10	6.88	Орторомбич.
820	$\sim 4 \cdot 10^{-3}$	-0.02	~ 20	6.83	"
920	$\sim 1 \cdot 10^{-2}$	-0.02	~ 40	6.73	"
980	$\sim 1 \cdot 10^{-1}$	0	100	6.50	Орторомб.-тетр.
1080	~ 100	0.15	200	6.32	Тетрагональн.
1180	~ 1000	0.25	250	6.28	Три фазы

в этом случае происходит распад исходной фазы $YBa_2Cu_3O_y$ на Y_2BaCuO_5 и $\alpha - Ba(OH)_2$.

Таким образом, на основании приведенных результатов установлена аналогия процессов, связанных с высокотемпературным восстановлением и гидратационным старением $YBa_2Cu_3O_y$. Конечно, энергетика гидратационных процессов существенно отличается от энергетики окислительно-восстановительных превращений и представляет собой самостоятельный вопрос для дальнейшего исследования.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Cava R.J., Battlogg B.H., Chen C.H. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 10. P. 5719-5722.
- [2] Song Y. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 4. P. 2858-2861.
- [3] Patil D., Karthikeyan Y. // J. Mat. sci. Lett. 1989. N 8. P. 1199-1202.
- [4] Грабой И.Э., Пугляев В.И. // Журнал Всесоюзного химического общества. 1989. Т. 34. № 4. С. 473-480.
- [5] Avignon S.M., Bennemann K.N. // S.S. Commun. 1989. V. 69. N 10. P. 999.
- [6] Комаров А.В., Новиков А.И. // СФХТ: 1990. Т. 3. № 1. С. 125-130.
- [7] Третьяков Ю.Д. // Журнал Всесоюзного химического общества. 1989. Т. 34. № 4. С. 436-445.

- [8] K i s h i o K. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 7. P. 1228-1230.
- [9] Тихонов П.А., Попов В.П., Комаров А.В., Калинина М.В., Глушкова В.Б., Деген М.Г. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 1. С. 114-118.
- [10] R a o C.N. // Physica C. 1988. V. 153. P. 1762.
- [11] О с и п њ я н Ю.А. // Наука в СССР. 1989. № 2. С. 2.

Поступило в Редакцию
9 января 1991 г.