

02

## Влияние химического состава на устойчивость $YBa_2Cu_3O_y$ во влажной атмосфере

© И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева

Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: bobylev@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 26 октября 2012 г.)

Исследовано влияние замещений иттрия и бария в  $YBa_2Cu_3O_y$ , а также легирования  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$  и  $Pr_2O_3$  на его способность поглощать воду из атмосферы отжига при  $t = 200^\circ C$ . Усложнение химического состава соединений типа 123 приводит к повышению их устойчивости по отношению к агрессивным компонентам газовой фазы ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ). Эти соединения имеют переменный состав как по кислороду, так и по воде и могут находиться в трех модификациях: упорядоченная по кислороду орто-фаза; разупорядоченная по кислороду тетра-фаза; псевдокубическая фаза с переменным количеством воды, которая при  $t = 200^\circ C$  расслаивается на бедную кислородом, обогащенную водой фазу и богатую кислородом безводную фазу.

Работа частично поддержана проектом Президиума РАН № 12-П-2-1015.

### 1. Введение

В работах [1,2] было показано, что нестехиометрический по кислороду  $YBa_2Cu_3O_y$  (123) при  $t \leq 300^\circ C$  не только претерпевает распад на фазы с различным содержанием кислорода, но и поглощает влагу из атмосферы отжига. При этом вода входит в структуру данного соединения. Методами ядерного магнитного резонанса, а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии обнаружено присутствие  $OH^-$ -группы в структуре 123 после обработки керамики при  $t = 110-200^\circ C$  во влажной атмосфере [3,4]. Взаимодействие 123 с водой приводит к переходу как орто-, так и тетра-фазы в псевдокубическую фазу типа кубического перовскита ( $Ca_2TiO_4$ ) [2], которая не обладает сверхпроводимостью [5].

Следует отметить, что для практического применения высокотемпературных сверхпроводников на основе соединений типа 123 низкая его химическая устойчивость по отношению к содержащимся в атмосфере воде и углекислому газу является отрицательным фактором [6]. С другой стороны, обработка высокотекстурированного  $YBa_2Cu_3O_{6.9}$  при  $t = 200^\circ C$  во влажной атмосфере с последующим восстановлением при  $t = 930^\circ C$  способствует улучшению его критических характеристик [7,8].

Согласно [9,10] в  $YBa_2Cu_3O_y$  при взаимодействии с водой происходит образование дефектов упаковки типа  $YBa_2Cu_4O_8$  (124) и аморфизация приграничных областей зерна. В [10] сделано предположение, что дефекты упаковки представляют собой встроенные дополнительные плоскости  $Cu-O$ , возникающие в результате расщепления медь-кислородных плоскостей, в которые встраиваются  $OH^-$ -группы, а каждая вторая позиция  $Cu^{2+}$  является вакантной.

Ранее уже обращали внимание на то, что изменение химического состава влияет на способность соединений типа 123 взаимодействовать с водой. Было обнаружено, что керамика  $EuBa_2Cu_3O_y$  [11] и высокотекстурирован-

ная керамика  $GdBa_2Cu_3O_y$  [12] значительно устойчивее по отношению к воздействию воды по сравнению с  $YBa_2Cu_3O_y$ .

В настоящей работе проведено исследование влияния замещений на способность соединений типа 123 взаимодействовать с парами воды, а также на изменение электрофизических свойств образцов, обработанных при  $t = 200^\circ C$  во влажной атмосфере. Задачей исследования являлось также установление взаимосвязи между способностью поглощать воду и распадом на фазы с различным содержанием кислорода. Кроме того, поскольку при синтезе высокотекстурированной керамики из расплава эффективным в плане улучшения электрофизических свойств оказалось легирование  $CeO_2$  и  $Pr_2O_3$  [13,14], то нами было также исследовано влияние этих добавок, а также  $ZrO_2$  на поглощение воды из атмосферы низкотемпературного отжига.

### 2. Методика

Для исследования были использованы однофазные по рентгеновским данным керамические образцы, полученные по стандартной технологии твердофазного синтеза (максимальная температура синтеза  $930^\circ C$ ). Характерная величина зерна составляла  $1-10 \mu m$ . Были исследованы серии образцов  $(Y, Eu)Ba_2Cu_3O_y$  и  $(Y, Nd)Ba_2Cu_3O_y$ , а также ряд других, составы которых приведены в табл. 1, 2. Образцы имели кислородный индекс  $y = 6.8$  и  $6.96$ . Концентрация кислорода задавалась в ходе отжига при  $t = 500$  и  $400^\circ C$  соответственно [15]. Низкотемпературную обработку проводили при  $t = 200^\circ C$  в течение  $100 h$  в атмосфере воздуха или аргона. Влажность атмосферы отжига была либо естественная ( $\sim 70\%$ ), либо повышенная (атмосфера насыщена парами воды [1]). Содержание воды в образцах определяли методом гравиметрии (погрешность измерения массы  $\pm 0.005\%$ ).

**Таблица 1.** Поглощение воды образцами с кислородным индексом  $y = 6.96$  после обработки при  $t = 200^\circ\text{C}$  в течение 100 h в атмосфере, насыщенной парами воды

Состав (атмосфера термообработки)	Поглощение воды (wt.%)	$j_c$ , A/cm <sup>2</sup>
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.96</sub>	0.20	0
(Ar)	0.46	—
Y <sub>0.95</sub> Nd <sub>0.05</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.96</sub>	0.1	—
Y <sub>0.5</sub> Nd <sub>0.5</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.96</sub>	0.21	—
Y <sub>0.95</sub> Nd <sub>0.05</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.96</sub>	0.15	—
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.96</sub> (2%Ce)	0.10	3
(Ar)	0.20	0
EuBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.96</sub>	0.09	—
(Ar)	0.37	0
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.96</sub> (2%Zr)	0.10	11
(Ar)	0.18	—
Nd <sub>0.33</sub> Eu <sub>0.33</sub> Gd <sub>0.33</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.96</sub> (2%Zr)	0.05	—
Y <sub>0.33</sub> Dy <sub>0.33</sub> Ho <sub>0.33</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.96</sub> (2%Zr)	0.08	5

**Таблица 2.** Поглощение воды образцами с кислородным индексом  $y = 6.8$  после обработки при  $t = 200^\circ\text{C}$  в течение 100 h в атмосфере, насыщенной парами воды

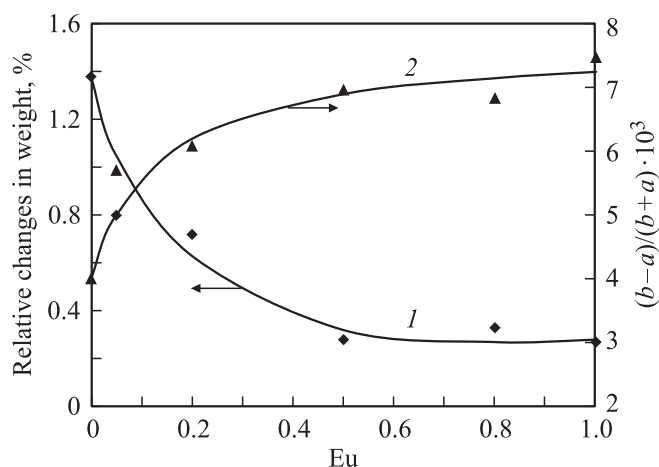
Состав	Поглощение воды (wt.%)
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.8</sub>	1.38
Y <sub>0.8</sub> Eu <sub>0.2</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.8</sub>	0.72
Y <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.5</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.8</sub>	0.28
EuBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.8</sub>	0.22
Y <sub>0.95</sub> Nd <sub>0.05</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.8</sub>	0.40
Y <sub>0.5</sub> Nd <sub>0.5</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.8</sub>	0.35
NdBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.8</sub>	0.30
Y <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.8</sub>	0.52
Y <sub>0.8</sub> Dy <sub>0.2</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.8</sub>	0.38
DyBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.8</sub>	0.78
Y <sub>0.8</sub> Ho <sub>0.2</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.8</sub>	0.53
HoBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.8</sub>	0.98
YBa <sub>1.96</sub> Sr <sub>0.04</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.8</sub>	0.62
Nd <sub>0.33</sub> Eu <sub>0.33</sub> Gd <sub>0.33</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.8</sub>	0.45
Y <sub>0.33</sub> Dy <sub>0.33</sub> Ho <sub>0.33</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.8</sub>	0.44
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.8</sub> (2%CeO <sub>2</sub> )	0.09
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.8</sub> (2%ZrO <sub>2</sub> )	0.08
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.8</sub> (2%Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1.47
Nd <sub>0.33</sub> Eu <sub>0.33</sub> Gd <sub>0.33</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.8</sub> (2%ZrO <sub>2</sub> )	0.03
Y <sub>0.33</sub> Dy <sub>0.33</sub> Ho <sub>0.33</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.8</sub> (2%ZrO <sub>2</sub> )	0.05

Рентгеноструктурное исследование проводили на дифрактометре типа ДРОН-3М в медном излучении. Температурные зависимости магнитной восприимчивости были получены на СКВИД-магнитометре типа MPMS-XL-5 фирмы Quantum Design на частоте 80 Hz при амплитуде переменного поля 4 Oe. Критическую плотность тока измеряли стандартным четырехконтактным импульсным методом (погрешность измерений  $\pm 5\%$ ).

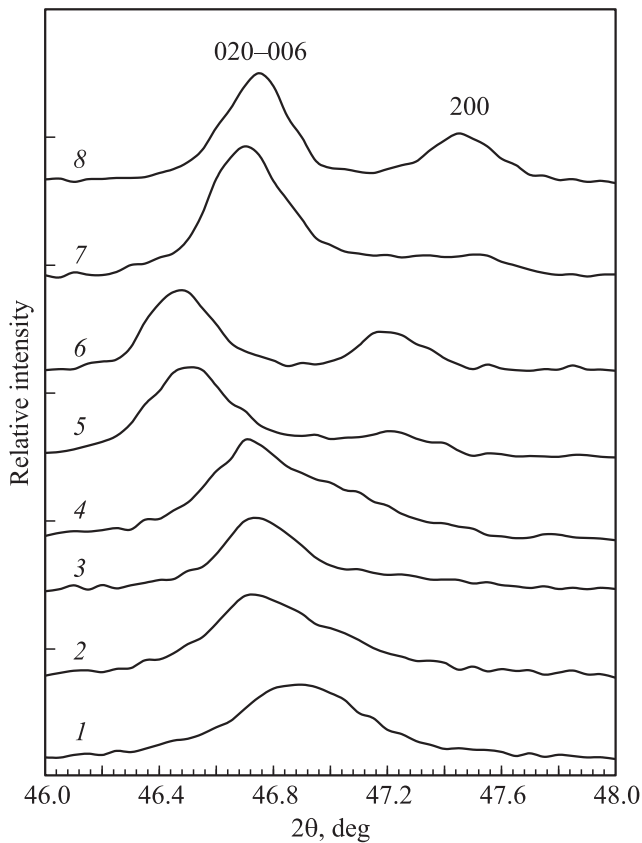
### 3. Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведены результаты гравиметрического анализа поглощения воды после отжига соединений типа 123 при  $t = 200^\circ\text{C}$  в течение 100 часов в атмосфере, насыщенной ее парами. Образцы с кислородным индексом  $y = 6.96$  в окислительной атмосфере независимо от состава (за исключением сложных составов, легированных ZrO<sub>2</sub>) поглощают  $\sim 0.15 \pm 0.05$  wt.% воды. Однако насыщения за 100 h не происходит. Полученные результаты показывают, что при высоком содержании кислорода проникновение воды в структуру в ходе термообработки в окислительной атмосфере затруднено. Аналогичные отжиги в насыщенной водой атмосфере аргона приводят к увеличению поглощения воды до  $\sim 0.45$  wt.%. Следует отметить, что определенный разброс значений для образцов с различным химическим составом в значительной мере обусловлен различиями в размере зерна, плотности и спеченности материала [1].

Соединения с более низким содержанием кислорода ( $y = 6.8$ ) поглощают воду значительно сильнее (табл. 2). Однако при введении дополнительных элементов взаимодействие с ней снижается по сравнению с YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.8</sub>. В случае замещения Y на Nd или Eu поглощение воды уменьшается по мере увеличения содержания замещающего элемента (рис. 1, табл. 2). Известно [13], что в отличие от YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.8</sub> соединения типа 123 с лантаноидами подгруппы церия (Nd–Gd) являются внутренними твердыми растворами, в которых имеет место частичное взаимозамещение Ba и редкоземельного элемента (РЗЭ). Очевидно, что по мере замещения Y на РЗЭ беспорядок в катионных подрешетках увеличивается. По данным гравиметрии при замене половины или более иттрия на европий поглощается в пять раз меньше воды по сравнению с YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.8</sub> (табл. 2). Кроме того, наряду с YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.8</sub> наиболее



**Рис. 1.** Зависимости поглощения воды (1) и параметра ромбичности (2) от степени замещения Y на Eu в системе (Y,Eu)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.8</sub> после обработки при  $t = 200^\circ\text{C}$  в атмосфере, насыщенной парами воды.



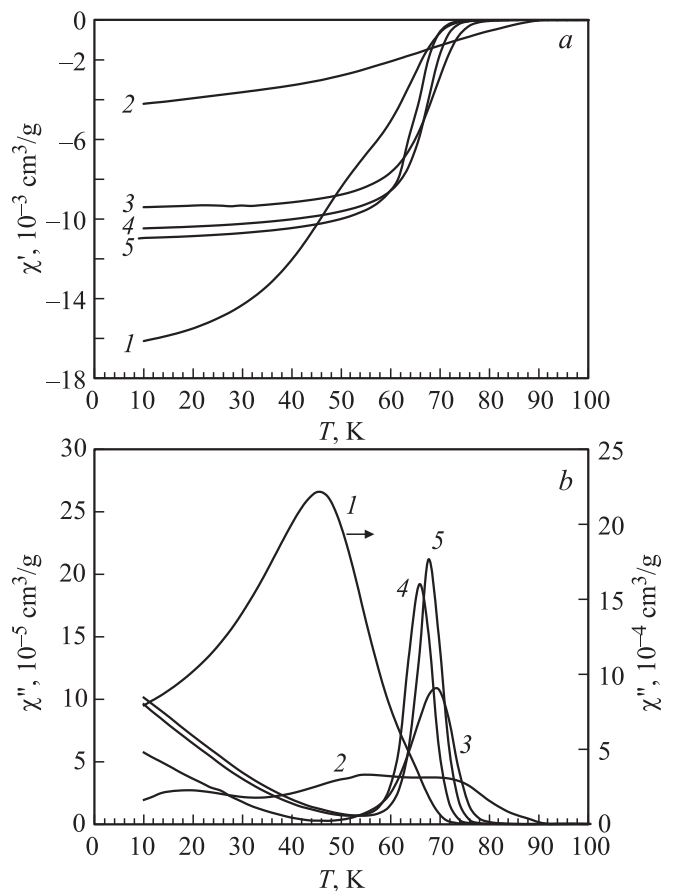
**Рис. 2.** Фрагменты дифрактограмм соединений типа 123, обработанных при  $t = 200^\circ\text{C}$  на воздухе в насыщенных парах воды: 1 —  $YBa_2Cu_3O_{6.8}$ ; 2 —  $Y_{0.8}Ho_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.8}$ ; 3 —  $HoBa_2Cu_3O_{6.8}$ ; 4 —  $Y_{0.8}Eu_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.8}$ ; 5 —  $Y_{0.5}Eu_{0.5}Ba_2Cu_3O_{6.8}$ ; 6 —  $EuBa_2Cu_3O_{6.8}$ ; 7 —  $YBa_{1.96}Sr_{0.04}Cu_3O_{6.8}$ ; 8 —  $YBa_2Cu_3O_{6.8}(\text{CeO}_2\ 2\%)$ .

сильно поглощают воду  $DyBa_2Cu_3O_{6.8}$  и  $HoBa_2Cu_3O_{6.8}$ . Причиной этого является то, что лантаноиды иттриевой подгруппы (Tb–Lu), также как и сам иттрий, не способны обмениваться местами с барием.

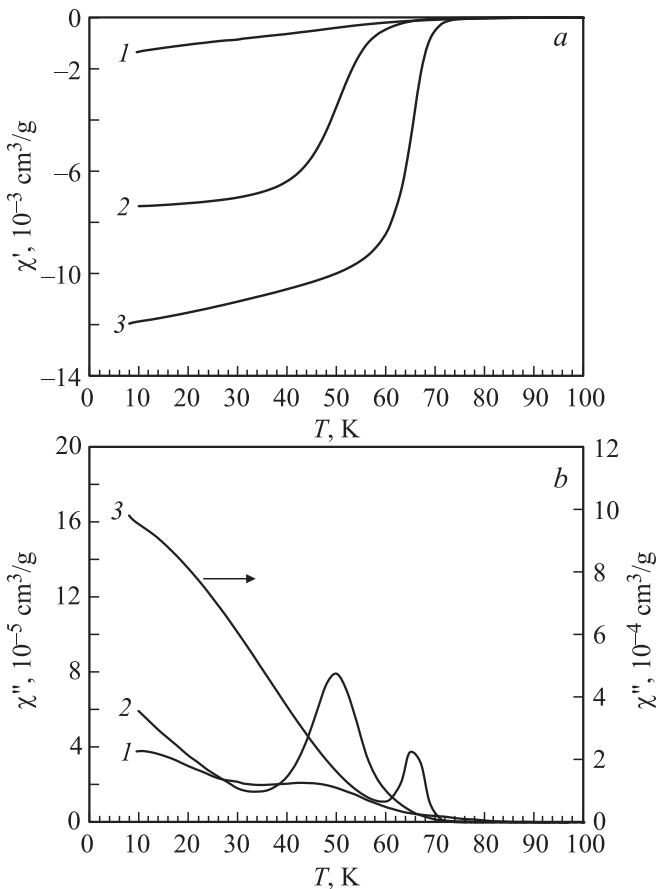
Согласно рентгенографическим данным, гидролитическое разложение керамики при  $t = 200^\circ\text{C}$  во влажной атмосфере не происходит в отличие от обработки в воде при температурах, близких к комнатной [10]. На дифрактограммах отсутствуют линии, принадлежащие  $YBa_2CuO_5$ ,  $CuO$ ,  $BaCuO_2$  и  $BaCO_3$ . Однако в области углов  $2\theta = 30^\circ$  наблюдается гало [1,2], которое свидетельствует об образовании аморфной фазы в приграничных областях зерен [10]. Слияние линий 200–020–006, свидетельствующее о переходе соединения в псевдокубическую фазу [1], наблюдается только в тех случаях, когда имеет место значительное поглощение воды ( $> 0.5\ \text{wt.}\%$ ) (рис. 2, табл. 2). Помимо  $YBa_2Cu_3O_{6.8}$ , это характерно для  $DyBa_2Cu_3O_{6.8}$  и  $HoBa_2Cu_3O_{6.8}$ , а также для составов с частичным замещением Y или Ba. В остальных случаях имеет место лишь уменьшение ромбического искажения по сравнению с исходным состоянием, которое тем меньше, чем больше

степень замещения иттрия (рис. 1, 2). Из рис. 1 также видно, что изменение ромбического искажения решетки хорошо коррелирует с количеством поглощенной воды. Никаких изменений в положении и профилях линий 200–020–006, свидетельствующих о вхождении воды в структуру 123 и переходе его в псевдокубическую фазу, не наблюдается для  $NdBa_2Cu_3O_{6.8}$  и  $EuBa_2Cu_3O_{6.8}$  (рис. 2).

Результаты измерений магнитной восприимчивости показывают, что после обработки  $YBa_2Cu_3O_{6.8}$  при  $t = 200^\circ\text{C}$  в присутствии влаги диамагнитный отклик по сравнению с исходным состоянием резко падает, но при этом критическая температура ( $T_c$ ) возрастает до 90 К [16] (рис. 3). Снижение диамагнитного отклика, а также резкое уменьшение максимума на зависимости  $\chi'' = f(T)$  свидетельствуют об ухудшении сверхпроводимости вследствие гидролиза на межзеренных границах [17], а повышение  $T_c$  является следствием обогащения матричной фазы кислородом в процессе фазового распада [16]. Аналогичная обработка образцов с частичным замещением иттрия приводит как к более слабому уменьшению диамагнитного отклика, так и к



**Рис. 3.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi'$  (a) и  $\chi''$  (b) образцов, обработанных при  $t = 200^\circ\text{C}$  в атмосфере с естественной влажностью: 1 —  $YBa_2Cu_3O_{6.8}$ , исходное состояние; 2 —  $YBa_2Cu_3O_{6.8}$ ; 3 —  $Y_{0.95}Eu_{0.05}Ba_2Cu_3O_{6.8}$ ; 4 —  $Y_{0.8}Eu_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.8}$ ; 5 —  $EuBa_2Cu_3O_{6.8}$ .



**Рис. 4.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi'$  (a) и  $\chi''$  (b) образцов, обработанных при  $t = 200^\circ\text{C}$  в атмосфере, насыщенной парами воды: 1 —  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ ; 2 —  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ ; 3 —  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  ( $\text{CeO}_2$  2%).

меньшему возрастанию  $T_c$ . Это может свидетельствовать как об уменьшении поглощения керамикой паров воды, так и о более медленном протекании распада. При этом переход зерна в сверхпроводящее состояние является более крутым, что может указывать на упорядочение кислорода в теле зерна в ходе низкотемпературной обработки (рис. 3, кривые 3–5). Аналогичная обработка в атмосфере, насыщенной парами воды, приводит к более сильной деградации сверхпроводящих свойств. При этом наибольшую устойчивость к воздействию воды проявляют материалы, легированные  $\text{CeO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  (рис. 4).

Причиной снижения поглощения воды при усложнении химического состава могут быть как кинетический, так и термодинамический факторы. Согласно [11], в  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  вследствие взаимозамещения Nd и Ba из-за частичного разупорядочения кислорода между позициями  $\text{O}_1$  и  $\text{O}_5$  проникновение воды в структуру вдоль оси  $b$  по каналам кислородных вакансий типа  $\text{O}_5$  затруднено.

С другой стороны, влияние замещений на поглощение воды может быть связано с увеличением конфигурационной энтропии, что приводит к снижению свободной

энергии образования соединения и, согласно уравнению Вант–Гоффа, к уменьшению его реакционной способности, в том числе в реакции с водой. Если иттрий замещается на элемент из подгруппы церия, то свободная энергия образования понижена как за счет собственно проведенного замещения, так и за счет взаимозамещения Ba и РЗЭ. Поэтому вода должна поглощаться меньше, чем в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ , что и наблюдается для  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  и  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ , а также при частичном замещении иттрия или бария (табл. 2).

Как отмечено выше, взаимодействие с водой приводит к образованию дефектов упаковки типа 124 и к переходу  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  в псевдокубическую фазу. Аналогичные дефекты образуются и в процессе синтеза [18,19]. Но они встречаются редко, т.к. их образование термодинамически невыгодно. Поэтому, как правило, они возникают только за счет деформации (например, нагрев–охлаждение) [20]. Если же в структуру входит вода, то образование таких дефектов энергетически выгодно, т.к. в систему вводится новый компонент —  $\text{OH}^-$ -группа. В данном случае понижение энергии Гиббса при образовании дефектов упаковки возникает вследствие дополнительного энтропийного вклада за счет перестановок  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{OH}^-$  в анионной подрешетке. Снижение свободной энергии образования вследствие замещений, по-видимому, препятствует образованию дефектов упаковки. В согласии с этим рентгеноструктурные данные (рис. 2), а также данные электронной микроскопии показывают, что в  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  и  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  после отжига во влажной атмосфере дефекты упаковки не образуются, о чем говорит отсутствие перехода их в псевдокубическую фазу и сохранение двойниковой структуры [21].

Если же иттрий частично замещается на лантаноид подгруппы иттрия, то вода также меньше поглощается, чем соединениями  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ ,  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  и  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  (табл. 2), так как свободная энергия образования тоже уменьшается. Аналогичным образом влияет и частичное замещение Ba на Sr, которое также заметно снижает способность 123 к взаимодействию с парами воды.

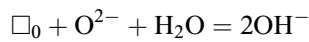
Следует отметить очень слабое поглощение воды при легировании 123 малыми количествами  $\text{CeO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  (табл. 2). В этом случае причиной блокирования проникновения воды в структуру может быть избыточный кислород, привносимый с легирующим оксидом, который размещается в позициях  $\text{O}_5$ . Это связано с тем, что Ce и Zr находятся в степени окисления IV [22,23]. В отличие от  $\text{CeO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  легирование  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  не оказывает такого эффекта (табл. 2), т.к. празеодим находится в степени окисления III [14].

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что гидролитическое разложение и образование аморфной фазы в приграничных областях зерна возможно только при проникновении воды в структуру 123. В противном случае гидролиз наблюдается только на межзеренных границах. Об этом свидетельствуют

результаты измерений критической плотности тока, согласно которым ненулевые значения  $j_c$  присущи только образцам, наиболее слабо взаимодействующим с водой (табл. 1).

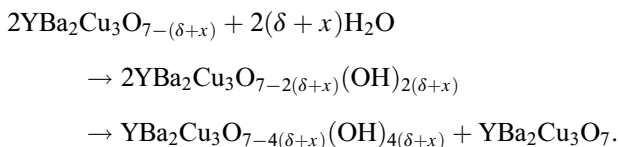
В зависимости от отсутствия или наличия воды в атмосфере отжига распад на фазы с различным содержанием кислорода происходит по разным схемам. В отсутствие паров воды распад при  $t = 200^\circ\text{C}$  приводит только к перераспределению кислорода и идет медленнее из-за относительно низкой его подвижности. При этом переход в псевдокубическую фазу не наблюдается [24].

В присутствии воды в атмосфере отжига проникновение ее в структуру проходит через стадию диссоциации на поверхности зерна [10]



( $\square_0$  — кислородная вакансия) с последующей диффузией по кислородным вакансиям типа  $O_5$  [11]. Коэффициент диффузии  $OH^-$ -группы выше, чем у ионов кислорода вследствие меньшего радиуса и заряда гидроксид-иона, что должно приводить к ускорению фазового расслоения [2]. В этом случае наблюдается переход в псевдокубическую фазу вследствие разупорядочения катионов, т.к. образование дефектов структуры приводит к смещению атомов из их положения с минимальной потенциальной энергией [25]. Причиной разупорядочения Ва и Y, вероятно, являются напряжения, возникающие вокруг образовавшихся структурных дефектов [26]. Кроме катионного разупорядочения имеет место и анионное, что ведет к потере сверхпроводимости. О кислородном разупорядочении свидетельствует поведение параметров  $a$  и  $b$ , аналогичное тому, которое наблюдается при переходе из орто- в тетрафазу ( $a$  — возрастает,  $b$  — падает).

Согласно данным химического анализа, при поглощении влаги в соединении  $YBa_2Cu_3O_y$  количество меди в состоянии Cu(III) не изменяется [1]. Следовательно, поглощение воды должно приводить к переходу  $YBa_2Cu_3O_y$  в оксид-гидроксид. В этом случае фазовый распад происходит на бедную кислородом и обогащенную водой фазу и богатую кислородом безводную фазу по следующей схеме



Проведенные ранее электронно-микроскопические исследования показали, что после обработки монокристаллов с кислородным индексом  $y = 6.8$  при  $t = 200^\circ\text{C}$  во влажной атмосфере в плоскости  $ab$  наблюдается выделение частиц [26], в то время как в перпендикулярном направлении были обнаружены пакеты дефектов упаковки [27]. Размеры частиц и дефектов упаковки сопоставимы (5–10 nm). По-видимому, наблюдавшиеся

частицы и пакеты дефектов упаковки — это одни и те же нарушения структуры, которые образуются при протекании приведенной выше реакции.

В [5,28] было показано, что после обработки в инертной атмосфере в присутствии влаги  $YBa_2Cu_3O_{6.96}$  также переходит в псевдокубическую фазу. Согласно магнитометрическим измерениям, при этом резко падал диамагнитный отклик (особенно в атмосфере гелия), однако  $T_c$  практически не изменялась [29]. По-видимому, протон  $OH^-$ -групп из позиций  $O_5$  способен перескакивать в другие позиции, в том числе в  $O_2$  и  $O_3$ , что приводит к образованию  $OH^-$ -групп в Cu—O плоскостях и к расщеплению их в том числе и в материалах с кислородным индексом  $y \sim 7$ .

Как было показано выше, замена окислительной атмосферы на инертную заметно усиливает способность к поглощению воды для образцов с высоким кислородным индексом ( $y \sim 7$ ) (табл. 1). По-видимому, это связано с тем, что инертные газы, в отличие от кислорода, практически не адсорбируются на поверхности кристаллита [30] и не являются барьером для адсорбции воды, что облегчает ее проникновение в структуру 123. Впрочем, это не касается материалов, легированных  $CeO_2$  и  $ZrO_2$ . Вероятно, характер атмосферы не влияет на способность воды внедряться в структуру, когда в каналах кислородных вакансий типа  $O_5$  находятся дополнительные ионы кислорода, связанные с присутствием  $CeO_2$  или  $ZrO_2$  и препятствующие проникновению воды.

## 4. Выводы

1. Взаимодействие соединений типа 123 с парами воды существенно зависит от их химического состава. Замещение Y или Ba, а также легирование  $CeO_2$  и  $ZrO_2$  затрудняет поглощение воды. Замещения иттрия на лантаноиды подгруппы церия приводят к большей устойчивости по отношению к поглощению воды, чем замещения на лантаноиды подгруппы иттрия. Причиной повышения химической устойчивости являются кинетический и термодинамический факторы. Влияние легирования существенно зависит от степени окисления элемента, вводимого в структуру. Легирование оксидами церия или циркония эффективно подавляет поглощение воды, а следовательно, и последующее взаимодействие 123 с  $CO_2$ , что имеет существенное значение для технологии получения более качественных ВТСП-материалов.

2. Соединения типа 123 имеют переменный состав не только по кислороду, но и по воде. В зависимости от условий отжига они могут находиться в трех модификациях: упорядоченная по кислороду орто-фаза; разупорядоченная по кислороду тетра-фаза; псевдокубическая фаза с переменным количеством кислорода и воды, разупорядоченная по иттрию, барию и кислороду.

3. Фазовый распад при низкотемпературном отжиге соединений типа 123 в отсутствие влаги идет на фазы с различным содержанием кислорода, а с участием

воды — на бедную кислородом обогащенную водой фазу и богатую кислородом безводную фазу.

Авторы выражают благодарность сотрудникам центра коллективного пользования ИФМ УрО РАН А.В. Королеву за проведение измерений магнитной восприимчивости, а также В.А. Сазиновой и М.В. Чунтоновой за проведение рентгенографических измерений исследованных образцов.

## Список литературы

- [1] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева. ФММ **112**, 134 (2011).
- [2] Н.А. Зюзева, И.Б. Бобылев, Е.П. Романов. Материаловедение **5**, 18 (2011).
- [3] A.V. Dooglav, A.V. Egorov, I.R. Mukhamedshin, A.V. Savincov, H. Alloul, J. Bobroff, W.A. MacFarlane, P. Mendels, G. Collin, N. Blanchard, P.G. Picard, J.C. King, J. Lord. Phys. Rev. B **70**, 054506-1 (2004).
- [4] С.В. Сударева, М.В. Кузнецов, Е.И. Кузнецова, Ю.В. Блинова, Е.П. Романов, И.Б. Бобылев. ФММ **108**, 602 (2009).
- [5] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева, С.В. Сударева, Е.П. Романов. ФММ **103**, 420 (2007).
- [6] J.P. Zhou, J.T. McDevitt. Solid State Commun. **86**, 11 (1993).
- [7] И.Б. Бобылев, Е.Г. Герасимов, Н.А. Зюзева. ФТТ **54**, 1633 (2012).
- [8] И.Б. Бобылев, Е.Г. Герасимов, Н.А. Зюзева. ЖЭТФ **142**, 535 (2012).
- [9] H.W. Zandberger, R. Gronsky, G. Thomas. J. Microsc. Spectrosc. Electron **13**, 307 (1988).
- [10] Zhao Rupeng, M.J. Goringe, S. Myhra, P.S. Turner. Philosophical Mag. A **66**, 491 (1992).
- [11] B. Schougaard Steen, F. Ali Mehnaaz, T. McDevitt John. Appl. Phys. Lett. **84**, 1144 (2004).
- [12] S. Nariki, M. Murakami. Physica C **378–381**, 769 (2002).
- [13] Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин. Успехи химии **69**, 3 (2000).
- [14] П.Е. Казин, Ю.Д. Третьяков. Успехи химии **72**, 960 (2003).
- [15] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева, С.В. Сударева, Т.П. Криницина, Л.Н. Кузьминых, Ю.В. Блинова, Е.П. Романов. ФММ **102**, 550 (2006).
- [16] И.Б. Бобылев, С.В. Сударева, Н.А. Зюзева, Т.П. Криницина, А.В. Королев, Ю.В. Блинова, Е.П. Романов. ФММ **98**, 59 (2004).
- [17] Е.З. Мейлихов. СФХТ **2**, 5 (1989).
- [18] Е.З. Мейлихов. УФН **163**, 27 (1993).
- [19] G. Van Tendeloo, H.W. Zandberger, T. Okabe, S. Amelinckx. Solid State Commun. **63**, 969 (1987).
- [20] А. Вест. Химия твердого тела. Мир, М. (1988). **1**, 555 с.
- [21] Ю.В. Блинова, Е.И. Кузнецова, И.Б. Бобылев, Т.П. Криницина, Е.П. Романов, С.В. Сударева. В кн.: Проблемы нанокристаллических материалов. Екатеринбург (2002). С. 270.
- [22] S. Marinell, I. Monot, J.G. Desgardin. Supercond. Sci. Technol. **11**, 563 (1998).
- [23] М.И. Петров, Д.А. Балаев, Ю.С. Гохфельд, Ю.С. Дубровский, К.А. Шайхутдинов. ФТТ **49**, 1953 (2007).
- [24] С.Г. Титова, Ю.В. Блинова, С.В. Сударева, И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева. ФТТ **53**, 427 (2011).
- [25] Физика электролитов / Под ред. Дж. Хладика. Мир, М. (1978). 555 с.
- [26] S.V. Sudareva, E.I. Kusnetsova, T.P. Krinitsina, I.B. Bobylev, E.P. Romanov. Physica C **331**, 263 (2000).
- [27] С.В. Сударева, Е.П. Романов, Т.П. Криницина, Е.И. Кузнецова, Ю.В. Блинова, И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева, А.М. Бурханов. ФММ **106**, 378 (2008).
- [28] И.Б. Бобылев, Е.И. Кузнецова, Н.А. Зюзева, Т.П. Криницина, С.В. Сударева, Е.П. Романов. ФММ **110**, 396 (2010).
- [29] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева, Е.П. Романов. ФММ **106**, 294 (2008).
- [30] С. Грег, К. Синг. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Мир, М. (1984). 306 с.