

05.3; 05.4; 12

© 1990

СТИМУЛИРОВАННОЕ ОБРАБОТКОЙ
 В ВОДОРОДЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРИ 520 К
 ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ $YBa_2Cu_3O_y$
 В РОМБИЧЕСКУЮ СВЕРХПРОВОДЯЩУЮ

Ю.М. Байков, В.В. Семян,
 С.К. Филатов, Т.В. Белопольская,
 Г.И. Черетели, О.Ф. Вывенко,
 Т.В. Грачева, О.И. Смирнова

Одним из авторов данной статьи обнаружено [1] понижение до 520 К температуры вхождения кислорода в тетрагональную фазу $YBa_2Cu_3O_y$ в результате обработки водородсодержащей смесью ($O_2 + H_2O$, 15 : 1). В работах [2, 3] аналогичный эффект стимулировался обработкой в водороде: при 590 К в [2] и 490–520 К в [3]. В [2] не обнаружено сверхпроводящее состояние после такой обработки в порошках и не охарактеризовано структурное состояние материала. В [3] не проводились электрофизические измерения в области температуры ожидаемого сверхпроводящего перехода ($T_c \approx 90$ К). Кроме того, в этих работах не исследована кинетика взаимодействия с водородом.

Данная работа посвящена изучению взаимодействия с диводородом тетрагональной фазы $YBa_2Cu_3O_y$. Нами обнаружено стимулированное обработкой в водороде резкое понижение температуры превращения тетрагональной фазы в сверхпроводящую ромбическую. Было показано, что переход в сверхпроводящую фазу обработанных в водороде керамик, связанный с вхождением кислорода, может происходить при $T = 520$ К, в то время как для необработанных керамик для реализации этого перехода требуются значительно более высокие температуры, выше 720 К.

Исследования выполнены с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термодесорбционной масс-спектрометрии, рентгенографии и изучения магнитной восприимчивости. Гидрирование исходных образцов тетрафазы с параметрами $a = 3,862(1)$ Å и $c = 11,746(3)$ Å, предварительно отожженных в вакууме (6 Па) в течение 4 часов при $T = 920$ К, проводилось в кварцевом реакторе при давлении водорода 27 кПа в течение ~1,5 часов при разных температурах в интервале 400–600 К. Было установлено, что керамика начинает поглощать водород при температурах обработки выше 470 К. При этом в спектрах термодесорбции образовавшейся водородсодержащей фазы наблюдаются лишь характерные пики воды. Пики диводорода, типичные для гидридных фаз металлов, отсутствуют. Это указывает на то, что гидридная фаза

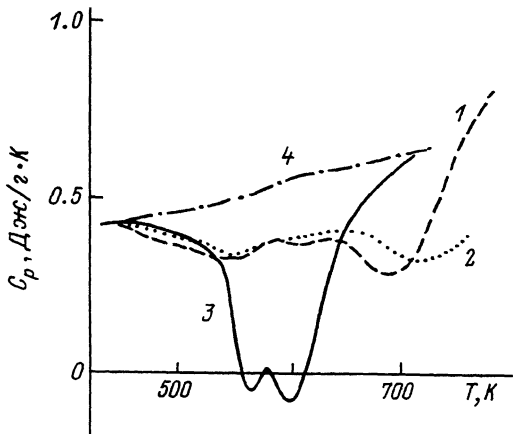


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости образцов тетрагональной фазы $YBa_2Cu_3O_y$: 1 - исходный, $y = 6.45$; 2 - после термовакуумной обработки при 920 К, 6 Па, $y = 6.15$; 3 - гидрированный при 520 К, 27 кПа H_2 ; 4 - второе нагревание исходного образца. Скорость нагрева $\dot{T} = 10$ К/мин.

$YBa_2Cu_3O_y$ в данных условиях термообработки не образуется, как это утверждалось в [4]. При более низких температурах (400–470 К), по нашим данным, водород в керамику не входит. Однако, как показал масс-спектрометрический анализ, в газовой фазе реактора появляются пары воды, что, по-видимому, является результатом реакции $H_2 + O_{\text{реш}} \rightarrow H_2O$. При такой „замене“ молекулы H_2 на молекулу H_2O давление в системе не изменяется, что ранее воспринималось как отсутствие взаимодействия керамики с водородом [4–7].

Методом рентгенографии установлено, что в результате гидрирования параметры тетрагональной структуры изменяются, свидетельствуя о воздействии водорода на основную тетрафазу, а не на сопутствующие примесные фазы, которые по данным рентгенофазного анализа присутствуют как следы (Y_2BaCuO_5 , CuO , $BaCO_3$). Наблюдаемый при термодесорбции пик H_2O при $T = 640$ К свидетельствуют об образовании в структуре гидроксидных ионов.

Результаты калориметрических исследований исходного (1), предварительно термообработанного (2) и гидрированного (3) образцов тетрафазы в ампулах, открытых для контакта с воздухом в процессе нагревания, представлены на рис. 1, кривые 1–3 соответственно. Для всех исследованных образцов на термограммах получены широкие экзотермические пики, имеющие сложную структуру. При повторном нагревании образцов экзотермический эффект полностью отсутствует, приведенная кривая (4) отражает лишь градуальные

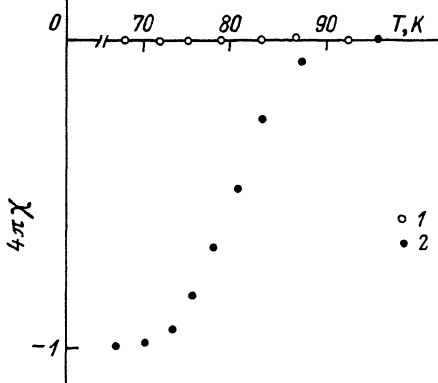


Рис. 2. Диамагнитная восприимчивость образцов, обработанных при 520 К, 600 Па O_2 , 2 часа. 1 - образец 2; 2 - образец 3.

изменения теплоемкости керамики и может служить базовой линией при определении тепловых эффектов. Наблюдаемые экзотермическим эффектам сопутствует увеличение массы исследуемых образцов. Во всех случаях выделение тепла обусловлено вхождением кислорода в керамику [8], что подтверждается данными рентгенографии. Вакуумная термообработка образца 2 тетрафазы не изменяет общего вида кривой, но приводит к сдвигу основного максимума тепловыделения в сторону высоких температур по отношению к исходному на ~ 40 К. Наиболее важным результатом представляется факт смещения максимума в сторону низких температур и сужение температурного интервала процесса выделения тепла в случае гидрированного образца 3 по сравнению с образцами 1 и 2, что свидетельствует о значительном снижении температуры вхождения кислорода в керамику в данном случае (на ~ 150 К). При этом, по данным рентгенографии, образец 3 переходит в ромбическую фазу: $a = 3.836$ (7) Å, $b = 3.885$ (5) Å, $c = 11.681$ (7) Å.

Измерения магнитной восприимчивости образца 3, прошедшего термообработку в кислороде при 520 К, ~ 2 часа, фиксируют переход в сверхпроводящее состояние с $T = 80$ К и шириной перехода 15 К (рис. 2). Тетрафаза, необработанная в диводороде (образец 2), при тех же условиях контакта с кислородом, в сверхпроводящее состояние не переходит.

Обнаруженное в данной работе вхождение кислорода при 520 К свидетельствует о его высокой подвижности в решетке при сравнительно низких для формирования сверхпроводящей фазы температурах. Это означает, что миграция кислорода в решетке не является лимитирующей стадией всего процесса вхождения кислорода и, следовательно, обнаруженное явление говорит о важной роли поверхностных процессов при интеркаляции кислорода. Возможность "мягкого" (450 К) извлечения кислорода реакцией с H_2 создает

условия для „мягкого“ варьирования стехиометрии кислорода при изучении физико-химических свойств купрата бария-иттрия. Интеркаляция O_2 при значительно меньшей, чем обычно, температуре открывает принципиальную возможность понижения температуры формирования сверхпроводящих фаз, и, тем самым, решения одной из главных проблем использования ВТСП керамик в микроэлектронике.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Андреев В.Н., Байков Ю.М., Гербштейн Ю.М. и др. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 5. С. 617-620.
- [2] Teske C.L., Müller-Bauschbaum Hk. // Z. Naturforschung. 1988. V. 43a. N 11. P. 965-970.
- [3] Байков Ю.М., Семин В.В., Филатов С.К. и др. // II Всес. конф. по ВТСП. Тез. докл. 25-29 сентября 89. Киев. 1989. Т. 2. С. 118-119.
- [4] Reilly J.J., Suenaga M., Johnson J.R. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 10. P. 5694-5697.
- [5] Fujii H., Kawanaka H., Wei Y.E. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 10. P.L525-L528.
- [6] Nicolas M., Vedel J., Burger J.-P. et al. // Sol. St. Comm. 1988. V. 66. N 7. P. 1157-1161.
- [7] Иродова А.В., Лаврова О.А., Ласкова Г.В. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1988. Вып. 4. С. 26-30.
- [8] Черетели Г.И., Белополюска Т.В., Смирнова О.И. и др. // Вестник ЛГУ. 1988. Сер. 4. С. 72-74.

Поступило в Редакцию
19 октября 1989 г.