

ДИЛАТОМЕТРИЯ И ТЕРМОМИКРОГРАВИМЕТРИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СВЕРХПРОВОДНИКА $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ В ПРОЦЕССЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВОДОРОДОМ

Л. А. Рудницкий, В. В. Моцалков, А. Р. Кауль,
И. Э. Грабой, Ю. Д. Третьяков

Механизм высокотемпературной сверхпроводимости в металлокерамиках типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ пока не выяснен. Однако проведенные к настоящему времени исследования [1] показали, что атомы кислорода решетки играют в изучаемом феномене существенную роль. Обнаружено [1, 2], что между температурой сверхпроводящего перехода T_c и дефицитом кислорода x имеет место обратная корреляция. При увеличении концентрации кислородных вакансий до $x=0.6\div 0.7$ образец вообще утрачивает сверхпроводящие свойства. Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предположить, что увеличение концентрации слабосвязанного кислорода решетки приводит к росту T_c . Поэтому исследование слабосвязанного кислорода решетки представляет значительный интерес. Для этой цели в настоящей работе применена методика термодесорбции в токе водо-

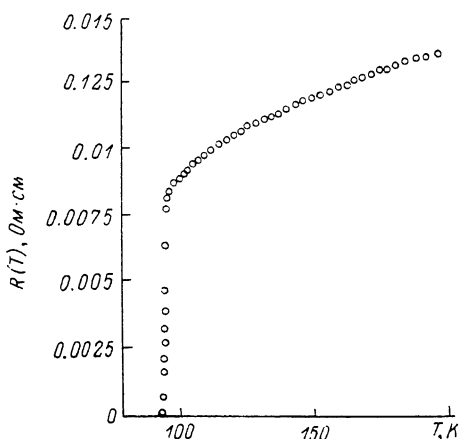


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления $R(T)$ высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x=0.08$).

рода — сканирование концентрации кислорода решетки по температуре восстановления. Применение водорода позволило резко понизить температурный интервал удаления кислорода из решетки и выделить значительную часть кислорода уже до $400\text{—}450^\circ\text{C}$. В то же время при нагреве образцов на воздухе удаление кислорода при этой температуре только начинается [3].

Термомикрогравиметрию в токе водорода сочетали с прецизионным дилатометрическим анализом, оказавшимся информативным методом исследования высокотемпературных сверхпроводников.

Был изучен сверхпроводник $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ однофазный, близкого к стехиометрическому состава с небольшим дефицитом кислорода ($x=0.08 \pm \pm 0.03$), приготовленный по криохимической технологии [4]. Концентрацию кислорода определяли с помощью химического анализа.

Температурная зависимость сопротивления исследованного образца представлена на рис. 1. Сверхпроводящий переход происходит при температуре $T_c=89\text{ К}$.

Термомикрогравиметрический анализ проводили на микровесах «Сартorius-4102», через которые продували водород (примерно 15 л/ч), очищаемый охлажденным до 77 К активированным углем. Образец (кусочек таблетки) весил около 150 мг. Регистрацию веса и температуры проводили с помощью цифрового вольтметра и ЦПУ. Изменение веса регистрировали с точностью до 0.01 мг.

Дилатометрический анализ выполняли на дилатометре ED-408 фирмы Нетш. Образец для исследования удлинения в процессе восстановления представлял собой вырезанный из таблетки стержень длиной около 10 мм. Изменение его длины регистрировали с помощью цифрового вольт-

метра и ЦПУ с точностью до 10^{-4} мм. Водород, продуваемый через дилатометр, очищался так же, как в термомикровесовом установке. Скорость линейного изменения температуры составляла 2—2.5 К/мин.

На рис. 2 приведена термомикровесовая кривая процесса восстановления металлокерамики $YBa_2Cu_3O_{6.92}$ (1) и соответствующая дилатограмма (2). По оси ординат отложено в первом случае количество атомов кислорода в молекуле, удаленное из керамики; во втором — относительное удлинение образца. Восстановление начинается при 140—150 °С. Наблюдаемая при более низких температурах потеря массы связана, по-видимому, с десорбцией воды. Термомикровесовая кривая идет относительно монотонно до 380 °С, после чего скорость восстановления резко замедляется, падая почти до нуля. После площадки длиной около 50 К процесс восстановления возобновляется. Площадка отвечает потере около 1.4 атома кислорода/молекулу. Здесь все изменение

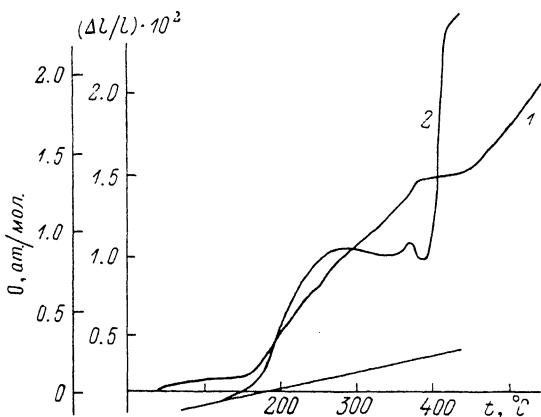


Рис. 2. Зависимости количества атомов кислорода, удаленных из керамики $YBa_2Cu_3O_{6.92}$ (1) и относительного удлинения $\Delta l/l$ (2) от температуры при восстановлении металлокерамики водородом.

веса образца мы связываем с удалением кислорода из кристаллической решетки. Если учесть значение дефицита кислорода $x=0.08$, то положение площадки будет соответствовать утрате решеткой около 1.5 атома кислорода.

Как показывают нейтронографические эксперименты [5], в первую очередь уходит кислород «цепочек» из позиции O1.

Удаление кислорода из решетки приводит к ее резкому расширению. (кривая 2 на рис. 2). Расширение решетки имеет место и при удалении кислорода термодесорбцией на воздухе. В работе [6] было показано, что при прогреве на воздухе ТКЛР (температурный коэффициент линейного расширения) высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ примерно с 350—360 °С начинает резко возрастать. Как следует из [3], в этой же области температур начинается термодесорбция кислорода.

Таким образом, удаление кислорода из решетки разными способами приводит к значительному расширению металлокерамики. Расширение продолжается примерно до 0.6 атомов кислорода на молекулу. Далее имеет место явное уменьшение жесткости решетки (отрицательный коэффициент температурного линейного расширения), свидетельствующее о протекании фазового перехода. Начиная с 0.6 атомов кислорода/молекулу образование кислородной вакансии не вызывает дальнейшего расширения решетки. Характерно, что эта граница близка к границе фазового перехода из орторомбической к тетрагональной решетке, сопровождающегося потерей сверхпроводимости (0.6—0.7). Отметим, что переход орто—тетра при нагреве на воздухе $YBa_2Cu_3O_7$ происходит при 650 °С [7], т. е. применение водорода снижает температуру перехода почти на 400 °С.

При достижении концентрации кислородных вакансий, отвечающих 1.3—1.4 атомов кислорода (с учетом величины x около 1.4—1.5), удаление

кислорода почти полностью прекращается, но происходит резкое расширение образца, свидетельствующее о втором фазовом переходе, возможно, сопровождающемся сегрегацией образовавшихся фаз, после чего, вероятно, изменения становятся необратимыми. Продолжается восстановление новой фазы, и общее количество удаленного из металлокерамики кислорода достигает 2 атомов/молекулу.

Однако наибольший интерес, вероятно, представляет начальный, восходящий, участок зависимости $\Delta l/l$ от T и концентрации O от T . Исключив T , получаем зависимость $\Delta l/l$ от концентрации кислорода. Наклон начального прямолинейного участка составляет примерно $1.8 \cdot 10^{-2}$ /атом O .

С помощью простого соотношения

$$\varepsilon = \frac{1}{2} K \left[\left(\frac{\Delta V}{V} \right)' \right]^2 \frac{M}{\rho}, \quad (1)$$

где K — объемный модуль упругости, M — молекулярный вес, отвечающий стехиометрическому составу, ρ — плотность, $(\Delta V/V)'$ — производная относительного изменения объема образца по количеству удаляемых атомов кислорода на начальном (число удаленных атомов $0 \leq 0.6$) этапе восстановления, можно произвести оценку упругой энергии сжатия решетки металлокерамики ε , связанной с внедрением в соответствующие узлы (в основном в позиции $O1$ «цепочек») одного г-атома кислорода. Принимая $K=2 \cdot 10^5$ кг/см² [8], $M=666$ г, $\rho=6$ г/см³, $(\Delta V/V)'=3$ $(\Delta l/l)'=5.4 \cdot 10^{-2}$, получаем $\varepsilon \approx 6$ кДж/г·атом.

Эта (оценочная) величина только в 8 раз превышает энергию, отвечающую T_c — 0.746 кДж/моль, в то время как в обычных сверхпроводниках упругая энергия превышает характерную энергию, связанную со сверхпроводящим переходом, на несколько порядков. Существенно меньшее различие в величинах ε и $k_B T_c$ (k_B — постоянная Больцмана) у высокотемпературных сверхпроводников может играть важную роль в механизме повышения T_c за счет самоподжатия решетки, обеспечивающего перемещение уровня Ферми в область ван-хововского пика в плотности электронных состояний [9]. При этом выигрыш в энергии вследствие увеличения $k_B T_c$ может превысить суммарный проигрыш в упругой энергии ε , если величины ε и $k_B T_c$ различаются не слишком сильно.

Л и т е р а т у р а

- [1] Моцалков В. В., Муттик И. Г., Самарин Н. А. и др. Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости. Свердловск, 1987, ч. II, с. 84.
- [2] Sawada H., Iwazumi T., Saito Y. et al. Jap. J. Appl. Phys., 1987, vol. 26, N 6, p. L1054—L1056.
- [3] Sung-Jc Lee, Golben J. R., Yi Song et al. Chemistry of High—Temperature Superconductor. Am. Chem. Soc. Washington D. C., 1987, p. 272.
- [4] Третьяков Ю. Д., Олейников Н. Н., Можяев А. П. Основы криохимической технологии. М.: Высшая школа, 1987. 143 с.
- [5] Katano S., Funahashi S., Hatano T. et al. Jap. J. Appl. Phys., 1987, vol. 26, N 6, p. L1049—L1051.
- [6] Басаргин О. В., Рудницкий Л. А., Моцалков В. В. и др. ФТТ, 1988, т. 30, № 3, с. 877—879.
- [7] Malozemoff A. P., Grant P. M. Z. Phys. B. Condensed Matter, 1987, vol. 67, N 3, p. 275—283.
- [8] Blendell J., Chiang C. K., Cranmer D. C. et al. Chemistry of High-Temperature Superconductor. Am. Chem. Soc. Washington, D. C., 1987, p. 240.
- [9] Сулов И. М. Письма в ЖЭТФ, 1987, т. 46, № 10, с. 402—404.

ГИАП
Москва

Поступило в Редакцию
4 апреля 1988 г.