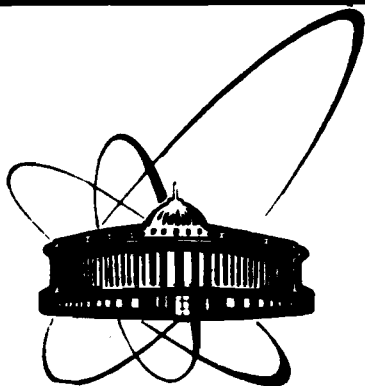


89-776



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

Б' 20

P14-89-776

А.М.Балагуров, Г.М.Миронова

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ПРОЦЕССА СИНТЕЗА КЕРАМИКИ $YBa_2Cu_3O_x$

Направлено в журнал "Сверхпроводимость: физика,
химия, техника"

1989

1. Введение

За время, прошедшее с момента открытия высокотемпературной сверхпроводимости, условия синтеза соединения 1-2-3 типа исследовались многократно. В основном для этого применялись методы дифференциальной сканирующей калориметрии (DTA) и термогравиметрического анализа (TGA). С их помощью удается определять кинетику происходящих реакций, их энергию активации, изучать влияние различных внешних условия (скорости изменения температуры, давления кислорода и др.), выяснять эффекты, связанные с различным набором исходных компонент и т.д.

Однако до сих пор отсутствуют достоверные сведения о составе, времени возникновения и распада промежуточных фаз реакции синтеза соединения $YBa_2Cu_3O_x$ из исходных веществ, обычно Y_2O_3 , $BaCO_3$ и CuO , которые совершенно необходимы для понимания механизма реакции и, в том числе, для правильной интерпретации данных DTA и TGA. Отчасти эту задачу решает рентгеновский анализ промежуточных продуктов, полученных в различных вариантах внешних условий (разное время синтеза, разные конечные температуры) с быстрой закалкой на воздухе. Примером таких исследований являются работы^{1,2}, в которых изучался синтез Y-керамики и анализировались различия в формировании структуры 1-2-3 на основе почти всего ряда редкоземельных металлов, и работа³, где наблюдались некоторые различия хода реакции, если в смеси с Y_2O_3 и CuO брались $BaCO_3$ или BaO_2 .

Большими возможностями для изучения химических реакций в твердой фазе обладает нейтронография в реальном масштабе времени (НРМВ), с помощью которой удается осуществить непрерывный дифракционный контроль процесса⁴. В настоящее время с помощью этого метода возможно эффективное изучение реакций, имеющих характерное время протекания от одной до десятков минут^{5,6}. Мы применили НРМВ для исследований некоторых процессов в ВТСП-материалах, предварительные результаты которых изложены в⁷. В настоящей работе дано подробное описание эксперимента по синтезу иттриевой сверхпроводящей керамики.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Измерения дифракционных спектров в реальном масштабе времени выполнены на дифрактометре по времени пролета ДН-2 на импульсном реакторе ИБР-2 по разработанной нами методике⁸. Упрощенная схема эксперимента приведена на рис.1. Пучок нейтронов (максимальный размер $1,5 \times 18$ см) формируется зеркальным нейтроноводом. Образец помещается в муфельную печь с большим внутренним объемом и с широкими входным и выходным окнами, закрытыми прозрачными для нейтронов экранами. Размеры окон позволяют установить несколько детекторов на больших ($2\theta \geq 160^\circ$) и малых ($2\theta \leq 20^\circ$) углах рассеяния, которые регистрируют дифракционные спектры в диапазонах межплоскостных расстояний $1 \leq d \leq 4,5 \text{ \AA}$ и $3 \leq d \leq 20 \text{ \AA}$ соответственно.

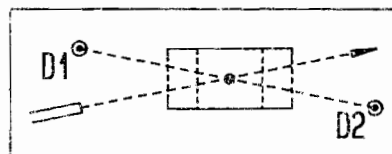


Рис.1. Схема расположения детекторов в эксперименте с печью. Детекторы D1 и D2 регистрируют дифракционные спектры под углами рассеяния 160° и 20° соответственно.

Образец представлял собой стехиометрическую для 1-2-3 смесь исходных компонент Y_2O_3 , $BaCO_3$ и CuO в контейнере из платиновой фольги в форме параллелепипеда с размерами $1,5 \times 0,8 \times 4$ см. Температура в печи могла регулироваться по программе, однако приведенные далее результаты получены в режиме задания максимального значения (940°) и плавного выхода на него. Ход изменения температуры при нагревании смеси показан на рис.2. С хорошим приближением его можно описать формулой

$$T = 940 \cdot (1 - \exp[-0.017 \cdot (t-1)]),$$
 где $t \geq 5$ - время в мин., T - в градусах

Цельсия ($\Delta T/t = 9$ град/мин при $T = 500^\circ$, $\Delta T/t = 1,5$ град/мин при $T = 900^\circ$).

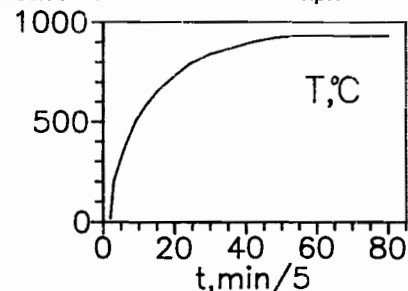


Рис.2. Ход изменения температуры во времени на первой стадии синтеза фазы 1-2-3.

После достижения 940° температура в течение 6 ч поддерживалась при этом значении, затем было проведено постепенное (за ~ 3 ч) охлаждение образца до 160° . Для удобства везде ниже говорится о зависимости от времени, что подразумевает соответствующую зависимость от температуры.

Полный поток нейтронов на образце составлял около 10^7 н/см²/с. При площади образца в ~ 6 см² это обеспечивало счет в детекторах на уровне 10^4 н/с, что было достаточно для регистрации нейтронограмм в указанных интервалах d_{hkl} за времена $t_s = 3-5$ мин с приемлемым уровнем статистики. Разрешение по $\Delta d/d$ на большом угле рассеяния составляло 1% при $d=2\text{Å}$, на малом угле - около 4% при $d=10\text{Å}$. Такое разрешение позволяло наиболее уверенно идентифицировать фазы, дающие дифракционные пики при $d \geq 3\text{Å}$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Примеры эволюции дифракционных спектров во времени показаны на рис.3 и 4. Обработка нейтронограмм включала несколько этапов: идентификацию дифракционных пиков, прослеживание их эволюции с помощью специальной программы корреляционного анализа¹⁸, определение интегральных интенсивностей пиков и структурный анализ по методу Ритвельда.

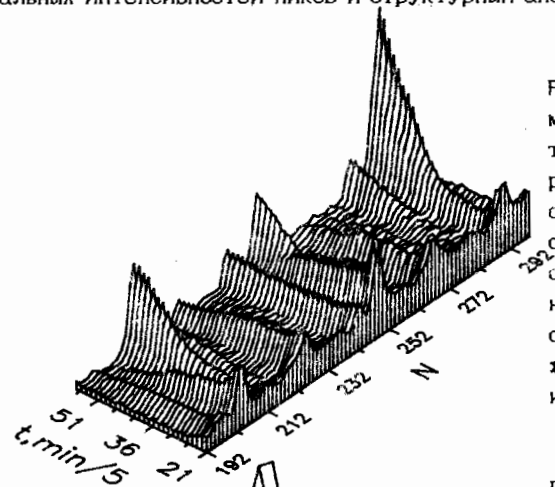


Рис.3. Эволюция во времени дифракционных спектров, измеренных детектором D1. Каналы N соответствуют межплоскостным расстояниям, слева - $d=1,4\text{Å}$, справа - $d=3\text{Å}$. Ось времени направлена вглубь рисунка, вдоль нее расположено 36 спектров, каждый из которых измерялся 5 м.

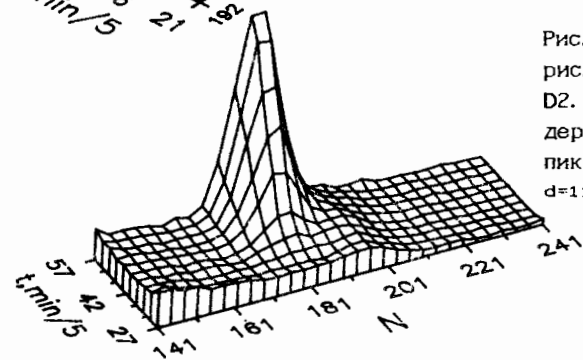


Рис.4. То же, что на рис.3, но для детектора D2. Показан участок, содержащий дифракционный пик (001) от $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с $d=11,95\text{Å}$.

Кристаллографические данные некоторых соединений, использованные при идентификации, приведены в табл.1. На рис.5 показаны зависимости от времени (температуры) интенсивностей дифракционных пиков, принадлежность которых к той или иной структуре не вызывает сомнений. Четко видны три стадии, на которые можно условно разделить весь ход реакции: начальная - распад исходных компонент смеси, промежуточная - образование основных промежуточных продуктов, конечная - формирование структуры 1-2-3.

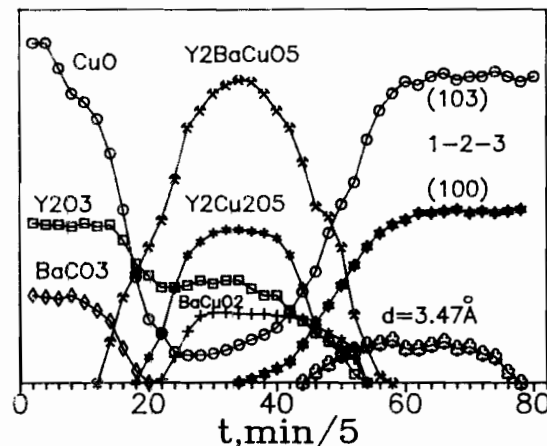


Рис.5. Изменение во времени интенсивности некоторых дифракционных пиков, принадлежащих различным соединениям. Индексами Миллера обозначены пики от $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Фаза, дающая рефлекс $d=3,47\text{Å}$, осталась неидентифицированной.

Сравнение наших результатов с данными работ^{1,2/} показывает, что изменение содержания отдельных фаз в режиме постепенного нагревания совершенно другое, чем при изотермической реакции. В последнем случае одновременно с постепенным уменьшением содержания исходных веществ начинается образование как промежуточных продуктов реакции, так и фазы 1-2-3. Причем из промежуточных фаз сначала возникает $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, а содержание Y_2BaCuO_5 и BaCuO_2 достигает максимума, когда $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ уже почти исчезает. В нашем эксперименте на начальной стадии процесса наиболее быстро уменьшается содержание окиси меди, которая, по-видимому, вступает в реакцию как с иттриевой, так и с бариевой компонентами. Промежуточная стадия характеризуется образованием и распадом трех соединений: BaCuO_2 , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ и Y_2BaCuO_5 . Более того, на этой стадии при $T \geq 800\text{C}$ дифракционные спектры в области $d \geq 3\text{Å}$ содержат пики только от этих соединений. Изменение содержания этих веществ в образце происходит практически синхронно. Начиная с $T=870\text{C}$, возникают дифракционные пики, принадлежащие тетрагональной фазе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Нарастание количества 1-2-3-фазы идет синхронно с убыванием промежуточных фаз. С появлением признаков фазы 1-2-3 наблюдается еще одна неопознанная фаза, характеризующаяся рефлексом с $d=3,47\text{Å}$, и исчезающая через ~ 50 мин.

На рис.6 более подробно показано изменение во времени содержания фазы 1-2-3, определенное по дифракционному пику (001) ($d=11.96\text{Å}$). При $t \geq 225\text{мин}$ ($T \geq 900\text{C}$) режим практически изотермический и можно попытаться проанализировать кинетику идущей реакции. В работе^{11/} (методы DTA и TGA) было показано, что синтез $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ описывается уравнением $1-(1-\omega)^{1/2}=kt$, где ω -доля новой фазы, тогда как при синтезе $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ линейно во времени изменяется функция $(1-(1-\omega)^{1/3})^2$. Первое уравнение характеризует реакцию, идущую на двумерных границах раздела фаз, второе - реакцию, идущую по механизму трехмерной диффузии^{12/}. Наши данные (в качестве ω взято отношение $I(t)/I_{\text{max}}$) хорошо соответствуют первому уравнению (рис.7).

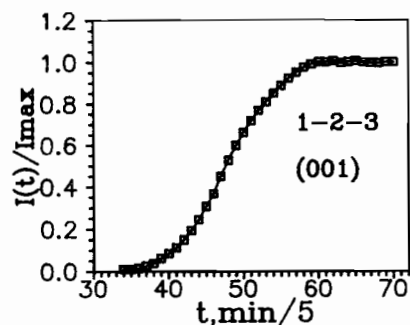


Рис.6. Зависимость содержания фазы 1-2-3 в смеси от времени, определенная как относительное изменение интенсивности дифракционного пика (001).

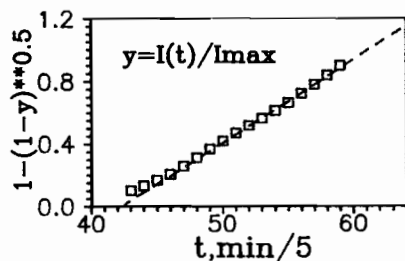


Рис.7. Зависимость от времени функции $f(t)=1-(1-y)^{1/2}$, где $y=I(t)/I_{\text{max}}$. На изотермическом участке синтеза ($t \geq 225\text{м}$) $f(t) \sim t$.

В предположении однофазности вещества при $t \geq 260\text{мин}$ (примесь других фаз незначительна) был проведен структурный анализ по методу Ритвельда. Одна из обработанных нейтрограмм показана на рис.8, а результаты для нескольких моментов времени приведены в табл.2. При минимизации варьировались z-координаты атомов $\text{Ba}(0.5/0.5/z)$, $\text{Cu}2(0/0/z)$, $\text{O}1(0/0/z)$ и $\text{O}2(0.5/0/z)$ (остальные атомы находятся в частных позициях), а также заселенность позиций $\text{Cu}1(0/0/0)$, $\text{O}1$ и $\text{O}4(0/0.5/0)$ (номенклатура атомов по пр.гр. $\text{P}4/\text{mmm}$). Тепловые факторы всех атомов брались из^{10/} и фиксировались. Из приведенных данных следует, что на завершающем этапе синтеза практически никаких изменений структуры фазы 1-2-3 не происходит. Наблюдаемый небольшой дефицит меди в цепочках $\text{Cu}-\text{O}$ и кислорода $\text{O}3$, связывающего цепочки $\text{Cu}-\text{O}$ и плоскости CuO_2 , возможно, вызван неточным заданием тепловых факторов этих атомов при столь высоких температурах.

Таблица 1. Кристаллографические данные исходных, промежуточных и конечной фаз для синтеза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$

| Соединение | Пр. гр. | a, Å | b, Å | c, Å | β° |
|--|-------------------|--------|-------|--------|---------------|
| Y_2O_3 | Ia3 | 10.60 | | | |
| BaCO_3 | Pnma | 6.39 | 8.83 | 5.28 | |
| CuO | C2/c | 4.684 | 3.425 | 5.129 | 99.5 |
| BaCuO_2 ^{9/} | I423 | 18.285 | | | |
| $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ^{9/} | Pna2 ₁ | 12.18 | 5.66 | 7.13 | |
| Y_2BaCuO_5 ^{9/} | Pbnm | 10.799 | 3.496 | 12.456 | |
| $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ^{10/} | P4/mmm | 3.902 | | 11.940 | |

Таблица 2. Результаты структурного анализа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ на конечном этапе синтеза. В верхней строке время в мин., прошедшее с начала синтеза. Среднеквадратичные ошибки параметров составляют $\pm 0,001$ для z-координат и $\pm 0,03$ для факторов заполнения n

| Параметр | 260 | 270 | 280 | 310 | 320 | 480 |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| a, Å | 3.913 | 3.914 | 3.912 | 3.914 | 3.915 | 3.915 |
| c, Å | 11.974 | 11.971 | 11.968 | 11.965 | 11.966 | 11.963 |
| z(Ba) | 0.192 | 0.192 | 0.194 | 0.193 | 0.192 | 0.192 |
| z(Cu2) | 0.360 | 0.360 | 0.360 | 0.360 | 0.360 | 0.360 |
| z(O1) | 0.153 | 0.153 | 0.151 | 0.150 | 0.152 | 0.150 |
| z(O2) | 0.378 | 0.378 | 0.379 | 0.379 | 0.379 | 0.379 |
| n(Cu1) | 0.82 | 0.88 | 0.93 | 0.97 | 0.96 | 0.95 |
| n(O1) | 1.90 | 1.98 | 1.98 | 1.92 | 1.92 | 1.92 |
| n(O4) | 0.07 | 0.10 | 0.09 | 0.10 | 0.12 | 0.11 |
| $\delta+\delta$ | 5.97 | 6.08 | 6.07 | 6.02 | 6.04 | 6.03 |

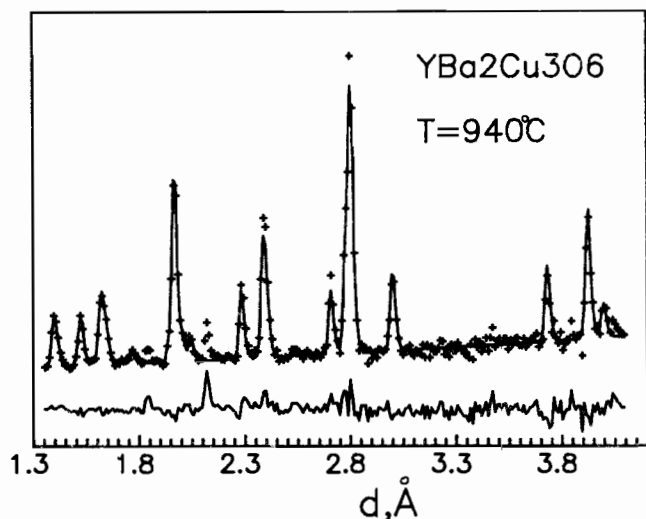
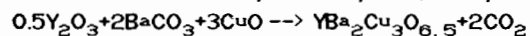
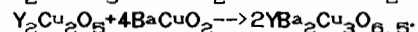
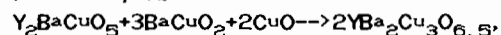


Рис.8. Обработка по методу Ритвельда дифракционного спектра от 1-2-3 при $T=940^\circ\text{C}$. Показаны экспериментальные точки, рассчитанный профиль и разностная кривая. Пик с $d=2,12\text{Å}$ принадлежит металлической меди.

Обсудим теперь кратко химические реакции, возможные в ходе процесса синтеза фазы 1-2-3, имея в виду данные, представленные на рис.5. Начальная стадия процесса обычно связывается с реакциями $\text{BaCO}_3 + \text{CuO} \rightarrow \text{BaCuO}_2 + \text{CO}_2$ и $\text{Y}_2\text{O}_3 + 2\text{CuO} \rightarrow \text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, а образование Y_2BaCuO_5 (2-1-1 или "зеленая" фаза) с реакцией $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{BaCuO}_2 \rightarrow \text{Y}_2\text{BaCuO}_5$. Однако их протекание в таком виде представляется сомнительным, т.к. явные признаки BaCuO_2 и $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ появляются существенно позже, чем заметно уменьшается содержание CuO и BaCO_3 , а нарастание и уменьшение количества BaCuO_2 и 2-1-1 происходит синхронно. По-видимому, эти реакции идут через какие-то промежуточные стадии с образованием простых соединений, не дающих дифракционных пиков в области больших d_{hkl} . Для синтеза фазы 1-2-3 предлагалось несколько вариантов реакции: прямой канал -



и из промежуточных продуктов:



Из них только последняя реакция не противоречит нашим данным. Прямой канал просто исключается, а вторая реакция либо протекает без участия CuO , т.е. с образованием 1-2-3 с дефицитом меди, либо медь привносится

из других соединений, например, CuY или CuY_4 , которые, по-видимому, присутствуют в реагирующей смеси.

Охлаждение образца от 940°C до 160°C было проведено с почти постоянной скоростью ($\Delta T/\Delta t = -4.5^\circ\text{C}/\text{мин}$). Непрерывно в ходе охлаждения измерялись дифракционные спектры ($t_s = 5\text{мин}$), которые затем были обработаны по методу Ритвельда. Изменение структурных параметров происходило в хорошем соответствии с уже имеющимися данными (см., напр., ¹⁰). При $T = 660^\circ\text{C}$ начался переход из тетрагональной фазы $P4/mmm$ в ромбическую $Pmmm$ (рис.9) с одновременным ростом содержания кислорода в цепочках Cu-O (рис.10).

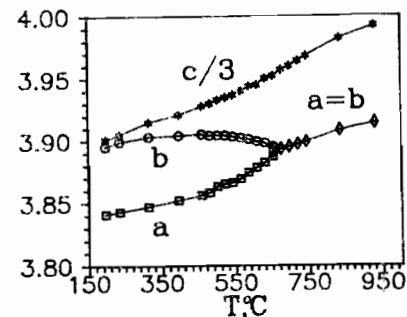


Рис.9. Изменение параметров элементарной ячейки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при охлаждении образца от 940°C до 160°C . При $T \approx 660^\circ\text{C}$ симметрия ячейки становится ромбической.

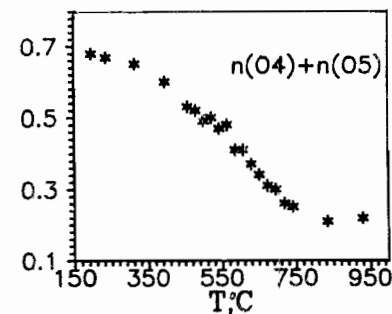


Рис.10. Изменение содержания кислорода в цепочках Cu-O при охлаждении образца. Показано суммарное содержание в позициях O4 и O5.

4. Заключение

В настоящей работе впервые осуществлен непрерывный дифракционный анализ хода синтеза керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ из Y_2O_3 , BaCO_3 и CuO . Синтез проходил при постепенном нагреве смеси от комнатной температуры до 940°C в течение 5 часов. Установлено, что при этих условиях реакция протекает в три слабо перекрывающиеся стадии: распад исходных веществ, образование и распад промежуточных фаз, образование конечного продукта. Достоверно обнаружено наличие только трех промежуточных фаз: BaCuO_2 , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ и Y_2BaCuO_5 ; их возникновение и исчезновение происходит практически синхронно. Структурный анализ конечного продукта, возникающего при $T \geq 870^\circ\text{C}$, показал, что это действительно тетрагональная фаза 1-2-3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-\delta}$ с возможным небольшим дефицитом меди ($\sim 5\%$) в позиции Cu1 и с δ , близким к 0. Кинетика образования 1-2-3 хорошо описывается механизмом реакции, идущей на границах раздела фаз. При

охлаждении возникает ромбическая фаза ($T_c \approx 660\text{C}$) и происходит постепенное увеличение содержания кислорода в цепочках Cu-O от величины, близкой к нулю, до $\sim 0,7$ атома на ячейку при $T=160\text{C}$.

Авторы благодарны В.Г.Симкину, И.П.Барабашу, В.Е.Новожилову, А.И.Соловьеву и С.П.Штанько за помощь в проведении эксперимента, В.Л.Аксенову и Ю.М.Останевичу за поддержку и полезное обсуждение результатов.

Литература

1. Итон Т., Усикова Н.-J.CRYST.GROWTH. 1988. 87. p.157.
2. Итон Т., Угава М., Усикова Н.-J.CRYST.GROWTH. 1988. 91. p.397.
3. LESKELA M. ET AL.-MAT.RES.BULL.. 1988. 23. p.1469.
4. RIEKEL C.-PROCEEDINGS OF THE WORKSHOP, MARIA LAACH. 3-5 SEPT. 1984. p.17.
5. CHRISTENSEN A.N., LEHMANN M.S.- J.SOL.ST.CHEM. 1984. 51. p.196.
6. Балагуров А.М., Миронова Г.М.-Краткие сообщения ОИЯИ, 19-86, Дубна, 1986, с.50.
7. BALAGUROV A.M., MIRONOVA G.M., SIMKIN V.G.-INT.SEMINAR ON HIGH- T_c SUPERCONDUCTIVITY. E17-89-270. DUBNA. 1989. p.27.
8. Балагуров А.М. и др.-ОИЯИ, P3-89-601, Дубна, 1989.
9. DE LEEUW D.M. ET AL.-PHYSICA C. 1988. 152. p.39.
10. JORGENSEN J.D. ET AL.-PHYS.REV.B. 1987. 36. p.3608.
11. BELLOSI A. ET AL.-MATER.CHEM.PHYS.1988. 20. p.261.
12. BLAZEK A.-THERMAL ANALYSIS. VANNOSTRAND REINHOLD COMPANY. LONDON. 1973. p.64.

Рукопись поступила в издательский отдел
16 ноября 1989 года.

Балагуров А.М., Миронова Г.М.
Нейтроннографическое исследование процесса
синтеза керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

P14-89-776

Реакция синтеза керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ из Y_2O_3 , BaCO_3 и CuO исследована методом нейтронографии в реальном масштабе времени. Дифракционные спектры в интервале $1,5 \leq d_{hkl} \leq 20 \text{ \AA}$ измерялись непрерывно в течение 15 часов с временным шагом 5 мин. В режиме постепенного нагревания смеси от 20 до 940°C реакция протекала в три слабо перекрывающиеся стадии: распад исходных веществ, образование и распад промежуточных фаз, образование конечного продукта. Распад исходных веществ завершился к 100-й мин реакции ($T \approx 650^\circ\text{C}$). Надежно установлено образование трех промежуточных фаз: $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, Y_2BaCuO_5 и BaCuO_2 . Конечный продукт - тетрагональная фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ - возникает при $T \geq 870^\circ\text{C}$, кинетика его образования соответствует реакции, идущей на границах раздела фаз. На завершающем этапе синтеза и при выдержке в течение 6 часов при 940°C структура конечной фазы практически не изменялась. При охлаждении до 160°C произошел переход в ромбическую фазу, а содержание кислорода в цепочках постепенно возросло до $\sim 0,7$ атома на ячейку.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1989

Перевод авторов

Balagurov A.M., Mironova G.M.
Neutron Diffraction Study of the Formation Process
of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

P14-89-776

Time-resolved neutron diffractometry was used to study the formation of the Y123 phase through a solid state reaction of a mixture of Y_2O_3 , BaCO_3 and CuO . Diffraction patterns were measured every 5 min for 15 hours in d-interval 1.5-20 Å. There are three slightly overlapping regions during the reaction ($20 \leq T \leq 940^\circ\text{C}$): degradation and transformation of initial components, creation and decomposition of intermediate compounds and the formation of the Y123 ceramics. Three intermediate phases were positively identified: BaCuO_2 , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ and Y_2BaCuO_5 . The final product - the tetragonal phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ arose at temperature above 870°C . The phase boundary model provides a reaction kinetics suitable to describe the process. During cooling down to 160°C the transition to the orthorhombic phase took place, the oxygen contents grew up to ~ 0.7 atom per cell.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1989