

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 548.736.442.6:538.945

ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ $YBa_2Cu_3O_y$
ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ АЦЕТОНА

© 2020 г. И. Б. Бобылев^{a,*}, С. В. Наумов^a, Н. А. Зюзева^a

^aРоссийская академия наук, Уральское отделение, Институт физики металлов имени М.Н. Михеева, Екатеринбург, Россия

*e-mail: bobylev@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 08.07.2019 г.

После доработки 08.07.2019 г.

Принята к публикации 10.12.2019 г.

Исследовано влияние паров ацетона при температурах 200–250°C на структуру $YBa_2Cu_3O_y$ (123) с высоким ($y = 6.96$) и низким ($y = 6.3$) содержанием кислорода. Установлено, что при взаимодействии 123 с парами ацетона происходит его гидратирование, которое приводит к образованию планарных дефектов упаковки и переходу 123 в фазу псевдо-124. Кроме того, показано, что вследствие восстановления ацетоном меди выделяются включения вторых фаз, которые, как и дефекты упаковки, могут быть центрами пиннинга и способствовать улучшению критических характеристик в высоких магнитных полях.

Ключевые слова: высокотемпературная сверхпроводимость (ВТСП), гидратирование, структура, ацетон

DOI: 10.31857/S0044453720070079

В настоящее время актуальны исследования, направленные на повышение плотности критического тока в ВТСП-материалах на основе $YBa_2Cu_3O_y$ (123) за счет создания структурных дефектов, необходимых для пиннинга магнитных вихрей. В ряде работ было показано, что введение в 123 микрочастиц примесных фаз приводит к улучшению его токонесущей способности в высоких магнитных полях [1, 2]. Перспективны также материалы, содержащие эндогенные структурные дефекты и включения, такие как дефекты упаковки или продукты частичного разложения 123. Эти структурные дефекты могут быть созданы путем низкотемпературной обработки [3, 4]. Кроме того, интеркаляция некоторых химических примесей может приводить к появлению дополнительных центров пиннинга и, как следствие, к увеличению критического тока [5].

В [6–14] было установлено, что гидратирование и гидрирование $YBa_2Cu_3O_{6.96}$ при температурах 150–200°C ведут к существенному изменению его структуры. Интеркалирование воды или водорода вызывает расщепление цепочек Cu–O, что служит причиной появления планарных дефектов и перехода 123 в фазу псевдо-124, которая от-

личается от фазы $YBa_2Cu_4O_8$ (124) наличием в расщепленных цепочках вакантных позиций меди и кислорода [13].

Есть основания предполагать, что термообработка в парах органических соединений может влиять на структуру 123 аналогично обработкам в парах воды или в атмосфере водорода. Ранее было исследовано взаимодействие 123 с парами простейших спиртов [15]. Было установлено, что обработка при $t = 200^\circ\text{C}$ в парах этих соединений приводит к гидратированию 123, подобно тому, как это происходит в парах воды. Поскольку гидратирование и гидрирование 123 с последующим высокотемпературным отжигом показало, что такая двойная термообработка может быть элементом технологии получения материалов с более высокой токонесущей способностью [12, 14, 16], то целесообразно исследовать механизмы этих процессов.

В настоящей работе исследовали влияние термообработки в парах ацетона на структуру и свойства 123. В отличие от спиртов, ацетон является простейшим представителем класса кетонов и не содержит гидроксильных групп. Он может служить источником воды в случае протекания реакции его дегидратации, которая при относительно низких температурах в присутствии катализатора

Таблица 1. Условия обработки $YBa_2Cu_3O_y$ и CuO в парах ацетона, изменения массы и параметры решетки (t_1 и t_2 – время обработки при 200 и 250°C соответственно, Δm – изменение массы)

Соединение	t_1 , ч	t_2 , ч	Δm , мас. %	a	b	c	$V_{яч.}$	$[(b-a)/(b+a)] \times 10^3$
CuO	30	–	0	–	–	–	–	–
	–	10	0	–	–	–	–	–
$YBa_2Cu_3O_{6,96}$	–	–	–	3.8240	3.8875	11.6883	173.76	8.23
	60	–	0.32	3.8281	3.8886	11.6782	173.84	7.84
	100	–	0.77	3.8498	3.8912	11.6736	174.88	5.35
	–	10	0.39	3.877	–	11.733	–	0
$YBa_2Cu_3O_{6,3}$	–	–	–	3.8619	–	11.7903	175.84	–
	45	–	0.53	3.8655	–	11.8000	176.34	–
	130	–	0.98	3.865	–	11.8159	176.50	–
	–	10	2.0	3.863	–	11.759	–	–
	–	–	–	–	–	–	–	–

идет по межмолекулярному механизму с образованием неопредельного кетона и воды [17]. Предполагаем, что механизм взаимодействия ацетона с 123 будет отличаться от непосредственного действия паров воды или водорода, что может позволить минимизировать негативные явления, связанные с гидролизом или образованием гидридов на межзеренных границах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали таблетки CuO и $YBa_2Cu_3O_y$ массой ~0.5 г, полученные по стандартной керамической технологии. Образцы 123 имели кислородный индекс $y = 6.96, 6.8$ и 6.3 . Заданное содержание кислорода достигали в ходе отжига при 400, 500 и 900°C соответственно. Термообработку проводили при 200 и 250°C в течение 10–130 ч в атмосфере сухого воздуха, насыщенного парами ацетона. Изменение массы образцов определяли методом гравиметрии. Погрешность измерения составляла 0.005%. После низкотемпературных обработок некоторые образцы подвергали отжигам при 200–350°C в сухом воздухе в присутствии индикатора $CoCl_2$, который изменяет окраску в зависимости от влажности атмосферы и позволяет качественно судить о появлении в ней воды.

Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометре “Empyrean” фирмы PANalytical в медном излучении (CuK_α). Расчеты кристаллической структуры, уточнение структурных параметров по результатам рентгенографических исследований, а также определение вторых фаз осуществляли с использованием программного пакета PowderCell 2.3 [18].

Температурные зависимости магнитной восприимчивости измеряли на СКВИД-магнитометре MPMS XL5 на частоте 80 Гц в переменном поле 4Э. Хроматографический анализ газообраз-

ных продуктов взаимодействия $YBa_2Cu_3O_y$ и CuO с парами ацетона проводили с помощью хроматографа “Shimadzu” GC 2010” и хромато-масс-спектрометра “Agilent GC 7890A MS 9575C Inert XL EI/CI”. Анализировали растворенные в ацетоне пробы газа, отобранные на выходе из реакционной камеры. Помещенный там же резистивный датчик влажности позволял качественно судить о наличии в атмосфере влаги.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты показали, что оксид меди при $t = 200^\circ C$ не вступает во взаимодействие с парами ацетона (табл. 1). Однако соединения $YBa_2Cu_3O_y$ с ацетоном реагируют, но значительно медленнее, чем с парами спиртов или воды. При повышении температуры до 250°C скорость реакции значительно возрастает, о чем свидетельствует значительное увеличение массы образцов в течение непродолжительного времени обработки (табл. 1). Как и после термообработок в парах воды или спиртов, в парах ацетона наблюдается увеличение массы образцов, которое связано с поглощением воды. О ее появлении в атмосфере отжига в присутствии CuO или $YBa_2Cu_3O_{6,96}$ свидетельствуют показания датчика влажности.

Результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что после обработки $YBa_2Cu_3O_{6,96}$ в парах ацетона уменьшаются его ромбическое искажение и значение параметра c (табл. 1). Уменьшение ромбического искажения обычно связывают со снижением в $YBa_2Cu_3O_{6,96}$ содержания кислорода [19]. Объем элементарной ячейки и параметры a и b , наоборот, растут, что также указывает на потерю кислорода. Однако уменьшение параметра c противоречит этому. По-видимому, оно может быть связано с переходом части 123 в фазу псевдо-124 (рис. 1), так же, как это происходит при обра-

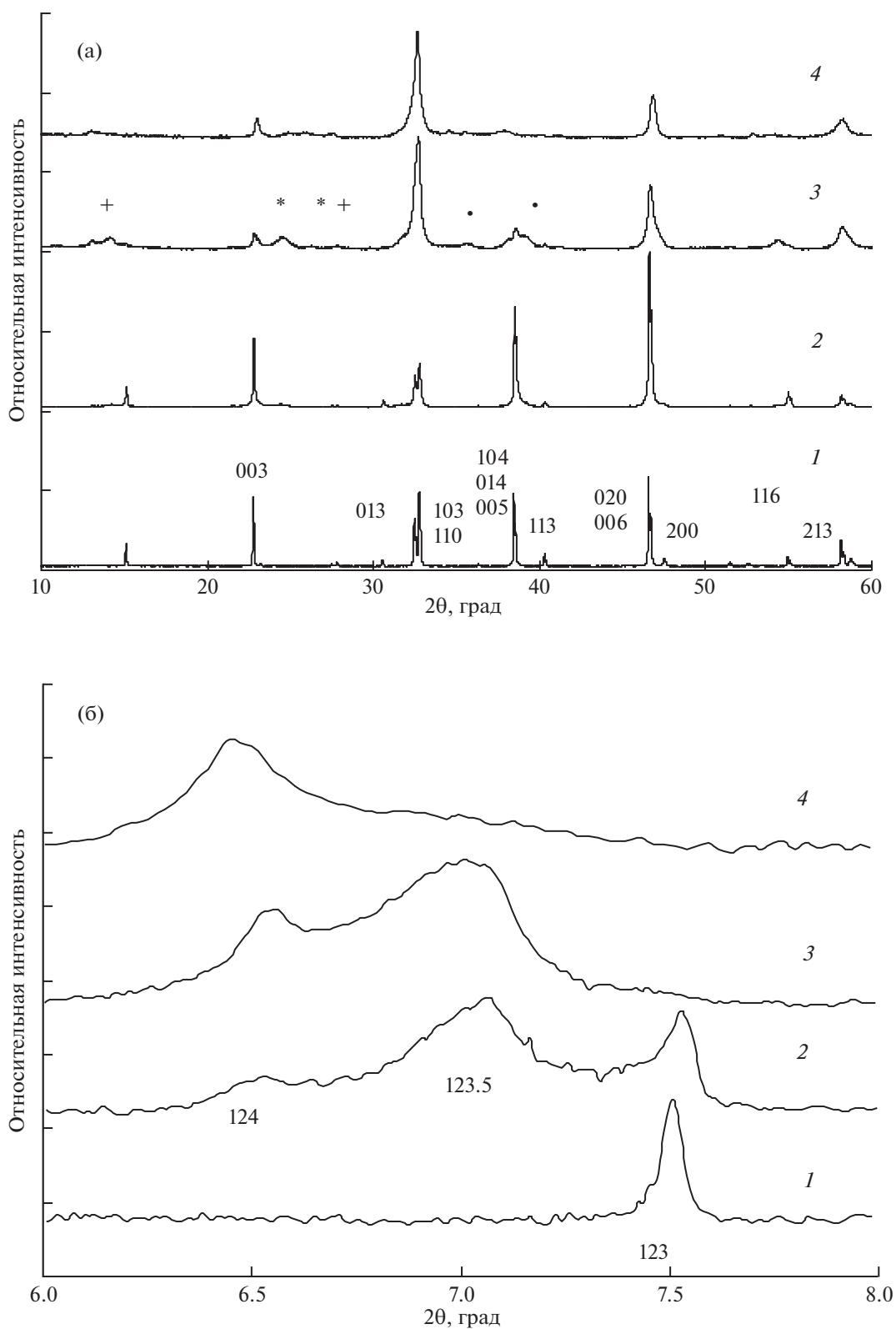


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и фрагменты дифрактограмм в области малых углов (б) образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ после обработки в парах ацетона: 1 – исходное состояние, 2 – после поглощения 0.32% воды при $t = 200^\circ\text{C}$, 3 – после поглощения 0.77% воды при $t = 200^\circ\text{C}$, 4 – после поглощения 0.39% воды при $t = 250^\circ\text{C}$. Примесные фазы: BaCO_3 (*), CuO (•), Y_2BaCuO_5 (+).

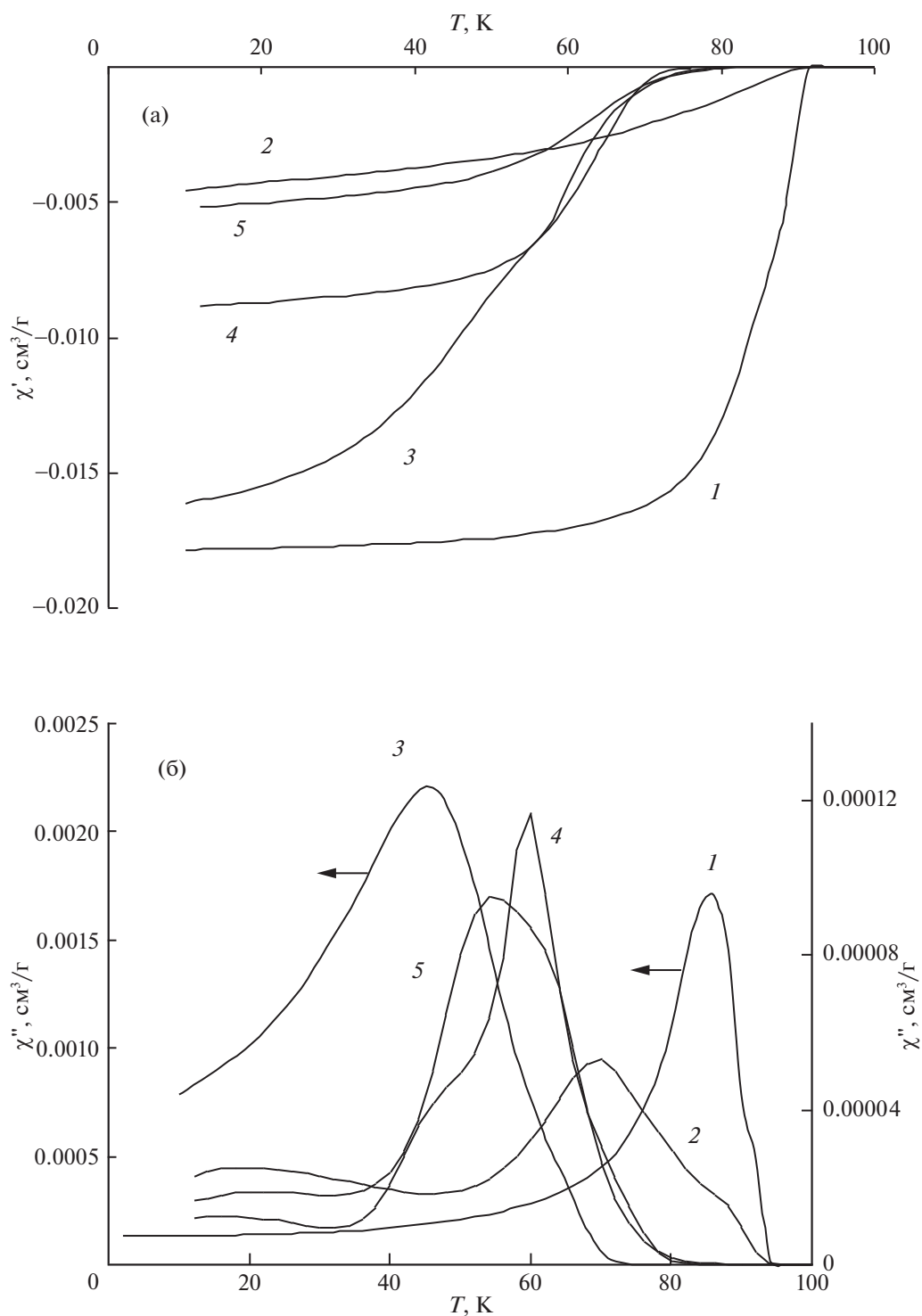


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ' (а) и χ'' (б) после обработки при $t = 200^\circ\text{C}$ в парах ацетона: 1 – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$, исходное состояние; 2 – после поглощения 0.77% воды; 3 – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$, исходное состояние; 4 – после поглощения 0.29% воды; 5 – после поглощения 0.39% воды.

ботке в парах воды или спиртов [15]. После обработки при $t = 200^\circ\text{C}$ соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ также растут оба параметра решетки и объем элементарной ячейки, что указывает на уменьшение содержания кислорода (табл. 1).

Независимо от содержания в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ кислорода, после взаимодействия его с ацетоном на рентгенограммах в малых углах появляются рефлексы, свидетельствующие о расщеплении Cu-O -цепочек и образовании фаз псевдо-123.5 и

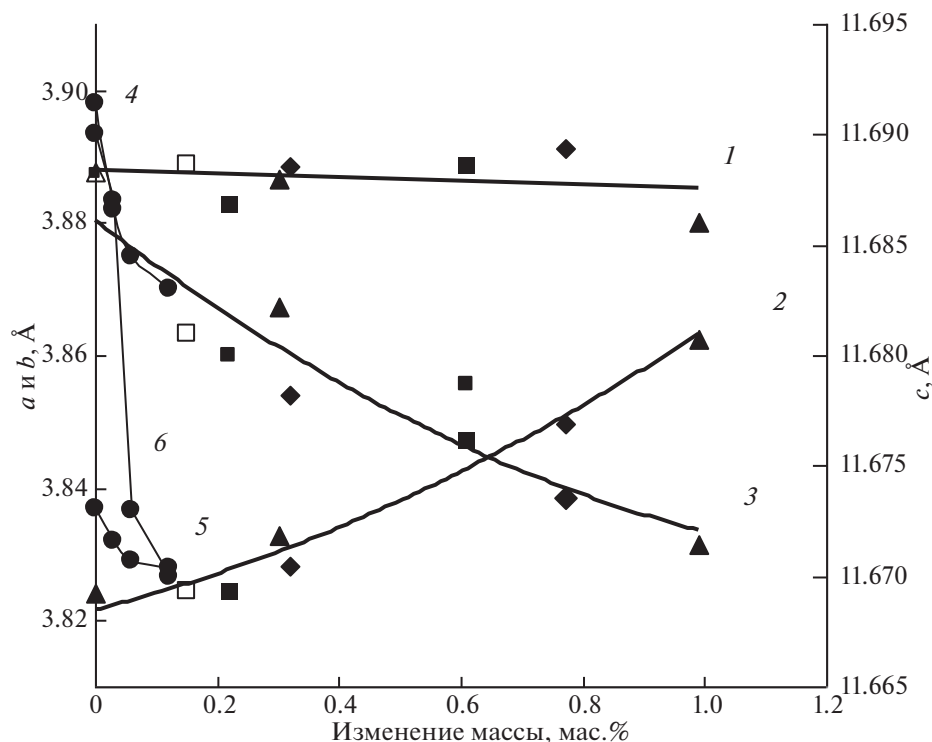
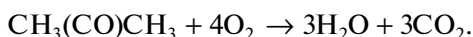


Рис. 3. Зависимости параметров решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ от поглощения воды (1–3) или водорода (4–6) после обработки при $t = 200^\circ\text{C}$ в парах воды (■) [3], этанола (▲) [15], ацетона (◆), фенола (□) [15] и водорода (●) [16].

псевдо-124 (рис. 16). В случае значительного поглощения воды (>0.3%), в отличие от обработок в парах спиртов, появляются примесные фазы (рис. 1а, кривая 3), которые могут образовываться вследствие частичного восстановления меди ацетоном.

Согласно расчетам параметров решетки, после обработки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ в парах ацетона в образцах преобладает фаза 123 с низким содержанием кислорода ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$), что указывает на восстановление, в основном, трехвалентной меди. Это согласуется с отсутствием признаков восстановления меди после обработки CuO в парах ацетона.

Результаты хроматографического анализа показывают, что при взаимодействии CuO и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ с парами ацетона новых органических соединений не образуется. Это означает, что при температурах 200–250°C не происходит дегидратации ацетона или его термического разложения, а имеет место его окисление с образованием только воды и углекислого газа:



В данной реакции CuO и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ служат катализаторами, так как в их отсутствие ацетон при таких низких температурах в атмосфере воздуха не окисляется. Лишь при $t > 300^\circ\text{C}$ происходит разложение ацетона на кетен и метан [17]. Образовавшаяся при окислении ацетона вода приво-

дит к гидратированию $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ и переходу его в фазу псевдо-124.

Результаты измерений магнитной восприимчивости показывают, что поглощение воды при взаимодействии $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ с парами ацетона ведет к сильному падению диамагнитного отклика (рис. 2, кривая 2). Аналогичные результаты были получены после обработки в парах воды и этанола [3, 15]. Согласно рентгенофазовому анализу, в образце после поглощения 0.77% воды присутствуют примесные фазы (рис. 1а, кривая 3). Кроме того, происходит частичное превращение 123 в фазы псевдо-123.5 и псевдо-124. Это объясняет слабый диамагнитный отклик при сохранении температуры начала перехода ($T_c = 92\text{ K}$). Слабый отклик также может указывать на то, что фазы, содержащие не укомплектованные медью и кислородом расщепленные $\text{Cu}-\text{O}$ цепочки (псевдо-123.5 и псевдо-124), не обладают сверхпроводимостью, в отличие от фаз 123.5 и 124 [20].

После обработки в парах ацетона образцов с несколько пониженным содержанием кислорода ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$) критическая температура практически не меняется ($T_c \sim 80\text{ K}$) (рис. 2, кривые 3–5), в то время как после обработки в парах спиртов или воды она возросла до 92 K [3, 15]. По-видимому, это происходит вследствие восстановления ацетоном трехвалентной меди, которое приводит к уменьшению содержания кислорода. восстано-

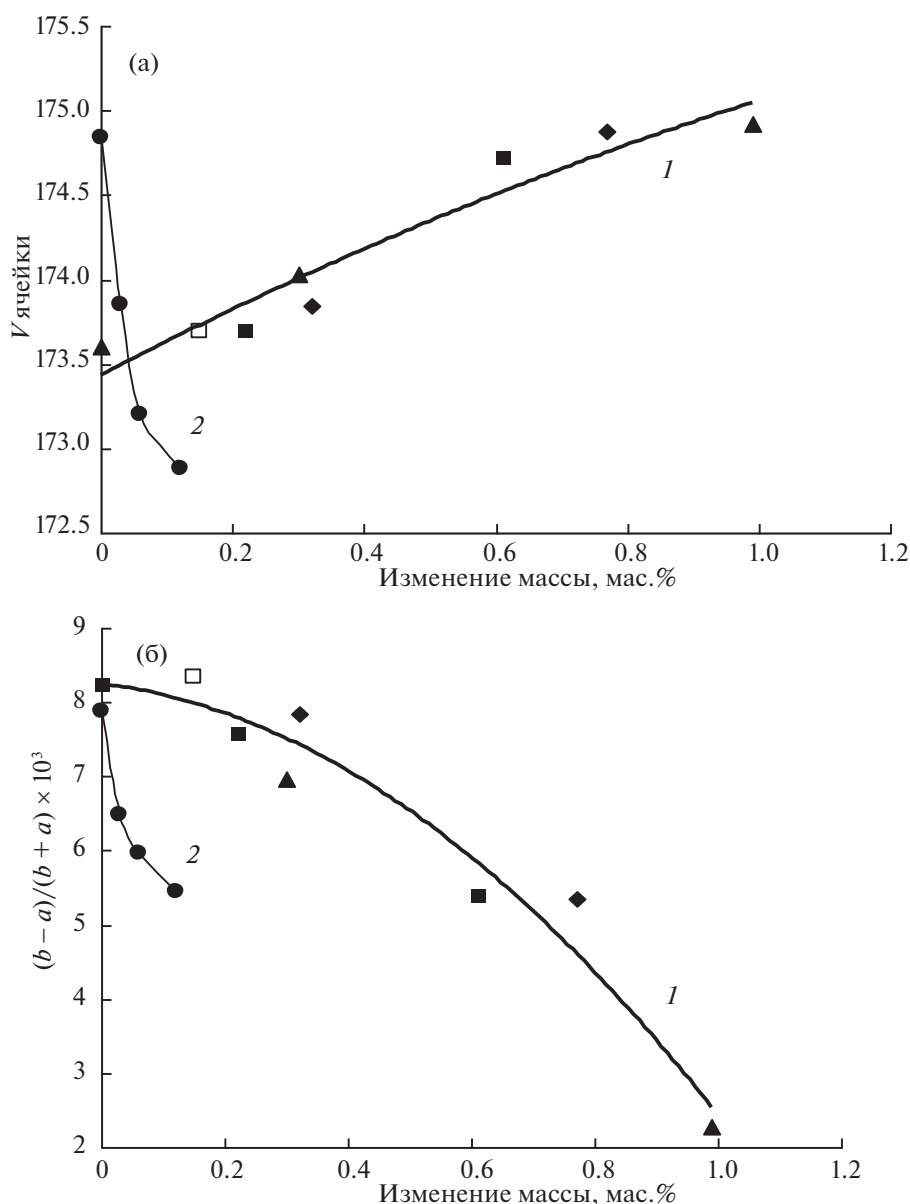


Рис. 4. Зависимости объема элементарной ячейки (а) и ромбического искажения (б) образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ от поглощения воды (1) и водорода (2) после обработки при $t = 200^\circ\text{C}$ в парах воды, органических соединений и водорода. Обозначения точек см. рис. 3.

вительный процесс в парах ацетона препятствует образованию матричной фазы 123 с высоким содержанием кислорода, обладающей $T_c = 92\text{ K}$.

На рис. 3 показаны зависимости параметров решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ от изменения массы образцов после обработки в различных атмосферах. Видно, что значения параметров решетки ложатся на единые зависимости после обработки в парах воды, этанола, фенола и ацетона. Это же характерно для зависимостей объема элементарной ячейки и изменения ромбического искажения (рис. 4). Однако после обработки в атмосфере водорода эти зависимости имеют другой вид. Пара-

метры решетки, ромбическое искажение и объем элементарной ячейки уменьшаются (рис. 3, 4). Это свидетельствует о том, что пары органических соединений при взаимодействии с 123, служат источниками только воды.

После обработки образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ в атмосфере, содержащей пары органических соединений, проводили их отжиг в сухом воздухе при температурах $250\text{--}350^\circ\text{C}$. Наблюдалось лишь небольшое уменьшение их массы, свидетельствующее только о частичном выделении поглощенной воды, которое фиксировали с помощью индикатора влажности. Это свидетельствует о том, что

вода прочно удерживается в структуре $YBa_2Cu_3O_y$. Отжиг обработанного в парах ацетона $YBa_2Cu_3O_{6.3}$ при температуре 900°C , соответствующей его исходному состоянию, приводит к частичному плавлению. Очевидно, что понижение температуры плавления связано с неоднородным состоянием, так как после обработки в парах ацетона в образцах присутствуют фазы псевдо-123.5 и псевдо-124.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как и при обработке в парах воды или простейших спиртов соединения $YBa_2Cu_3O_y$ при температурах $200\text{--}250^\circ\text{C}$ способны поглощать воду из атмосферы, насыщенной парами ацетона. Гидратирование 123 происходит вследствие окисления ацетона кислородом воздуха, одним из продуктов которого является вода. При этом соединения $YBa_2Cu_3O_y$ и CuO служат катализаторами реакции окисления ацетона. Гидратирование в парах ацетона приводит к переходу 123 в фазу псевдо-124, что отличается от обработки в атмосфере водорода, в которой происходит внедрение протона в структуру.

Одновременно с гидратированием при температуре 200°C в парах ацетона происходит восстановление трехвалентной меди, что приводит к частичному разложению 123 с образованием вторых фаз. Это отличается от обработки в парах спиртов, в которых восстановление происходит только при $t \geq 300^\circ\text{C}$. Таким образом, взаимодействие 123 с парами ацетона одновременно приводит к образованию планарных дефектов упаковки (расщепленные цепочки $Cu\text{--}O$) и к выделению частиц других фаз. Как структурные дефекты, так и частицы посторонних фаз, могут быть центрами пиннинга магнитных вихрей.

Гидратирование и восстановление меди приводят к деградации сверхпроводящих свойств 123 вследствие появления высокой дефектности. Последующий высокотемпературный отжиг (930°C) способен устранить избыточную дефектность и получить материал с более высокой токонесущей способностью [14].

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (темы “Давление”, № АААА-А18-118020190104-3; “Спин”, № АААА-А18-118020290104-2).

Рентгенографические и магнитометрические измерения выполнены на оборудовании центра

коллективного пользования “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН. Хроматографическое исследование выполнено в центре коллективного пользования “САОС” ИОС УрО РАН.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦКП А.В. Королеву, В.С. Гавико за проведение магнитометрических и рентгенографических измерений, а также М.Г. Первой за проведение хроматографического анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maierov B., Baily S.A., Zhou H., Ugurlu O. et al.* // Nature Mater. 2009. V. 8. № 5. P. 398.
2. *Selvamanickam V., Yao Y., Chen Y., Shi T. et al.* // Supercond. Sci. Technol. 2012. V. 25. № 12. P. 125013.
3. *Бобылев И.Б., Зюзева Н.А.* // ФММ. 2011. Т. 112. № 2. С. 134.
4. *Бобылев И.Б., Кузнецова Е.И., Зюзева Н.А. и др.* // ФММ. 2010. Т. 110. № 4. С. 396.
5. *Макаришин Л.Л., Андреев Д.В., Пармон В.Н.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 4. С. 307.
6. *Gunther W., Schollhorn R., Epple M. et al.* // Philosophical Mag. A. 1999. V. 79. № 4. P. 449.
7. *Gunther W., Schollhorn R., Siegle H., Thomsen Ch.* // Sol. St. Ionics. 1996. V. 84. № 1–2. P. 23.
8. *Байков Ю.М.* // ФТТ. 2000. Т. 42. № 6. С. 995.
9. *Foltyn S.R., Civale L., MacManus-Driscoll J.L. et al.* // Nature Mater. 2007. V. 6. № 9. P. 631.
10. *Bobylev I.B., Ponosov Yu.S., Zyuzeva N.A.* // Mater. Chem. and Phys. 2015. V. 167. P. 1.
11. *Бобылев И.Б., Зюзева Н.А.* // ФТТ. 2013. Т. 55. № 5. С. 855.
12. *Бобылев И.Б., Герасимов Е.Г., Зюзева Н.А., Терентьев П.Б.* // ФММ. 2017. Т. 118. № 10. С. 1001.
13. *Zhao R., Goringe M.J., Myhra S., Turner P.S.* // Philosophical Mag. A. 1992. V. 66. № 4. P. 491.
14. *Bobylev I.B., Gerasimov E.G., Zyuzeva N.A.* // Cryogenics. 2015. V. 72-1. P. 36.
15. *Bobylev I.B., Zyuzeva N.A., Naumov S.V.* // Philosophical Mag. 2019. V. 99. № 15. P. 1928.
16. *Бобылев И.Б., Наумов С.В., Зюзева Н.А.* // ФТТ. 2016. Т. 58. № 9. С. 1688.
17. *Физер Л., Физер М.* Органическая химия. Т. 2. М.: Химия, 1970. 800 с.
18. *Kraus W., Nolze G.* // J. Appl. Cryst. 1996. V. 9. P. 301.
19. *Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 3.
20. *Reder M., Krelaus J., Müller D. et al.* // J. Mater. Res. 1997. V. 12. № 4. P. 906.