

УДК 05.03; 05.04; 12

© 1992

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИКИ И СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ РЕЛАКСАЦИИ ВТСП КЕРАМИКИ $YBa_2Cu_3O_y$ , ТЕРМООБРАБОТАННОЙ В ВОДОРОДЕ

*Т. В. Белопольская, Г. И. Церетели, С. К. Филатов, В. В. Семин,  
Ю. М. Байков, О. И. Смирнова, Д. А. Кулакова*

В интервале температур 323—773 К методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгенографии проведено исследование энергетических и структурных изменений термообработанной в диводороде ВТСП керамики  $YBa_2Cu_3O_y$  как при постоянной, так и при изменяющейся стехиометрии кислорода. Обнаружен узкий интенсивный экзотермический эффект с  $T_{max} = 620$  К, обусловленный релаксационным переходом кристаллической решетки из метастабильного в стабильное состояние. Полученные результаты позволили разделить тепловые процессы вхождения кислорода в керамику и релаксации структуры и определить их последовательность.

Ранее сообщалось, что сверхпроводящая керамика  $YBa_2Cu_3O_y$ , термообработанная в водороде, обладает рядом аномальных свойств [1–3]. Было экспериментально установлено, что при низкотемпературном химическом извлечении кислорода, т. е. в результате химической реакции с сильным восстановителем — диводородом — параметр решетки  $S$  купрата бария—иттрия практически остается неизменным вплоть до  $y = 6.45 \div 6.28$ . При этом керамика сохраняет сверхпроводимость [2,3]. Было также показано, что обработка диводородом существенно снижает температуру последующей интеркаляции кислорода [4]. Кроме того, установлено, что характер образования кислородных вакансий и степень упорядоченности кислородной подсистемы, возникающие при химическом удалении кислорода из керамики, существенно зависят от температуры, при которой происходит ее восстановление [1,2].

В настоящей работе в продолжение этих исследований изучены энергетические и структурные изменения СП керамики  $YBa_2Cu_3O_y$  с аномальными свойствами, происходящие при нагревании в различных газовых средах. В качестве объекта исследования была выбрана ромбическая фаза купрата бария—иттрия, характеризующаяся  $T_c = 90$  К и  $y = 6.66$  (см. таблицу). Образцы ромбической керамики с  $y = 6.9$ , изготовленные по обычной керамической технологии, были обработаны в диводороде при 503 К,  $t = 48$  ч,  $P = 10$  Тор. Исследование энергетических изменений, индуцированных теплом, выполнено на дифференциальном сканирующем калориметре ДСК-111 фирмы «Setaram» (Франция) с вычислительным комплексом IN-50. Измерения проведены в интервале температур 323—773 К, скорость нагревания 10 град/мин, масса образцов 50—100 мг. Перед проведением эксперимента образцы, хранившиеся в вакууме, мелко диспергировались. Для измерений на ДСК-111 применялась специальная калориметрическая ампула с большой щелью, обеспечивающая хороший контакт керамики с окружающей газовой средой. Нагревание проводилось в атмосфере как воздуха, так и инертного газа — гелия. Вопрос о возможности вхождения кислорода в керамику при нагревании в ампуле используемой геометрии в

Но- мер образ- ца	$y$	Условия термообра- ботки в режиме ДСК	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$c/3$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$n^*$
1	6.66	Исходный образец (после термообра- ботки в водороде)	3.825(2)	3.887(4)	11.683(4)	3.894(1)	173.7(3)	10
2	6.8—6.9	После первого на- гревания на возду- хе до 720 K	3.824(2)	3.884(4)	11.677(3)	3.892(1)	173.4(3)	8
3	6.8—6.9	После второго на- гревания на воздухе до 720 K	3.822(2)	3.885(5)	11.676(3)	3.892(1)	173.4(3)	9
4	6.66	После первого на- гревания в He до 720 K (охлаж- дение в He)	3.833(4)	3.865(6)	11.696(3)	3.898(1)	173.3(5)	6
5	6.8—6.9	Образец, прогретый в He (обр. 4) после трехкратного на- гревания на возду- хе до 720 K	3.819(2)	3.892(4)	11.672(4)	3.891(1)	173.5(3)	7

\* Количество дифракционных максимумов, использованных для определения параметров элементарной ячейки методом НК.

первом случае и об отсутствии такой возможности во втором случае был предварительно изучен на обычной кислородно-дефицитной тетрагональной фазе  $YBa_2Cu_3O_y$ . Было показано, что при первом нагревании тетрафазы в атмосфере гелия в отличие от нагревания на воздухе никакого характерного для тетрагональной модификации тепловыделения, а следовательно, и вхождения кислорода в керамику не происходит [5,6]. При этом термограмма нагревания в гелии во всем диапазоне температуры представляет собой лишь монотонное градуальное изменение теплоемкости образца. При следующем нагревании образца уже в атмосфере воздуха наблюдается обычное тепловыделение в результате вхождения кислорода (145 кДж/моль  $O_2$ ) [6].

Такой методический подход позволил провести сравнение энергетических и структурных изменений керамики, индуцированных теплом, в двух различных ситуациях — при изменяющейся и постоянной стехиометрии кислорода.

Рентгенографический анализ структурных изменений образцов после различных этапов исследования методом ДСК проводился на дифрактометре ДРОН-2 в  $Cu K_\alpha$ -излучении с кварцевым монохроматором и германием в качестве внутреннего эталона. Параметры элементарной ячейки определялись методом НК по 6—10 пикам.

Температура перехода в сверхпроводящее состояние порошковых образцов определялась по температурной зависимости магнитной восприимчивости.

На рис. 1 представлены температурные зависимости абсолютных значений теплоемкости обработанной водородом керамики  $YBa_2Cu_3O_y$ , полученные в режиме непрерывного нагревания на воздухе. Термограмма первого нагревания (кривая 1) образца содержит два перекрывающихся экзотермических пика, отличающихся по своей интенсивности в максимуме и протяженности по температуре — с  $T_{1max} = 560$  K и  $T_{2max} = 620$  K. При повторном нагревании образца (кривая 2) экзотермический эффект полностью отсутствует. Различие в значениях теплоемкости при первом и втором нагреваниях может служить в первом приближении количественной характеристикой выделения тепла в процессе нагревания. Ранее нами и рядом других авторов было установлено [5,6], что

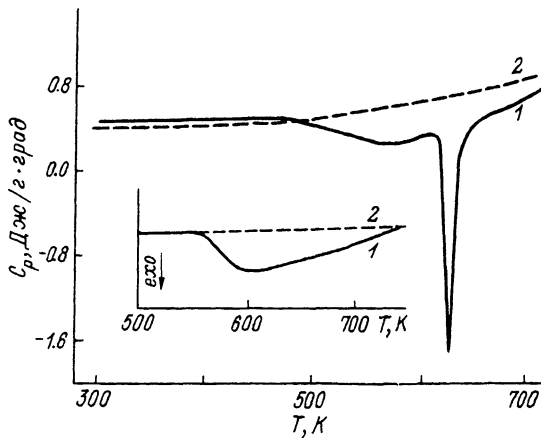


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости обработанной в диводороде керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  при нагревании на воздухе.

1, 2 — последовательность нагреваний, скорость нагревания 10 град/мин. На вставке — термограмма нагревания стандартной ромбической фазы [6].

тепловыделение в этом интервале температуры обусловлено вхождением в керамику кислорода. Однако приведенная термограмма (кривая 1) по своему характеру существенно отличается от термограммы нагревания обычной ромбической фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  [6] (рис. 1, вставка). Новым является присутствие чрезвычайно узкого, интенсивного, с очень крутым передним фронтом экзотермического пика с максимумом 620 К ( $\Delta T_{1/2} = 10$  К,  $C_{p\text{max}} = 2.1$  Дж/г·град,  $\Delta Q = 23.0$  кДж/моль керамики). Отметим, что отрицательные значения теплоемкости (рис. 1) получены в режиме сканирования по температуре и являются результатом того, что в таких экспериментах на нагревание calorиметрического блока по заданной программе накладывается дополнительное нагревание образца за счет выделения им большого количества тепла в узком интервале температуры.

Результаты первого нагревания исследуемого образца в атмосфере гелия приведены на рис. 2 (кривая 1). Установлено, что в этом случае на термограмме нагревания наблюдается только узкий,  $\Delta T_{1/2} = 10$  К, экзоэффект с  $T_{\text{max}} = 615$  К. Второе нагревание этого же образца в атмосфере воздуха (после первого нагревания образец охлаждался в гелии) демонстрирует наличие лишь первого низкотемпературного максимума с  $T_{\text{max}} = 560$  К (кривая 2). Последующее нагревание на воздухе (кривая 3) не сопровождается какими-либо экзотермическими процессами, что идентично второму нагреванию исходного образца на воздухе. Таким образом, нагревание керамики сначала в гелии, а затем на воздухе позволило разделить максимумы и показать, что они соответствуют различным процессам.

Чтобы понять природу этих процессов, был проведен рентгенографический анализ всех исследованных образцов. Полученные данные приведены в таблице и схематически представлены на рис. 3. Под номером 1 в таблице помещены данные для ромбической фазы, термообработанной в диводороде от  $y = 6.86$  до  $y = 6.66$  (изменение  $y$  контролировалось по методике, представленной в [3]). Извлечение кислорода водородом не влечет за собой существенных изменений параметров ячейки и  $T_c$  (90 К), как это неоднократно отмечалось ранее [2,3]. Таким образом, образец перед нагреванием в режиме ДСК находился в метастабильном состоянии и это состояние сохранялось в вакууме при комнатной температуре.

После первого нагревания на воздухе (обр. 2) керамика оказывается обогащенной кислородом ( $y = 6.8 \div 6.9$ ). При этом параметры ячейки не испытывают заметных изменений (рис. 3, штриховые линии), практически неизменными

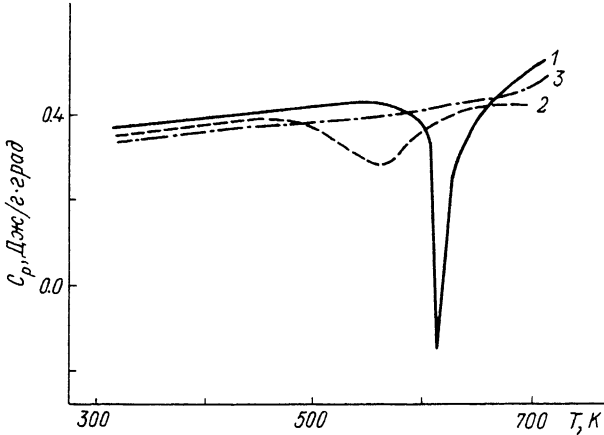


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости обработанной в диводороде керамики  $YBa_2Cu_3O_y$  при нагревании в атмосфере гелия (1).

2, 3 — последующие нагревания на воздухе;  $v_H = 10$  град/мин.

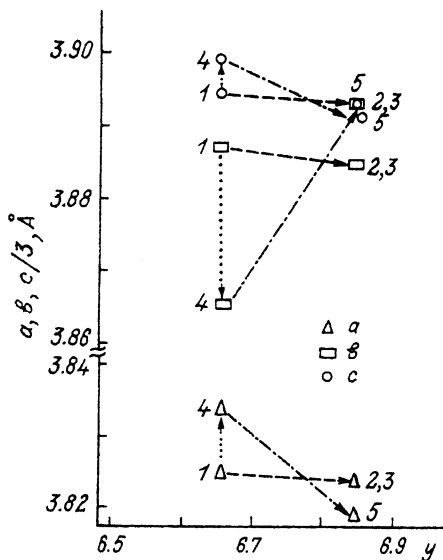
остаются и значения  $T_c$  (88 К,  $\Delta T_{c1/2} = 10$  К). Второе нагревание (обр. 3) не изменяет величину параметров ячейки.

В то же время в результате нагревания исходного образца в атмосфере гелия при постоянном химическом составе (обр. 4) параметры элементарной ячейки  $YBa_2Cu_3O_y$  становятся характерными для  $y = 6.66$ , значение которого осталось неизменным (рис. 3, пунктирные линии), т. е. происходит увеличение параметра  $c$  и сближение величин параметров  $a$  и  $b$ . При этом температура начала перехода в сверхпроводящее состояние практически не меняется, а ширина перехода возрастает до  $\Delta T_{c1/2} = 20$  К (количество сверхпроводящей фазы уменьшается в 3.5 раза). Последующее нагревание этого же образца (после охлаждения в атмосфере гелия) на воздухе (обр. 5), согласно рентгенографическим данным, приводит к захвату кислорода, в результате чего формируется обычная сверхпроводящая ромбическая фаза с  $y = 6.8 \div 6.9$  (рис. 3, штрихпунктирные линии). Именно этому процессу поглощения кислорода ромбической фазой и соответствует широкий экзотермический эффект с  $T_{max} = 560$  К. Обнаруженный же узкий экзотермический эффект 615—620 К, наблюдающийся на кривых теплоемкости при первом нагревании как в атмосфере гелия, так и на воздухе, согласно рентгеноструктурным данным, не связан с поглощением  $O_2$  и соответствует переходу кристаллической решетки из метастабильного состояния в стабильное.

Приведенные калориметрические и рентгенографические данные показали, что нагревание исходной неравновесной керамики до температур выше 600 К приводит к релаксации структуры, которая может заключаться в снятии упругих на-

Рис. 3. Схема зависимости параметров ромбической ячейки изученных образцов  $YBa_2Cu_3O_y$  от содержания кислорода  $y$ .

Штриховые линии — нагревание на воздухе (обр. 1 → обр. 2, 3), пунктирные — в гелии (обр. 1 → обр. 4), штрихпунктирные — нагревание на воздухе после предварительного прогрева в гелии (обр. 4 → обр. 5).



пржений и перераспределения атомов кислорода между различными позициями решетки. Это согласуется с данными, полученными ранее при отжиге ромбической фазы  $YBa_2Cu_3O_y$ , имеющей аномальные свойства (низкие значения  $y$  и  $c$ ) [1], где было показано, что 600 К является в некотором роде пограничной температурой и что выше 600 К параметр решетки  $c$  принимает значение, соответствующее равновесной ромбической модификации с низким содержанием кислорода.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что процессы релаксации неравновесной керамики и вхождение в нее кислорода могут быть разделены, но не являются полностью независимыми. Так, если релаксация структуры проявляется практически одинаковым образом в опытах с постоянной и изменяющейся стехиометрией, то процесс поглощения  $O_2$  керамикой заметно зависит от степени ее неравновесности. При нагревании на воздухе после предварительного прогрева в гелии вхождение  $O_2$  в отрелаксированную керамику происходит более локализованно и при более низких температурах по сравнению с необработанной стандартной ромбической керамикой (рис. 1). Заметим, что в обработанной диводородом тетрафазе наблюдался аналогичный эффект — понижение температуры вхождения кислорода и сужение температурного интервала этого процесса [4]. В то же время при первом нагревании неравновесного образца на воздухе вхождение в него  $O_2$  происходит в более широком диапазоне температуры: начинаясь при тех же температурах, что и после нагревания в гелии, поглощение завершается лишь после релаксации структуры.

Таким образом, рентгенографические данные показали, что обнаруженный методом ДСК необычно узкий экзотермический эффект отражает релаксационный переход структуры в стабильное состояние. Как отмечалось ранее [2], наиболее вероятными являются две модели релаксации. Согласно первой модели, в результате низкотемпературной обработки в диводороде из купрата бария—иттрия извлекается кислород из позиций, обычно заполненных, из основания  $(1/2, 0, z; 0, 1/2, z)$  или вершины  $(0, 0, z)$  четырехугольной пирамиды, координирующей атом  $Cu_2$ . При этом цепочки  $(0, 1/2, 0)$  сохраняют высокую заселенность кислородом, чем и объясняется практическая неизменность значений  $T_c$ . Последующее нагревание образца до температуры, превышающей 600 К, позволяет достичь равновесного для этой температуры состояния соединения за счет переходов части атомов кислорода из цепочек в пирамиду. При этом уменьшение заселенности цепочек кислородом приводит к понижению  $T_c$  и переходу к параметрам решетки, соответствующим значению  $y$ , уменьшенному в результате извлечения кислорода водородом. Таким образом, релаксация структуры в этой модели представляется как перераспределение атомов кислорода между различными позициями решетки. Это перераспределение принципиально отличается от соответствующего процесса, характерного для метастабильного купрата бария—иттрия, полученного закалкой [7]: для закаленной керамики релаксация структуры заключается в перераспределении части атомов кислорода между позициями  $(1/2, 0, 0)$  и  $(0, 1/2, 0)$ .

Вторая модель релаксации подразумевает температурное раскрепощение структуры, которое проявляется в увеличении межслоевых расстояний в соответствии с уменьшенным значением  $y$ . Однако на основании проведенных исследований сделать однозначный выбор модели релаксации структуры керамики, полученной низкотемпературным химическим извлечением из нее кислорода, не представляется возможным. Еще одна составляющая процесса перехода керамики в стабильное состояние — захват кислорода из воздуха — приводит к появлению широкого экзoeffекта с  $T_{max} = 560$  К, который, естественно, отсутствует при нагревании в атмосфере гелия.

Таким образом, проведенные исследования значительно расширяют представления о характере влияния температуры на формирование кислородной подрешетки, а также о роли в этом процессе низкотемпературного химического

регулирования концентрации кислорода и, как следствие, критических электрофизических свойств высокотемпературного сверхпроводника  $YBa_2Cu_3O_y$ .

Данная работа выполнена в рамках проекта № 502.

#### Список литературы

- [1] Байков Ю. М., Филатов С. К., Семин В. В., Горская М. Г., Шохор С. Л. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. № 3. С. 76—79.
- [2] Байков Ю. М., Филатов С. К., Семин В. В., Шохор С. Л., Горская М. Г. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. № 4. С. 56—61.
- [3] Байков Ю. М., Шохор С. Л., Чудновский Ф. А., Степанов Ю. П. // Сверхпроводимость. 1990. Т. 3. № 9. С. 1969—2132.
- [4] Байков Ю. М., Семин В. В., Филатов С. К., Белопольская Т. В., Церетели Г. И., Вывенко О. Ф., Грачева Т. В., Смирнова О. И. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. № 6. С. 84—87.
- [5] Verweij H. // Solid State Comm. 1987. V. 67. N 2. P. 109—112.
- [6] Белопольская Т. В., Церетели Г. И., Филатов С. К., Семин В. В., Смирнова О. И., Грачева Т. В. // Вестник ЛГУ. 1991. Сер. 4. № 1. С. 99—102.
- [7] Филатов С. К., Грачева Т. В., Демиденко В. А., Семин В. В., Петровский Г. Т. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 4. С. 40—46.

Санкт-Петербургский  
государственный университет

Поступило в Редакцию  
12 июля 1991 г.