

Поступило в Редакцию
16 мая 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 19 12 октября 1988 г.

ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ КИСЛОРОДА В КЕРАМИКЕ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН

Ю.М. Байков, С.Е. Никитин,
Б.Ш. Элькин, Я.А. Шапиро,
И.Э. Грабоу

Известно, что свойства высокотемпературных сверхпроводящих материалов в значительной степени определяются содержанием кислорода. В зависимости от дефицита по кислороду $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ имеет тетрагональную структуру (несверхпроводник), орторомбическую П (сверхпроводящий переход при 60 К) и орторомбическую I (90 К) [1]. Для получения орто-I фазы материал отжигают в среде кислорода при умеренных температурах. Время отжига определяется в значительной мере диффузионной подвижностью ионов кислорода в объеме материала. В работе измерены коэффициент диффузии кислорода и кислород-ионная проводимость в диапазоне температур 670-970 К.

Проводимость измеряли при парциальных давлениях кислорода 10^5 , $2 \cdot 10^4$, 10^3 и $2 \cdot 10^2$ Па. Для измерения ионной проводимости применяли шестиэлектродный метод с ионными фильтрами [2], что позволяет выделить ионную составляющую на фоне высокой электронной проводимости. Образцы имели размер $5 \times 10 \times 50$ мм³ и были получены по обычной керамической технологии [3]. Два потенциальных зонда были изготовлены из платины, два других потенциальных зонда и токовые электроды - из стабилизированной двуокиси циркония, являющейся чисто кислород-ионным проводником рис. 1. Электроды подвергали дополнительному спеканию с образцом при 1220 К для улучшения контакта.

При температурах ниже 950 К разность потенциалов на электронных зондах при пропускании ионного тока была пренебрежимо мала. Согласно [3], при этом условии ионная проводимость рассчитывается непосредственно из разности потенциалов по достижении равновесия на ионных зондах и ионного тока. Процесс установления разности потенциалов связан с перераспределением концентрации кислорода по образцу при включении и выключении тока. Экспериментальные результаты показаны на рис. 2.

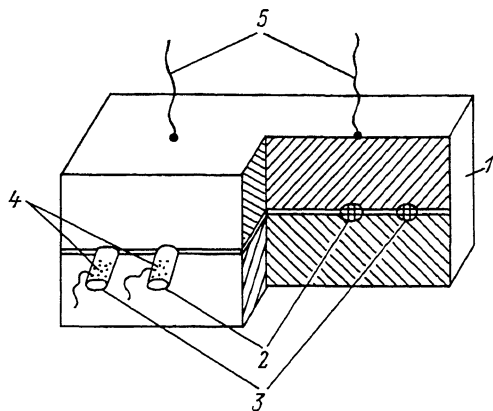


Рис. 1. 1 - ВТСП керамика, 2 - потенциальные и 3 - токовые электроды из стабилизированной ZrO_2 , 4 - Pt покрытие, 5 - потенциальные электроды из Pt проволоки.

Коэффициент диффузии кислорода определяли методом изотопного обмена. Образец керамики приводили в контакт с дикислородом, содержащим 13 ат. % ^{18}O , при давлении $(1-1.5) \cdot 10^4$ Па. Изменение изотопного состава газовой фазы контролировали масс-спектрометром МХ-7304. Кинетика обмена определяется двумя факторами: скоростью реакции изотопного обмена на поверхности и диффузией кислорода в объеме твердой фазы. Для анализа кинетики использовали уравнение, полученное в [4], учитывающее оба параметра. Поиск параметров производили нелинейным методом наименьших квадратов.

Изотопный обмен проводили как с плотной (97% от рентгеновской плотности) керамикой, полученной методом криохимического синтеза, так и с пористой (пористость около 30%), полученной обычным спеканием образца. В последнем случае в качестве характерного размера при расчете брали не полутолщину таблетки (около 0.7 мм), а среднее расстояние между крупными порами, что на порядок меньше. Пористость вносит некоторую неопределенность, однако результаты удовлетворительно согласуются.

Значения коэффициента диффузии составляют от $2 \cdot 10^{-10}$ см²/с при 730 К до $7 \cdot 10^{-8}$ см²/с при 830 К, скорость обмена на поверхности при этом изменяется примерно от 10^{-8} до $3 \cdot 10^{-7}$ моль/см². Равновесие обмена свидетельствует о том, что изотопно обменивается не весь кислород, а 2.6 ± 0.3 атома на формульную единицу $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. При тех температурах и давлениях, при которых проводился эксперимент, $\delta = 0.1-0.5$. Количество обмениваемого кислорода позволяет предположить, что подвижным является кислород "мостиковый" O4 (2 атома на формульную единицу) и "цепочечный" O1 (1 - δ) атомов. Это предположение поддерживается тем, что в структуре $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ позиции O1 соседствуют с кри-

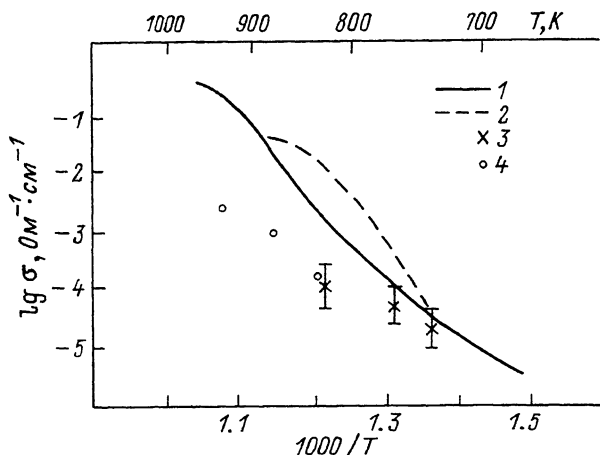


Рис. 2. 1 – электропроводность $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при давлениях дикислорода 10^3-10^5 Па, 2 – то же при давлении 200 Па, 3 – коэффициент диффузии, измеренный на пористой керамике, 4 – то же на плотной керамике

таллографическими пустотами, причем при переходе в тетрагональную фазу происходит разупорядочение этих атомов – на 2 возможные позиции приходится в среднем $1 - \delta$ атома кислорода. Такая картина типична для суперионных проводников [5]. Позиции O4 являются ближайшими к O1.

Известно, что ионная проводимость и коэффициент диффузии ионов связаны между собой соотношением Нернста–Эйнштейна [5]

$$\sigma = \frac{N \cdot e^2}{f \cdot k \cdot T} D,$$

где σ – проводимость, D – коэффициент диффузии, N – концентрация подвижных ионов, e – их заряд, f – фактор корреляции (величина, как правило, порядка единицы). Значения D , пересчитанные по этой формуле, полагая $f = 1$, в величины σ , отложены на рис. 2.

Расхождение между измеренными величинами диффузии и электропроводности при высоких температурах связано, возможно, с тем, что эти измерения проводили на образцах, полученных разными методами: диффузия кислорода может затрудняться межзеренными границами в мелкокристаллическом образце, полученном криохимическим методом.

Более высокая ионная проводимость при давлении дикислорода 200 Па и температурах 77Ц–87Ц К связана, вероятно, с орторомбически-тетрагональным переходом, происходящим при этом давлении

примерно при 800 К [1]. Крутой рост проводимости при других давлениях (кажущаяся энергия активации 2.3 эВ) можно связать с аналогичным переходом порядок-беспорядок, но происходящим плавно, в широком диапазоне температур, аналогично суперионному переходу в некоторых фторидах [6].

Ионная проводимость в керамике $\gamma\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ была ранее измерена в [7], причем авторы [7] указывают на противоречие между полученными относительно низкими величинами ионной проводимости и быстрым установлением физико-химического равновесия между керамикой и кислородом. Наши данные, как по проводимости, так и полученные из измерений самодиффузии, значительно выше, чем приведенные в [7]. Тот факт, что обменивается лишь часть кислорода, свидетельствует о чрезвычайно большой разнице в подвижности кислородных атомов в решетке.

Изотопный обмен указывает на высокую каталитическую активность $\gamma\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в отношении активации дикислорода. Это вещество перспективно также в качестве электродного материала в окислительной среде с высокотемпературным твердым электролитом.

Авторы выражают благодарность Б.П. Захарчене, Ф.А. Чудновскому, А.Р. Каулю, Т.Е. Оськиной и А.В. Стрелкову за обсуждение результатов работы.

Л и т е р а т у р а

- [1] W i l l e L.T., B e r e r a A., D e F o n t a i n e D. - Phys. Rev. Lett., 1988, v. 60, N 11, p. 1065-1068.
- [2] D u d l e y G.J., S t e e l e B.C.H. - J. Solid State Chem., 1980, v. 31, N 2, p. 233-247.
- [3] W u M.K., A s h b u r n J.R., T o r n g C.J. et al. - Phys. Rev. Lett., 1987, v. 58, p. 908-910.
- [4] H a u l R., D u m b g e n G., J u s t D. - Z. phys. Chem. N.F., 1962, B. 31, N 5/6, S. 309-320.
- [5] Ч е б о т и н В.Н., П е р ф и л ь е в М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с.
- [6] O'K e e f. - Superionic conductors, ed. by Mahan G.D., Roth W.L. N.Y.: Plenum Pr., 1976, p. 101-114.
- [7] Н о в а к П.Я. и др. - В сб. Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости, Свердловск: УрО АН СССР, 1987, ч. 1, с. 70-71.

Поступило в Редакцию
26 июля 1988 г.