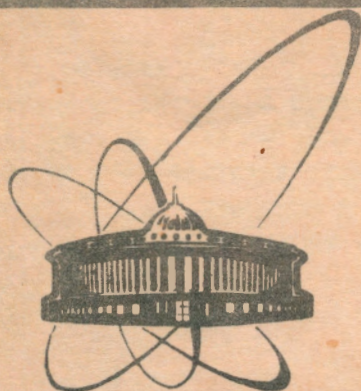


91-342



СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P17-91-342

Н.В.Выонг, В.Х.Тыонг, Л.К.Куи, Ф.К.Чиеу

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ГРАНУЛЫ
НА УСТАНОВЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА
В КЕРАМИКЕ $\gamma\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$

1991

1. ВВЕДЕНИЕ

В работах /1,2,3/ мы провели некоторые исследования процесса установления содержания кислорода δ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ ($\delta \ll 1$) при его отжиге. Показано, что увеличение δ в этом процессе описывается в рамках простой одномерной диффузионной модели. Текущее значение δ в зависимости от времени отжига $t_{\text{отж}}$ выражается следующим образом /2/ :

$$\delta(t_{\text{отж}}) = \delta_0 + (\delta_{\infty} - \delta_0) * \Phi(L_3, D, t_{\text{отж}}) \quad (1)$$

где δ_0 - величина δ в исходном образце, δ_{∞} - насыщенное значение δ в образце, подвергнутом длительному отжигу, Φ - функция, зависящая от длины диффузии, коэффициента диффузии D и времени отжига $t_{\text{отж}}$ /2/.

В упомянутом процессе существует два фактора, которые носят случайный характер. Во-первых, длина диффузии L_3 зигзагообразна, изменяется от гранулы к грануле и тесно связана с размером гранул. В рамках одномерной модели диффузии и для дисперсионной по размерам гранул системы длину диффузии можно охарактеризовать некой усредненной величиной L_3 /2/. Для более точной оценки величины L_3 , а также связанного с ней коэффициента диффузии D можно использовать аппроксимацию методом наименьших квадратов результатов измерений δ в большом интервале температур с использованием представленной в /2/ модели.

Вторым фактором является влияние поверхности гранулы на поверхностное содержание кислорода δ_{∞} , являющееся предельным значением, которого может достигнуть объемное значение δ после длительного отжига. Значение δ_{∞} зависит от температуры отжига $T_{\text{отж}}$, парциального давления кислорода окружающей среды P_{O_2} и от состояния поверхности гранулы. Последнее является чисто технологическим фактором, влияние которого можно свести к минимуму, и тогда δ_{∞} будет равно равновесному значению $\delta_{\text{рав}}(T_{\text{отж}}, P_{\text{O}_2})$.

Пример указанного эффекта приведен на рис.1 (см. экспериментальные точки на кривых 1 и 2). Зарегистрировано большое различие значений δ ($t_{отж}$) при отжиге тетра-фазы $YBa_2Cu_3O_{6.1}$ для двух серий образцов, которые были изготовлены в почти одинаковых условиях. Для одной серии (кривая 1) $\delta_{\infty} \approx 0.3$, а для другой (кривая 2) $\delta_{\infty} \approx 0.8$.

В данном сообщении обсуждается один из возможных вариантов технологии приготовления образцов, с помощью которого можно свести поверхностное влияние до минимума и достичь $\delta_{\infty} \approx 0.97$ в образцах в ходе отжига при $350^{\circ}C$ на воздухе.

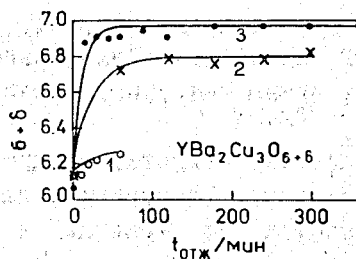


Рис.1. Зависимости содержания кислорода δ образцов $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ отожженных на воздухе при $350^{\circ}C$ от времени отжига. Точки - экспериментальные данные.

Кривые - вычисленные по формуле (1)

- 1 - $L = 8 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, $D = 2.97 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$, $\delta_0 = 0.14$, $\delta_{\infty} = 0.3$,
- 2 - $L = 7 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, $D = 2.97 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$, $\delta_0 = 0.14$, $\delta_{\infty} = 0.8$,
- 3 - $L = 4.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, $D = 2.97 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$, $\delta_0 = 0.06$, $\delta_{\infty} = 0.97$

2. ЭКСПЕРИМЕНТ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Уже установлено, что механизм диффузии кислорода в $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ является вакансионным /4/.

Из окружающей среды с парциальным давлением кислорода P_{O_2} атомы кислорода, после диссоциации молекулы O_2 при адсорбции на поверхности образца /2/, диффундируют в глубь образца по

позициям 04 (0,1/2,0) через метастабильные позиции 05 (1/2,0,0). Вероятность такого процесса зависит от того, насколько велика вероятность вакансии в позициях 04, окружающих данную позицию 05. Соответственно, коэффициент диффузии кислорода имеет максимальное значение для $YBa_2Cu_3O_6$ и минимальное значение для $YBa_2Cu_3O_{7.7}$. Таким образом, для повышения содержания кислорода на поверхности гранул и тем самым его значения в объеме нужно увеличить вероятность ухода вакансии 04 на поверхность гранул.

Для этой цели мы провели отжиг образца $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ одновременно с его измельчением. Детали процесса заключаются в следующем.

Исходные образцы $YBa_2Cu_3O_{6.1}$ в виде таблеток размером $25 \cdot 10 \cdot 2.5 \text{ мм}^3$ были получены в результате кальцинирования и синтеза оксидов Y_2O_3 , CuO и карбоната бария при $950^{\circ}C$ с последующей закалкой до комнатной температуры. После предварительного измельчения образцы вносились в специальную камеру, где они были измельчались и отжигались одновременно. Конечные размеры гранул были порядка 50 мкм, температура отжига - $350^{\circ}C$, атмосфера - воздух, время отжига варьировалось в интервале от 15 до 360 минут. По истечении заданного времени отжига часть порошка вынималась из камеры и быстро охлаждалась до комнатной температуры на алюминиевом поду. Для контроля сверхпроводящих качеств полученных образцов были проведены измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости в интервале $77 \div 100 \text{ K}$ (рис. 2). Структурные параметры уточнялись профильным анализом дифракционных спектров этих образцов, измеренных на установке ДН-2 на импульсном реакторе ИБР-2 по методу времени пролета /5/. Некоторые данные вместе с значениями диамагнитной температуры перехода представлены в табл.1. Зависимости содержания кислорода δ от $t_{отж}$ для этой серии образцов показаны на рис. 1 (кривая 3).

Уже после 15-минутного отжига исходная тетрагональная фаза превращается в орторомбическую, причем параметры структуры остаются почти постоянными при продолжении отжига

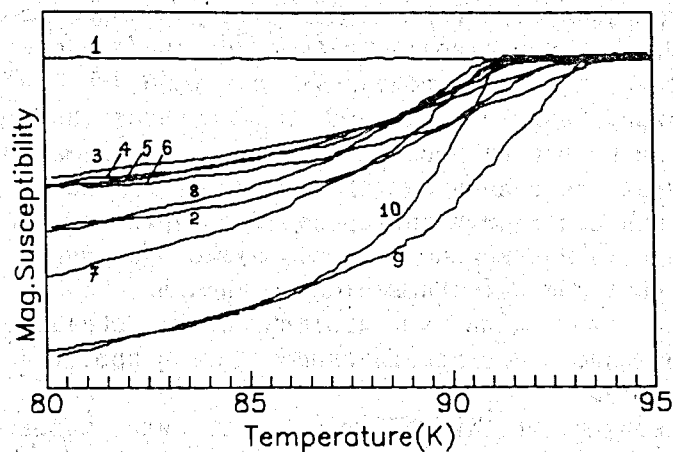


Рис. 2 Температурные зависимости магнитной восприимчивости исходного образца (1) и горяче измельченных образцов при 350°C на воздухе в течение 15 мин. (2), 30 мин. (3), 45 мин. (4), 60 мин. (5), 90 мин. (6), 120 мин. (7), 240 мин. (8), 300 мин. (9) и 360 мин. (10).

до 360 минут. Наблюдается быстрое увеличение содержания кислорода: $\delta = 0.88$ после 15-минутного отжига и достигает 0.97 после 300 минут. Во всех образцах установлена высокая степень упорядоченности (соотношение заселенности $\mu(05)/\mu(04)$ близко к нулю).

На рис. 1 для зависимости δ от времени отжига наряду с экспериментальными точками представлены кривые, вычисленные по формуле (1) (подробный вид функции Φ см. в [2]). При вычислении брались экспериментальные значения δ_0 и δ_∞ , а коэффициент диффузии D определялся по формуле (12) из работы [2] и равнялся $\approx 3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$.

Очевидно, что экспериментальные результаты диффузии кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ с учетом влияния поверхности хорошо описывались в рамках простой одномерной диффузии. Подгоночным параметром при этом является длина диффузии L , которая меняется в пределах $(4.5 \div 8.0) \cdot 10^{-3} \text{ см}$ и сравнима с размером зерен в исследуемых образцах.

Таблица 1. Результаты профильного анализа нейтронограмм и значения диамагнитной температуры перехода в сверхпроводящее состояние образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$, отожженных на воздухе при 350°C за время от 15 до 360 минут. Среднеквадратичные ошибки параметров составляют ± 0.02 для c , ± 0.007 для a , b и ± 0.03 для значения δ .

$t_{\text{отж}}$ (мин.)	R- факт. (%)	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	δ	диамаг. T/K
0	7.2	3.837		11.79	0.06	-
15	4.9	3.826	3.879	11.68	0.88	94.0
30	4.9	3.826	3.880	11.69	0.91	94.0
45	5.2	3.826	3.881	11.68	0.90	92.3
60	5.2	3.825	3.881	11.68	0.91	93.8
90	5.4	3.825	3.881	11.68	0.95	91.3
120	5.0	3.825	3.883	11.68	0.91	91.0
180	5.2	3.825	3.882	11.68	0.97	94.0
240	4.8	3.825	3.882	11.68	0.97	93.7
300	4.9	3.825	3.883	11.68	0.97	93.5
360	5.3	3.825	3.883	11.67	0.97	91.0

3. ВЫВОДЫ

Итак, в настоящей работе предложен и опробован вариант технологии приготовления порошка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{\approx 7}$ с помощью "горячего измельчения". При этом существенно снижается влияние поверхности гранул на установление объемного содержания кислорода в образце, скорость достижения высоких значений δ резко увеличивается. Установление значения температуры перехода в сверхпроводящее состояние $91 \div 94 \text{ K}$ происходит за 1 час.

Авторы благодарны А. М. Балагурову за чтение рукописи и полезное обсуждение результатов.

Литература

1. А. М. Балагуров и др. - Сообщение ОИЯИ, P17-91-340, Дубна, 1991.
2. Н. В. Вьюнг. - Сообщение ОИЯИ, P17-91-341, Дубна, 1991.
3. А. М. Балагуров и др. - Сообщение ОИЯИ, P17-91-378, Дубна, 1991.
4. X. M. Xie et al. - Phys. Rev. B, 1989, vol. 40, N7, pp. 4549-4556.
5. A. M. Balagurov et al. - JINR Rapid Comm., 1988, N4[30], pp. 38-48.

Рукопись поступила в издательский отдел
23 июля 1991 года.