

02

## Механизмы взаимодействия $YBa_2Cu_3O_y$ с парами воды при низкотемпературных отжигах

© И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: bobylev@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 23 июня 2015 г.)

Исследовано взаимодействие  $YBa_2Cu_3O_y$  (123) с парами воды при температурах  $t \leq 150^\circ\text{C}$ . Показано, что по мере возрастания температуры происходит смена механизма его взаимодействия с водой. При температурах, близких к комнатной, основным процессом является гидролитическое разложение. При  $t \sim 100^\circ\text{C}$  поглощение воды значительно уменьшается, т.к. роль гидролиза падает, а в структуру вода еще слабо проникает и встраивается в кислородные вакансии, в основном, в виде ОН-групп, что ведет к фазовому переходу  $YBa_2Cu_3O_y$  из тетрагональной в орторомбическую фазу.

При повышении температуры до  $150^\circ\text{C}$  поглощение воды вновь возрастает. В этом случае основным механизмом становится внедрение воды в структуру 123, приводящее к расщеплению Cu–O цепочек и к фазовому переходу из 123 в псевдо-124. Роль различных механизмов взаимодействия с водой существенно зависит от содержания в 123 кислорода. При низком кислородном индексе ( $y = 6.3$ ) более развит гидролиз, а при  $y \geq 6.5$  преобладает внедрение воды в структуру. Обнаружено, что при  $t = 150^\circ\text{C}$   $YBa_2Cu_3O_{6.96}$  после поглощения воды становится протонным проводником.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме „Кристалл“ № 1201463333, при частичной поддержке проекта № 15-17-2-16 УрО РАН.

### 1. Введение

Известно, что соединение  $YBa_2Cu_3O_y$  при температурах  $\leq 300^\circ\text{C}$  взаимодействует с водой, которая входит в его структуру [1–3]. Кроме того, при  $t \leq 350^\circ\text{C}$  в присутствии в атмосфере влаги происходит его распад на фазы с различным содержанием кислорода [4–6]. Вхождение воды в структуру данного соединения приводит вследствие расщепления цепочек Cu–O к образованию дефектов упаковки толщиной 1.2–2.4, nm [1–3]. Накопление этих дефектов вызывает переход фазы 123 в тетрагональную фазу псевдо-124 [7–10]. Данная фаза структурно подобна  $YBa_2Cu_4O_y$  (124), но в отличие от нее каждая вторая позиция меди в медь-кислородных цепочках вакантна [3]. Помимо внедрения воды в структуру 123 происходит гидролитическое разложение [11], особенно на межзеренных границах.

Взаимодействие  $YBa_2Cu_3O_y$  с водой при  $t = 200–300^\circ\text{C}$  достаточно подробно исследовано в [6–8,12,13]. В [12] было обнаружено, что в ходе обработки высокотекстурированной керамики  $YBa_2Cu_3O_{6.8}$  в ней образуются пакеты планарных дефектов упаковки типа 124. В [14–16] показано, что такие дефекты являются центрами пиннинга, которые способствуют существенному увеличению критической плотности тока, особенно в магнитных полях, приложенных перпендикулярно оси  $c$ .

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния было получено прямое доказательство внедрения воды в структуру 123 [17, 18]. Обнаружено, что линия, соответствующая валентным колебаниям групп О–Н,

имеет сложный характер. Это указывает на то, что ионы гидроксила входят в различные кислородные позиции, т.к. длина О–Н связи, а следовательно и частота валентных колебаний зависит от структурного положения гидроксил-иона [19].

Поскольку процессы гидролиза и внедрения воды в структуру 123 накладываются и влияют друг на друга, то это усложняет интерпретацию получаемых результатов в плане понимания фазовых отношений и их влияния на электрофизические свойства. В настоящей работе исследованы фазовые превращения  $YBa_2Cu_3O_y$  с различным содержанием кислорода при  $t \leq 150^\circ\text{C}$ . Целью работы являлось определение роли различных механизмов взаимодействия 123 с водой и их влияния на электрофизические свойства в зависимости от температуры обработки и содержания кислорода в 123.

### 2. Методика

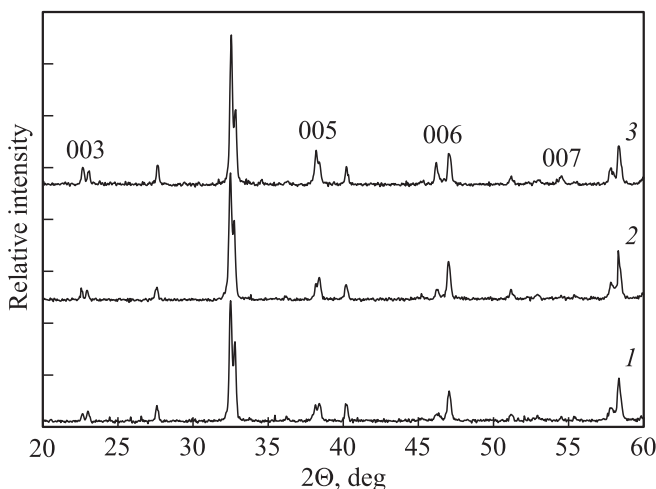
Материалом для исследования являлась однофазная по данным рентгеновского анализа керамика, полученная по стандартной технологии твердофазного синтеза (максимальная температура синтеза  $930^\circ\text{C}$ ). Были исследованы образцы с кислородным индексом  $y = 6.3, 6.5, 6.8$  и  $6.96$ . Концентрация кислорода задавалась путем термообработки при  $t = 900, 700, 500$  и  $400^\circ\text{C}$  соответственно. Низкотемпературную обработку при  $t = 100$  и  $150^\circ\text{C}$  проводили в атмосфере, насыщенной парами воды [5] в течение 25–400 h. Содержание воды определяли методом гравиметрии. Погрешность измерения массы составляла  $\pm 0.005\%$  (здесь и далее массовые проценты).

Рентгеноструктурное исследование проводили на дифрактометре типа ДРОН-3М с использованием излучения меди. Температурные зависимости магнитной восприимчивости получены на СКВИД-магнитометре типа MPMS-XL-5 фирмы Quantum Design на частоте 80 Hz при амплитуде переменного поля 4 Ое. Для измерения удельного сопротивления  $\rho$  использовали стандартный четырехконтактный метод.

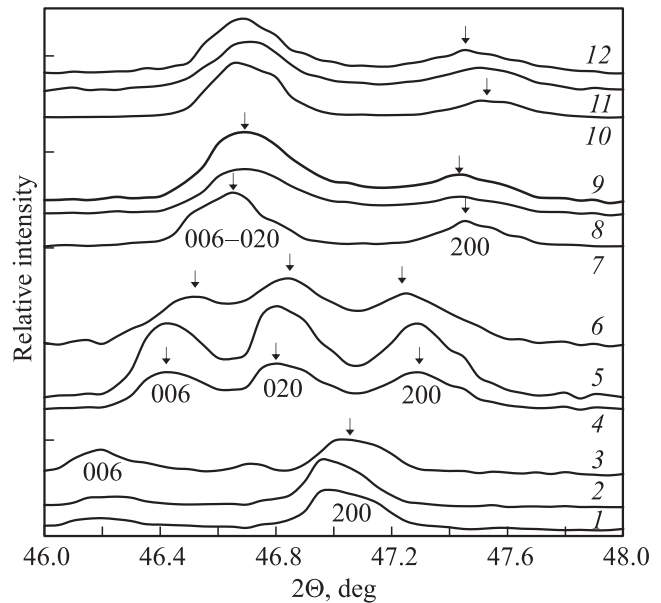
### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены дифрактограммы образца с  $y = 6.3$ , обработанного при  $t = 100^\circ\text{C}$  во влажной атмосфере. Из дифрактограмм видно, что посторонние фазы не образуются. Это свидетельствует о слабой степени развития гидролиза. По мере поглощения воды наблюдается лишь возрастание интенсивности линий 001 (рис. 1, кривая 3). На рис. 2 приведены фрагменты дифрактограмм в области  $46\text{--}48^\circ\text{C}$ , из которых видно, что линия 200 при поглощении  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$  0.4% воды смещается в сторону высоких углов, а при  $2\theta \sim 47^\circ$  возникает новая линия 020. Это свидетельствует о появлении ромбического искажения, вероятно, связанного с заполнением кислородных вакансий ионами гидроксидов. В отличие от обработки образца данного состава при  $t = 200^\circ\text{C}$  [5], линии 200 и 006 не расширяются и не сближаются, что указывает на отсутствие перехода 123 в псевдо-124.

После обработки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  при  $t = 100^\circ\text{C}$  для образцов с более высоким содержанием кислорода ( $y \geq 6.5$ ) наблюдается расширение и сближение линий 200–020–006 (рис. 2, кривые 4–12, линии показаны стрелками). Это свидетельствует о том, что при повышенных содержаниях кислорода в 123 поглощение воды приводит не только к заполнению вакантных



**Рис. 1.** Дифрактограммы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ , обработанного при  $t = 100^\circ\text{C}$  во влажной атмосфере: 1 — исходное состояние; 2 — после поглощения 0.18% воды (время обработки  $\tau = 214$  h); 3 — после поглощения 0.4% воды ( $\tau = 400$  h).



**Рис. 2.** Фрагменты дифрактограмм  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  после обработки при  $t = 100^\circ\text{C}$  во влажной атмосфере: 1 —  $y = 6.3$ , исходное состояние; 2 — то же после поглощения 0.18% воды; 3 — то же после поглощения 0.4% воды; 4 —  $y = 6.5$ , исходное состояние; 5 — то же после поглощения 0.12% воды; 6 — то же после поглощения 0.28% воды; 7 —  $y = 6.8$ , исходное состояние; 8 — то же после поглощения 0.09% воды; 9 — то же после поглощения 0.28% воды; 10 —  $y = 6.96$ , исходное состояние; 11 — то же после поглощения 0.08% воды; 12 — то же после поглощения 0.26% воды.

кислородных позиций группами  $\text{OH}^-$ , но и вызывает переход 123 из орторомбической фазы в тетрагональную псевдо-фазу 124.

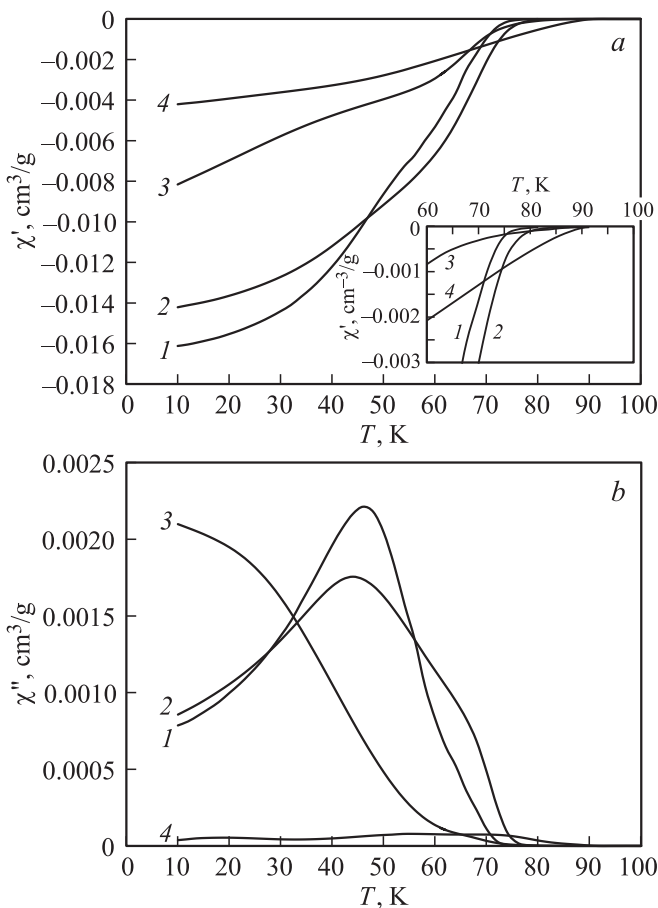
Таким образом, рентгеноструктурное исследование показало, что в отличие от отжига при  $t = 200\text{--}300^\circ\text{C}$  [5], после обработки при  $t = 100^\circ\text{C}$  образцы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  с различным содержанием кислорода ведут себя по-разному. При низком содержании кислорода, когда кислородных вакансий много, происходит в основном внедрение гидроксильных групп в кислородные вакансии, а при  $y \geq 6.5$  имеет место расщепление цепочек  $\text{Cu}\text{--}\text{O}$  с переходом 123 в псевдо-фазу 124.

В отличие от обработки при  $t = 100^\circ\text{C}$ , образцы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  с различным содержанием кислорода, выдержанные в нормальных условиях в атмосфере, насыщенной парами воды, в течение 100 h, подверглись гидролитическому разложению с появлением ряда посторонних фаз ( $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaCuO}_2$  и оксид-гидроксидов). Часть материала, которую гидролиз не затронул, сохраняет свое фазовое состояние и параметры решетки. Это свидетельствует о том, что внедрения воды в структуру 123 в нормальных условиях не происходит.

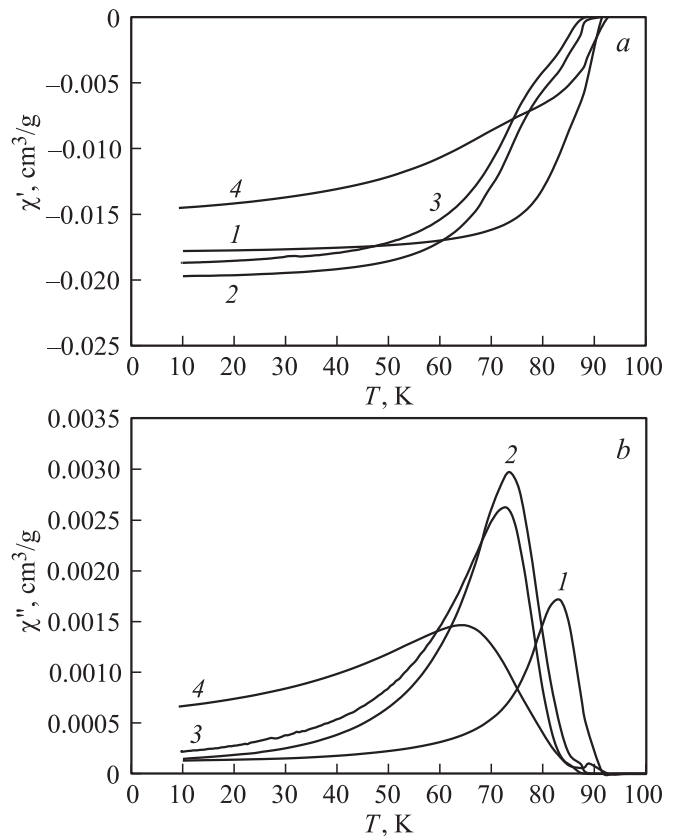
Результаты измерений магнитной восприимчивости показали, что по мере поглощения воды при  $t = 100^\circ\text{C}$  образцом с  $y = 6.8$  его диамагнитный отклик уменьшается, а критическая температура возрастает до  $\sim 87$  K

(рис. 3, кривые 2,3). Падение диамагнитного отклика либо может свидетельствовать об ослаблении межзеренной связанности вследствие гидролиза, либо может быть следствием структурного превращения 123 в псевдо-124, приводящего к уменьшению доли сверхпроводящей фазы. Возрастание критической температуры, возможно, также связано с переходом 123 в псевдо-124, после чего этот образец также как и  $YBa_2Cu_4O_8$  [20], может быть при определенных концентрациях воды сверхпроводником с высокой  $T_c$ . Данный результат аналогичен полученному ранее после обработки при  $t = 200^\circ\text{C}$  [5] (рис. 3, кривые 4).

В случае обработки образца с кислородным индексом 6.96 при  $t = 100^\circ\text{C}$  наблюдается обратная картина: значение критической температуры по мере поглощения воды снижается до  $\sim 88\text{ K}$ , однако, диамагнитный отклик не уменьшается (рис. 4, кривые 2,3). Это свидетельствует о том, что гидролиз на межзеренных



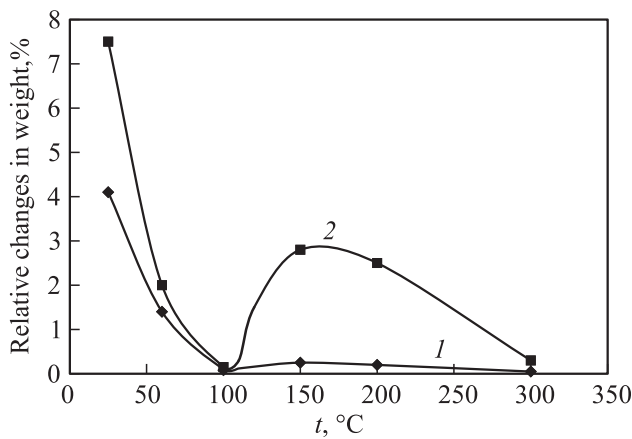
**Рис. 3.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $YBa_2Cu_3O_{6.8}$ , обработанного при  $t = 100^\circ\text{C}$  во влажной атмосфере: 1 — исходное состояние; 2 — после поглощения 0.06% воды ( $\tau = 100\text{ h}$ ); 3 — после поглощения 0.28% воды ( $\tau = 400\text{ h}$ ); 4 — после обработки при  $t = 200^\circ\text{C}$  ( $\tau = 100\text{ h}$ ), т.е. после поглощения 0.7% воды; *a* —  $\chi'$ ; *b* —  $\chi''$ . На вставке более подробно показаны начальные участки кривых.



**Рис. 4.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $YBa_2Cu_3O_{6.96}$ , обработанного при  $t = 100^\circ\text{C}$  во влажной атмосфере: 1 — исходное состояние; 2 — после поглощения 0.05% воды ( $\tau = 100\text{ h}$ ); 3 — после поглощения 0.26% воды ( $\tau = 400\text{ h}$ ); 4 — после обработки при  $t = 200^\circ\text{C}$  ( $\tau = 100\text{ h}$ ) и поглощения 0.2% воды; *a* —  $\chi'$ ; *b* —  $\chi''$ .

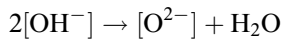
границах в данном случае протекает значительно слабее, чем в образцах с кислородным индексом  $\leq 6.8$ , а  $T_c$ , по-видимому, также падает в связи с внедрением групп  $\text{OH}^-$  в кислородную подрешетку и переходом 123 в псевдо-124. В отличие от обработки при  $t = 100^\circ\text{C}$  отжиг при  $t = 200^\circ\text{C}$  приводит к заметному снижению диамагнитного отклика [21] и раздвоению максимума на зависимости  $\chi''(T)$  (рис. 4, кривые 4). Это свидетельствует о более существенных структурных изменениях в приграничных областях зерна.

На рис. 5 показаны температурные зависимости поглощения воды образцами  $YBa_2Cu_3O_y$  с кислородным индексом  $y = 6.96$  и 6.3. В обоих случаях вода поглощается сильнее при низком содержании кислорода. На кривых имеются минимумы при  $t = 100^\circ\text{C}$ , которые указывают на смену механизма взаимодействия 123 с водой. Роль гидролиза резко падает с ростом температуры, т.к. его продукты становятся менее устойчивыми. В то же время при  $t = 100^\circ\text{C}$  вода входит в структуру очень слабо в силу малой подвижности групп  $\text{OH}^-$ . Очевидно, что при дальнейшем повышении температуры роль гидролиза может только уменьшаться. При повышении



**Рис. 5.** Зависимости поглощения воды от температуры отжига во влажной атмосфере в течение 100 h: 1 —  $YBa_2Cu_3O_{6.96}$ ; 2 —  $YBa_2Cu_3O_{6.3}$ .

температуры до 150–200°C подвижность гидроксил-ионов возрастает и поглощение воды вновь усиливается вследствие вхождения ее в структуру 123. Следовательно, результаты измерений магнитной восприимчивости, показанные на рис. 3,4, отражают в основном структурные изменения, связанные с гидратированием. Можно предположить, что при этих температурах практически вся поглощенная вода является структурной. Однако при  $t = 300^\circ\text{C}$  поглощение воды вновь снижается, т.к. она не способна удерживаться в структуре 123, поскольку равновесие



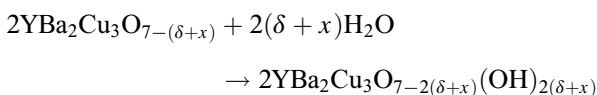
смещается вправо при повышении температуры.

В принципе, взаимодействие 123 с водой может происходить по трем механизмам: 1 — гидролитическое разложение с образованием более простых соединений; 2 — гидратирование, приводящее к внедрению воды в структуру в виде групп  $\text{OH}^-$  в вакантные позиции кислорода и образованию новых ионов гидроксила вследствие присоединения протона к кислороду; 3 — внедрение воды в структуру в виде групп  $\text{OH}^-$  и протонов, в результате которого происходит переход 123 в гидрид-оксид-гидроксид типа псевдо-124 [22,23]. По-видимому, вхождение в структуру протонов и инициирует расщепление цепочек  $\text{Cu}-\text{O}$ , являющееся причиной данного структурного превращения.

Проникновение воды в структуру 123 происходит через стадию ее диссоциации на поверхности зерна [3]

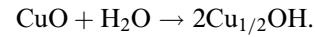


где  $\square_{\text{O}}$  — кислородная вакансия. Гидратирование 123 может идти по схеме [6]

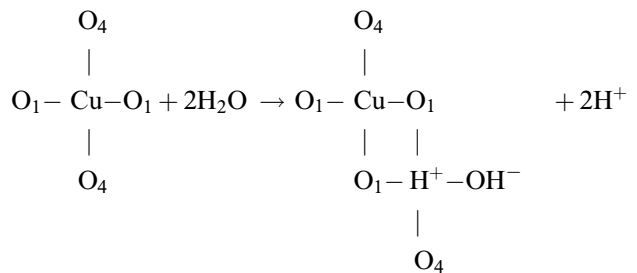


в результате чего 123 становится оксид-гидроксидом.

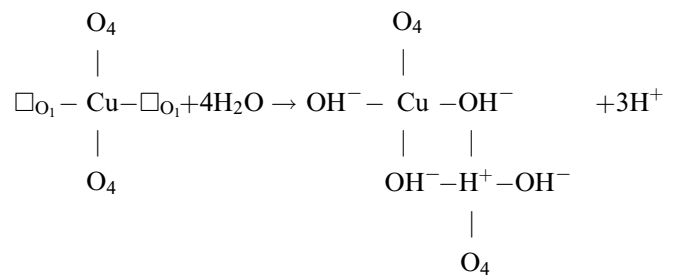
С другой стороны, согласно [3], в местах скопления дефектов структуры происходит расщепление медь-кислородных цепочек с образованием двух цепочек по следующей схеме



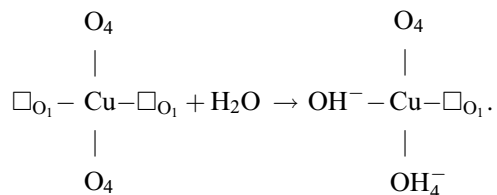
В этом случае при высоком содержании кислорода ( $y \approx 7$ ) вода входит в структуру, где протон размещается в междоузлиях между атомами меди [21]. Мы предположили, что протон может занимать не только междоузлия, но и вакантные позиции меди в  $\text{Cu}-\text{O}$  цепочках в результате реакции



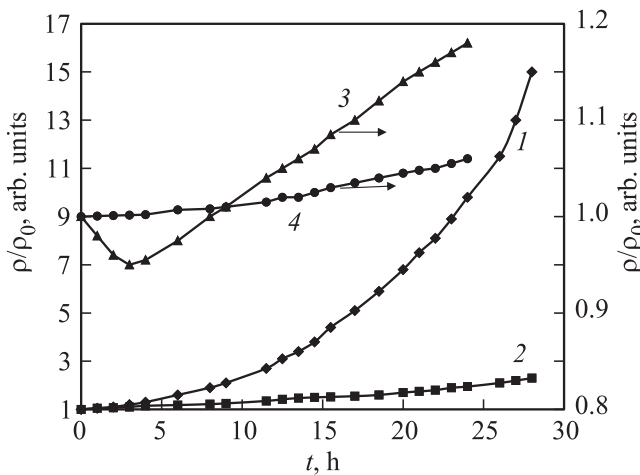
в междоузлиях. При низком содержании кислорода ( $y \sim 6$ ) в случае гидратирования при  $t > 100^\circ\text{C}$  также происходит расщепление цепочек и внедрение воды в виде гидроксильных групп и протона цепочки  $\text{Cu}-\text{O}$  цепочки в междоузлия:



в междоузлиях. Однако после обработки при  $t = 100^\circ\text{C}$  переход 123 в псевдо-124 фазу нами не обнаружен. Это говорит о том, что вода входит лишь в виде групп  $\text{OH}^-$  с присоединением протона к кислороду



Измерения удельного сопротивления показали, что гидратирование при  $t = 150^\circ\text{C}$  образцов с низким содержанием кислорода ( $y = 6.3$ ) приводит по мере поглощения воды к повышению значений  $\rho$  по экспоненциальному закону (рис. 6, кривая 1). После поглощения 0.2% воды удельное сопротивление возрастает в 6 раз. Напротив, при высоком содержании кислорода ( $y = 6.96$ ) на



**Рис. 6.** Относительные изменения удельного сопротивления от зависимости от времени отжига во влажной атмосфере: 1 —  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$  при  $t = 150^\circ\text{C}$  (поглотил 0.2% воды); 2 —  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$  при  $t = 100^\circ\text{C}$  (поглотил 0.05% воды); 3 —  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$  при  $t = 150^\circ\text{C}$  (поглотил 0.11% воды); 4 —  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$  при  $t = 100^\circ\text{C}$  (поглотил 0.03% воды).

начальном этапе гидратирования наблюдается заметное падение удельного сопротивления (рис. 6, кривая 3). Это свидетельствует о появлении в системе новых носителей тока, которыми, вероятно, являются протоны. Продолжение обработки ведет к увеличению удельного сопротивления. Отсутствие такого минимума для образца с  $y = 6.3$  может быть завуалировано сильным ростом  $\rho$ , связанным со структурным превращением 123 в псевдо-124.

В случае обработки при  $t = 100^\circ\text{C}$  изменения удельного сопротивления значительно меньше, чем при  $t = 150^\circ\text{C}$  (рис. 6, кривые 2, 4), что согласуется с гораздо меньшим поглощением воды при данной температуре (рис. 5). Обработка при  $t = 100^\circ\text{C}$  приводит только к росту значений  $\rho$ , вероятно, из-за гидролиза на межзеренных границах. Это говорит о том, что при  $t = 100^\circ\text{C}$  вода в структуру практически не входит, а появление протонной проводимости имеет место только по  $t > 100^\circ\text{C}$ .

Следует отметить, что аналогичные измерения при  $t = 100\text{--}150^\circ\text{C}$  в сухой атмосфере показали, что удельное сопротивление остается постоянным. Это свидетельствует о том, что описанные выше эффекты связаны исключительно с влиянием воды.

#### 4. Выводы

Исследование взаимодействия  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  с парами воды показало, что наиболее сильно вода поглощается при комнатной температуре. В этом случае протекает только гидролитическое разложение. Гидролиз идет интенсивнее в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  с низким содержанием кислорода. При  $t = 100^\circ\text{C}$   $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  поглощает воду

гораздо слабее, чем при комнатной температуре или при  $t = 150\text{--}200^\circ\text{C}$ . При низком содержании кислорода ( $y = 6.3$ ) происходит гидратирование 123, в ходе которого образовавшиеся при диссоциации воды гидроксильные группы занимают вакантные позиции кислорода, что приводит к ромбическому искажению решетки.

Признаки фазового перехода 123 в псевдо-124 после взаимодействия с парами воды при  $t = 100^\circ\text{C}$  проявляются только в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  с  $y \geq 6.5$ . В этом случае внедрение воды приводит к расщеплению цепочек  $\text{Cu}\text{--}\text{O}$ , а протон занимает вакантные позиции меди, а также входит в междоузлия.

Обработка  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$  во влажной атмосфере при  $t = 150^\circ\text{C}$  приводит к появлению протонной проводимости.

Авторы выражают благодарность сотрудникам центра коллективного пользования ИФМ УрО РАН А.В. Королеву за проведение измерений магнитной восприимчивости и М.В. Чунтоновой за проведение рентгенографических измерений.

#### Список литературы

- [1] J.G. Tompson, B.G. Hyde, R.L. Withers, J.S. Anderson, J.D. Fitz Gerald, J. Bitmead, M.S. Paterson. *Mat. Res. Bull.* **22**, 1715 (1987).
- [2] O. Wada, T. Odaka, M. Wakata, T. Ogama, A. Yosidome. *J. Appl. Phys.* **68**, 5283 (1990).
- [3] Zhao Rupeng, M.J. Goringe, S. Myhra, P.S. Turner. *Phil. Mag. A* **66**, 491 (1992).
- [4] Е.И. Кузнецова, Ю.В. Блинова, С.В. Сударева, Т.П. Криницина, И.Б. Бобылев, Е.П. Романов. *ФММ* **102**, 229 (2006).
- [5] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева, С.В. Сударева, Т.П. Криницина, Л.Н. Кузьминых, Ю.В. Блинова, Е.П. Романов. *ФММ* **102**, 500 (2006).
- [6] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева. *ФТТ* **55**, 855 (2013).
- [7] W. Gunther, R. Schollhorn, H. Siegle, C. Thomsen. *Solid State Ionics* **84**, 23 (1996).
- [8] W. Gunther, R. Schollhorn, M. Epple, H. Siegle, Ch. Thomsen, V. Kabius, U. Poppe, J. Schubert, W. Zander. *Phil. Mag. A* **79**, 449 (1999).
- [9] B.S. Schougaard, M.F. Ali, J.T. McDevitt. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1144 (2004).
- [10] 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**, 054 506-1 (2004).
- [11] J.E. Shelby, A. Bhargava, J.J. Simmins, N.L. Corah, P.H. McCluskey, C. Sheckler, R.L. Snyder. *Mater. Lett.* **5**, 420 (1987).
- [12] И.Б. Бобылев, Е.И. Кузнецова, Н.А. Зюзева, Т.П. Криницина, С.В. Сударева, Е.П. Романов. *ФММ* **110**, 396 (2010).
- [13] 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).
- [14] И.Б. Бобылев, Е.Г. Герасимов, Н.А. Зюзева. *ЖЭТФ* **142**, 535 (2012).

- [15] И.Б. Бобылев, Е.Г. Герасимов, Н.А. Зюзева. ФТТ **54**, 1633 (2012).
- [16] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева. ФТТ **54**, 1256 (2012).
- [17] Ю.С. Поносов, И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева. Письма в ЖЭТФ **99**, 389 (2014).
- [18] И.Б. Бобылев, Ю.С. Поносов, Н.А.Зюзева. ФТТ **56**, 1486 (2014).
- [19] И.Е. Анимича. Электрохимия **45**, 712 (2009).
- [20] P. Berastegui, P. Fischer, I. Bryntre, L.-G. Johansson, A.W. Nevat. J. Solid State Chem. **127**, 31(1996).
- [21] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева, Е.П. Романов. ФТТ **52**, 1253 (2010).
- [22] T. Hirata. Phys. Status Solidi bf2, 227 (1996).
- [23] Ю.М. Байков. ФТТ **42**, 995 (2000).