

05.4;12

©1994

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В КЕРАМИКЕ $YBa_2Cu_3O_y$

*П.А.Тихонов, М.В.Калинина, В.П.Попов, В.О.Поляков,
В.Б.Глушкова, Е.М.Трусова, А.В.Комаров*

Как известно, наличие перехода в сверхпроводящее состояние, значение T_c и даже характер температурной зависимости ρ от T существенно зависят от содержания кислорода в составе $YBa_2Cu_3O_y$ и других сверхпроводников [1-3].

Тем не менее количественной информации о скоростях окислительно-восстановительных процессов и их температурной зависимости, даже в случае наиболее изученного соединения $YBa_2Cu_3O_y$, в литературе явно недостаточно.

Настоящее сообщение посвящено исследованию окислительно-восстановительных процессов в порошкообразных и керамических образцах $YBa_2Cu_3O_y$ в воздушной среде с помощью термомассометрической установки (на электронных весах ЭМ-5-3М) с контролем величины удельного сопротивления [4,5].

Образцы керамики исходного состава $YBa_2Cu_3O_y$ были синтезированы из смеси оксидов иттрия (марки ИТО-1), меди (марки "чда") и карбоната бария (марки "чда") при температуре 1223 ± 5 К в течение 24 ч с последующим отжигом на воздухе при 873 ± 5 К в течение 20 ч. Открытая пористость керамических образцов составляла около 20%.

Кривые температурной зависимости изменения массы образцов приведены на рис. 1 в интервале температур 298-1173 К. Из рисунка видно, что при нагревании процесс окисления происходит наиболее интенсивно в интервале температур 673-820 К (после предварительного обжига в атмосфере аргона), затем при более высоких температурах наблюдается восстановление образцов. После обжига в аргоне образец имел состав $YBa_2Cu_3O_{6.5}$, затем после окисления на воздухе изменился до $YBa_2Cu_3O_{6.90}$.

Получены изотермы изменения массы образца от времени при температурах 673, 723, 773 и 823 К для керамических и порошкообразных образцов. Математическая обработка полученных таким образом кривых изотермической кинетики окисления была проведена с помощью специально разработанной программы. Расчеты проводились по следующе-

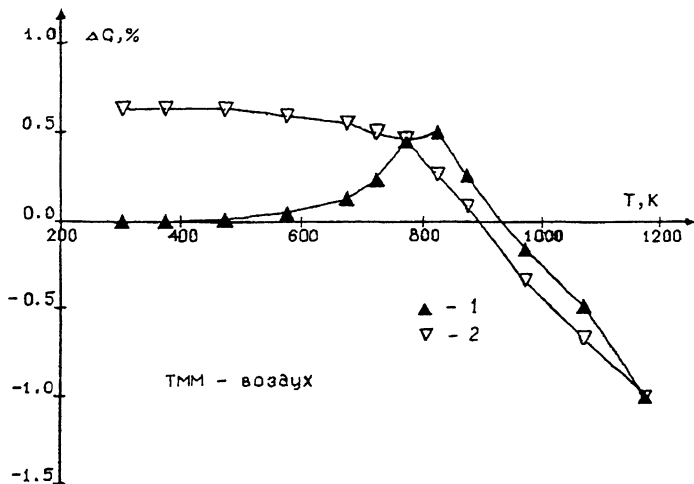


Рис. 1. Зависимость изменения массы образца $YBa_2Cu_3O_y$ в воздушной среде от температуры. 1 — нагрев, 2 — охлаждение.

му дифференциальному уравнению:

$$\frac{d\alpha}{dt} = a_0 - a_1 \alpha^n, \quad (1)$$

где a_0 — начальная скорость окисления, a_1 — коэффициент замедления процесса окисления, α — степень превращения ($0 \leq \alpha \leq 1$), n — показатель степени замедления.

Примеры расчетов по разработанной программе представлены в таблице. Как из нее видно, начальная скорость процесса окисления (a_0) сильно зависит от температуры: при изменении температуры на 100 К скорость увеличивается в 4–7 раз. Скорость окислительно-восстановительного процесса изменяется также и в зависимости от состояния исследуемых образцов. Так, в порошкообразных образцах скорость выше, чем в спеченной керамике.

На рис. 2 представлены в качестве примера экспериментальные (1) и расчетные (2) кривые процесса окисления порошка и керамики $YBa_2Cu_3O_y$ при 673 и 773 К.

Сравнительный анализ кривых регрессии и экспериментальных данных подтверждает, что выбранная простая модель и метод конечных разностей достаточно эффективны для решения поставленной задачи математической обработки кинетических кривых.

Параметры кинетического дифференциального уравнения (1), рассчитанные по экспериментальным данным

T, K	Состояние образца	a_0	a_1	n	Δt	$E_{ак., ккал}^*$	C
673	Порошок (1-10 мкм)	0.0226	0.0206	0.8	673-723	22.1	$3.1 \cdot 10^5$
	Керамика	0.0075	0.0061	1.7		33.3	$4.2 \cdot 10^8$
723	Порошок (1-10 мкм)	0.0706	0.0715	2.0			
	Керамика	0.0417	0.0404	2.1			
773	Порошок (1-10 мкм)	0.0885	0.0898	2.3	723-773	5.1	$2.4 \cdot 10$
	Керамика	0.0754	0.0756	1.95		13.3	$4.1 \cdot 10^2$

* $E_{ак.}$ — кажущаяся энергия активации начального процесса окисления, рассчитанная по уравнению (2).

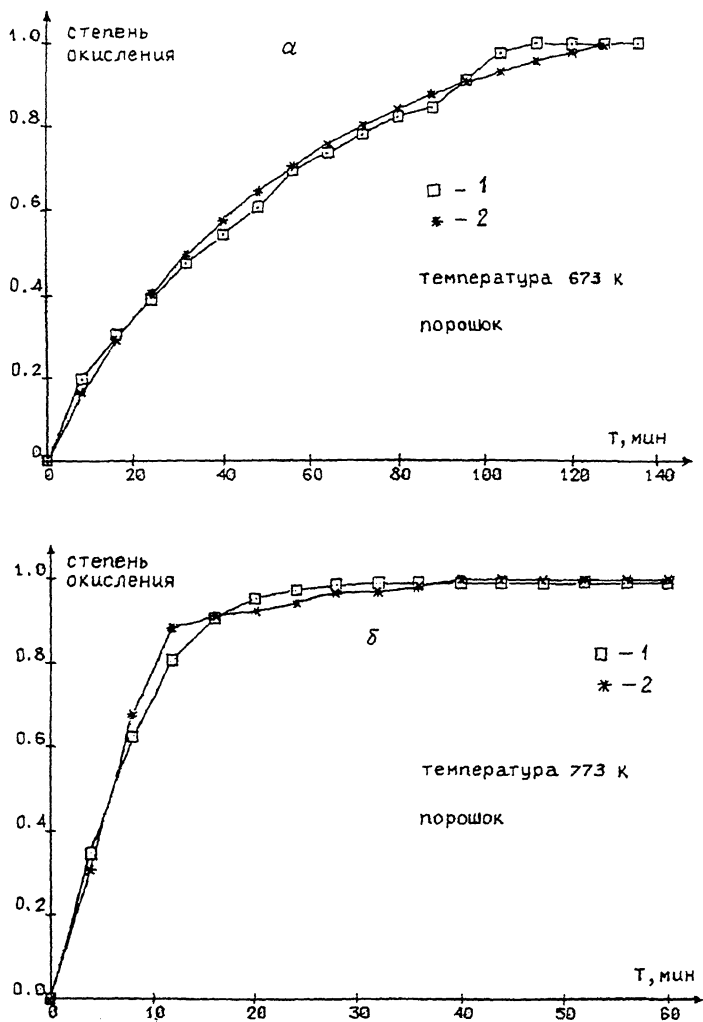


Рис. 2. Изотермы изменения массы образца $YBa_2Cu_3O_y$ от времени. Для порошкообразного образца: a — $T = 673$, b — $T = 773$ К. 1 — нагрев, 2 — охлаждение.

В таблице приведены также рассчитанные по уравнению

$$a_0 = C \cdot \exp\left(-\frac{E_{ак}}{RT}\right) \quad (2)$$

значения $E_{ак}$ и C для двух температурных интервалов 673–723 и 723–773 К. Для керамических образцов характерны

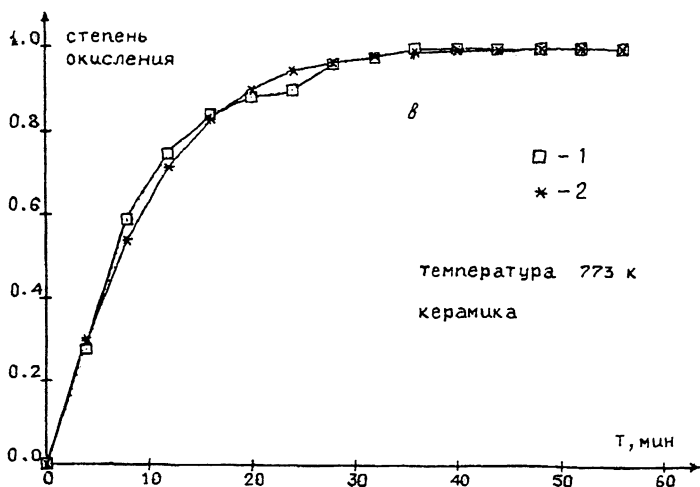


Рис. 2. (продолжение).

а — для керамического образца, $T = 773$ К. Обозначения, как на а и б.

более высокие энергии активации и соответственно большие значения предэкспоненциального множителя. Более низкие значения энергии активации процесса начала окисления в порошкообразных материалах позволят осуществлять отжиг порошкообразных образцов при более низких температурах, чем керамических, и за более короткий срок. Изменение содержания кислорода в $YBa_2Cu_3O_y$ приводило к соответствующему изменению удельного сопротивления ρ образцов, поэтому кинетику окислительно-восстановительных процессов исследовали также с помощью измерения удельной электропроводности. Измерения проводили на постоянном токе двухзондовым методом (электроды — серебряные, зонды — посеребренные). Исследования проводили при температурах 773 и 820 К на воздухе и в среде аргона ($P_{O_2} \approx 10^{-3}$ атм) на спеченных керамических и плавленых (в печи с радиационным нагревом) образцах. На рис. 3 приведены кривые изменения значений удельного сопротивления керамики исходного состава $YBa_2Cu_3O_y$ при отжигах в атмосфере аргона высокой чистоты. Как видно из рис. 3, удельное сопротивление образца при восстановлении в атмосфере аргона при 800 К возросло приблизительно в 8 раз за 1 ч выдержки. На рис. 4 приведены кривые, иллюстрирующие обратный процесс окисления восстановленных образцов на воздухе в интервале температур 640–770 К. Как видно из рис. 4, при температуре 770 К процесс заканчивается уже в течение 50 мин.

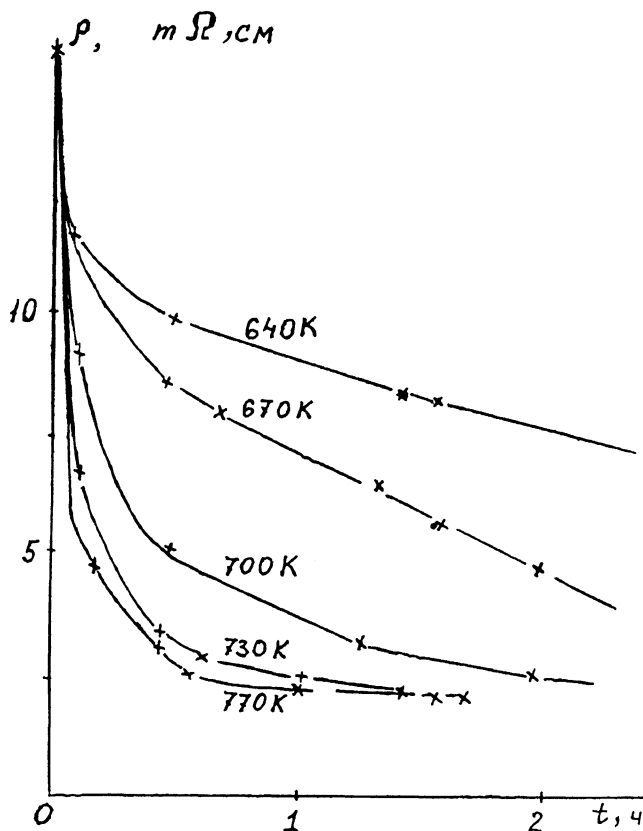


Рис. 3. Зависимости изменения удельной электропроводности керамических образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ от времени при отжиге в аргоне.

Было также проведено сравнение скоростей окислительно-восстановительных процессов для керамических и плавленых образцов по данным измерения удельного сопротивления ρ .

Выявлено, что равновесное значение ρ устанавливалось при $T = 770 \text{ K}$ за 40–60 мин для керамических образцов и за 200–250 мин для плавленых, и значительно быстрее при температуре 820 K — за 10–15 и 120–150 мин соответственно.

Кинетические кривые изменения удельного сопротивления в общем хорошо коррелируют с кривыми изменения массы образцов от времени.

Полученные данные и метод обработки результатов могут быть использованы как при разработке технологических условий получения сверхпроводящих композиций с оптимальными характеристиками, так и для дальнейших ис-

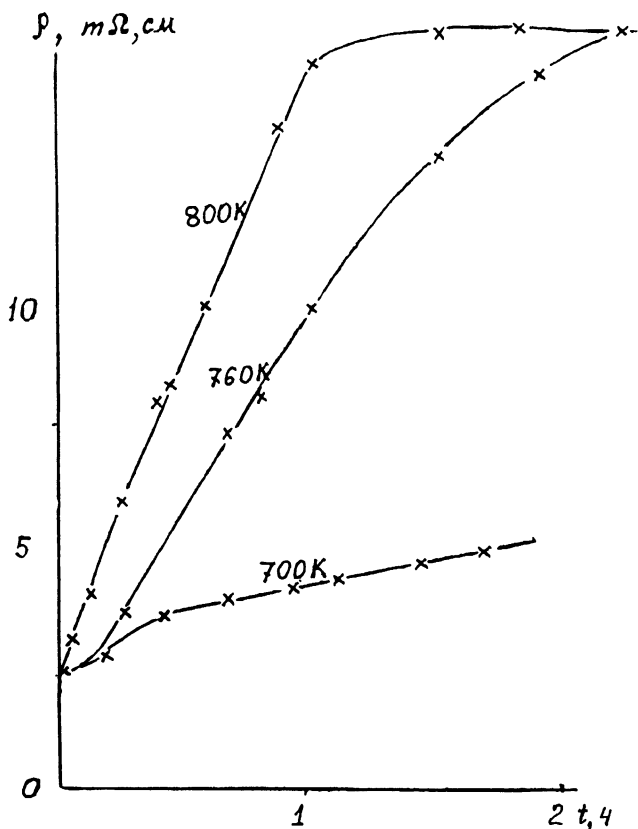


Рис. 4. Зависимости изменения удельной электропроводности керамических образцов $YBa_2Cu_3O_y$ от времени при окислении на воздухе после обработки в аргоне.

следований кинетики окислительно-восстановительных процессов в системах оксидов с переменной валентностью.

Список литературы

- [1] *Грабой И.Э., Путьяев В.И.* // Журнал Всесоюз. химич. общ. им. Д.И.Менделеева. 1989. Т. 34. В. 4. С. 473-480.
- [2] *Avignon S.M., Bennemann K.N.* // Solid State Comm. 1989. V. 69. N 10. P. 999-1004.
- [3] *Комаров А.В., Новиков А.И.* // СФХТ. 1990. Т. 3. В. 11. С. 125-130.
- [4] *Karthikeyan I., Patil D.S.* // Solid State Comm. 1989. V. 70. N 3. P. 297-301.
- [5] *Попов В.П., Калинина М.В., Тихонов П.А. и др.* // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. В. 11. С. 42-48.

Институт химии силикатов
им. И.В.Гребенщикова
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
26 декабря 1993 г.
В окончательной редакции
21 марта 1994 г.
