

10,11,02

Структура и сверхпроводящие свойства нестехиометрического $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, отожженного при 300°C в атмосфере сухого аргона

© С.Г. Титова¹, Ю.В. Блинова², С.В. Сударева², И.Б. Бобылев², Н.А. Зюзева² Е.П. Романов²¹ Институт металлургии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия² Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: jml@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 27 октября 2010 г.)

В окончательной редакции 22 декабря 2010 г.)

Рентгенографическим методом полнопрофильного анализа дифракционных линий исследовано поведение нестехиометрической керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ в процессе отжига при 300°C в сухой инертной атмосфере. Установлено, что в образце $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ с исходной тетрагональной структурой в результате данной обработки зарождается ортофаза с низкой степенью ромбичности, которая после 56 h отжига становится преобладающей. При этом в образце появляется сверхпроводимость с начальной температурой перехода $\sim 50\text{ K}$. В образце $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ с исходной орторомбической структурой в процессе отжига появляется ортофаза с несколько повышенной ромбичностью, которая после 56 h становится основной фазой; T_c системы при этом повышается от 57 до 63 K. Данные магнитных измерений в обоих случаях могут быть интерпретированы как наличие в образцах после отжига двух орторомбических фаз с различными температурами перехода в сверхпроводящее состояние.

Актуальность исследования стабильности фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO-123) в области температур $100\text{--}300^\circ\text{C}$ связана с практическим применением этого ВТСП-материала в электронике и электротехнике. Согласно как теоретической [1], так и экспериментальной [2–4] диаграммам состояний системы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6\text{--YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, непосредственно под куполом спинодальной кривой имеется область, где в результате отжига при $\sim 300^\circ\text{C}$ в некотором интервале содержаний кислорода происходит расслоение по кислороду на две фазы с ромбической структурой ($\text{O} + \text{O}'$).

В работах [5–8] установлено, что на структуру и сверхпроводящие свойства YBCO-123 значительное влияние оказывает поглощаемая из атмосферы отжига вода, которая частично входит в виде ОН-группы в структуру фазы. В [9] показано, что основные изменения рентгенографической картины для керамических образцов с $y = 6.8$, обработанных при 200°C на воздухе, связаны с поглощением воды. Поскольку в [2–4] исследования проводились на образцах, обработанных в неконтролируемой по влажности атмосфере, есть основания предполагать, что обнаруженные в этих работах изменения структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ являются результатом влияния двух факторов: расслоения по кислороду и поглощения воды (хотя в случае монокристаллов [3,4] это поглощение не должно быть значительным).

В настоящей работе нами было проведено рентгенографическое исследование керамических образцов YBCO-123 с кислородными индексами 6.3 и 6.7, которые отжигались при 300°C в атмосфере сухого аргона. Параллельно с изучением структуры для некоторых состояний выполнены измерения магнитной восприимчивости.

Цель исследования — выяснить устойчивость структуры и сверхпроводящих свойств нестехиометрического соединения YBCO-123 при 300°C в условиях, исключающих проникновение влаги и кислорода в образец.

Образцы приготовлены с помощью стандартного твердофазного метода [2] (максимальная температура синтеза 930°C). Для получения кислородного индекса 6.3 и 6.7 их отжигали при 900 и 570°C , соответственно, на воздухе в течение 24 h. Перед нагревом на 300°C образцы промывали в потоке осушенного поглотителем влаги (силикагелем) аргона в течение 10 min для составов с $y = 6.7$ и 1 h для составов с $y = 6.3$. Контроль за содержанием кислорода в керамических таблетках в исходном состоянии, после отжига при 300°C (100 h) и на промежуточных стадиях осуществлялся методом гравиметрии. За 21 h отжига масса образцов не изменилась; за 100 h отжига изменение содержания кислорода $\Delta y \leq 0.03$ отмечено для образцов с исходным содержанием кислорода $y = 6.3$.

Рентгеноструктурное исследование проводили на порошках, приготовленных из керамических таблеток, которые отжигались в течение 2, 4, 10, 21, 35, 56, 100 h при температуре 300°C в атмосфере осушенного аргона, на дифрактометре XRD-7000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, диапазон углов $2\theta = 10\text{--}95^\circ$). Полнопрофильный анализ выполнен с помощью программного комплекса GSAS [10]. Использована следующая модель кристаллической структуры для составов с ромбической структурой: пространственная группа $Pmmm$, Y (1/2 1/2 1/2), Ba (1/2 1/2 0.1843), Cu1 (0 0 0), Cu2 (0 0 0.3556), O1 (0 1/2 0), O2 (1/2 0 0.3779), O3 (0 1/2 0.3790), O4 (0 0 0.1590) [11]. Для составов

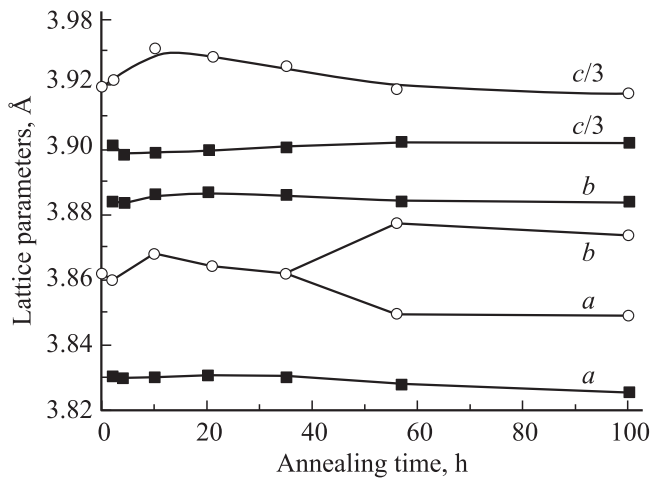


Рис. 1. Параметры элементарной ячейки $a, b, c/3$ основной фазы образца $YBa_2Cu_3O_y$ в зависимости от времени отжига при 300°C в сухой инертной среде. $y = 6.3$ (светлые символы) и $y = 6.7$ (темные символы).

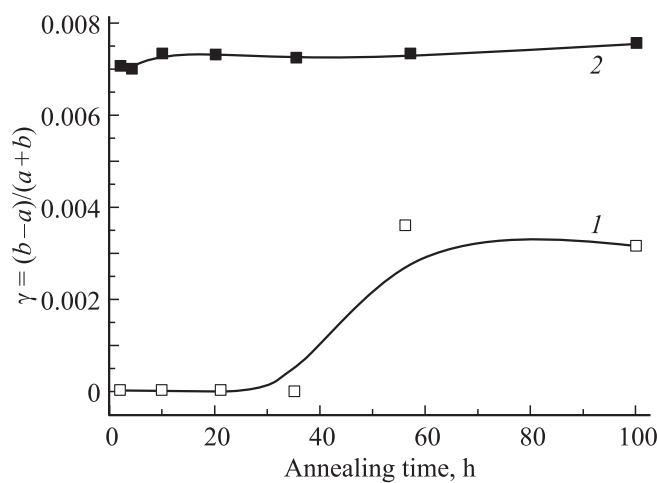


Рис. 2. Степень ромбичности $\gamma = \frac{b-a}{a+b}$ (a, b — параметры элементарной ячейки в базисной плоскости для $YBa_2Cu_3O_y$) в зависимости от времени отжига при 300°C в сухой инертной среде. $y = 6.3$ (1) и 6.7 (2).

с тетрагональной структурой пространственная группа $P4/mmm$, атомы кислорода O_2 и O_3 идентичны. Достигнутые факторы расходимости [10] составляли $wR_p \sim 8-10\%$, $R_p \sim 4-7\%$, $R_B \sim 7-10\%$, $\chi^2 \sim 2.0-4.9$. Измерения магнитных свойств проводили в Центре магнитометрии ИФМ УрО РАН на квантовом СКВИД-магнитометре типа MPMS-XL-5 (Quantum Design) на частоте 80 Hz при амплитуде переменного магнитного поля 4 Oe.

На рис. 1 показаны изменения параметров ячейки для составов $YBa_2Cu_3O_{6.3}$ и $YBa_2Cu_3O_{6.7}$ после отжигов в течение различного времени 2–100 h при 300°C в сухой инертной атмосфере. Изменения степени ромбического искажения γ ($\gamma = \frac{b-a}{a+b}$, a, b — параметры элементарной ячейки в базисной плоскости) в зависи-

мости от времени отжига для этих образцов показаны на рис. 2. Можно видеть, что образец с $y = 6.3$ имел вначале тетрагональную структуру; после 56 h отжига происходит резкое изменение — кристаллическая структура становится ромбической. По данным полнопрофильного анализа после 100 h отжига этот образец находится практически в однофазном состоянии с ромбической структурой, характеризующейся очень низкой степенью ромбичности $\gamma = 0.0032(8)$ (рис. 2). Такая низкая величина γ соответствует положению данного соединения в крайнем левом углу участка ($O + O'$) диаграммы состояний [1,2]. При этом фаза с более низкой степенью ромбичности должна быть основной (матричной) фазой на конечном этапе фазообразования. Вторая фаза (более богатая кислородом) рентгенографически после 100 h отжига не обнаружена, возможно из-за ее малого количества. Появление в образце с $y = 6.3$ фазы с ромбической структурой после 56 h коррелирует с небольшим уменьшением параметра c .

По данным измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости в образце с $y = 6.3$ после 100 h отжига возникает сверхпроводимость с нача-

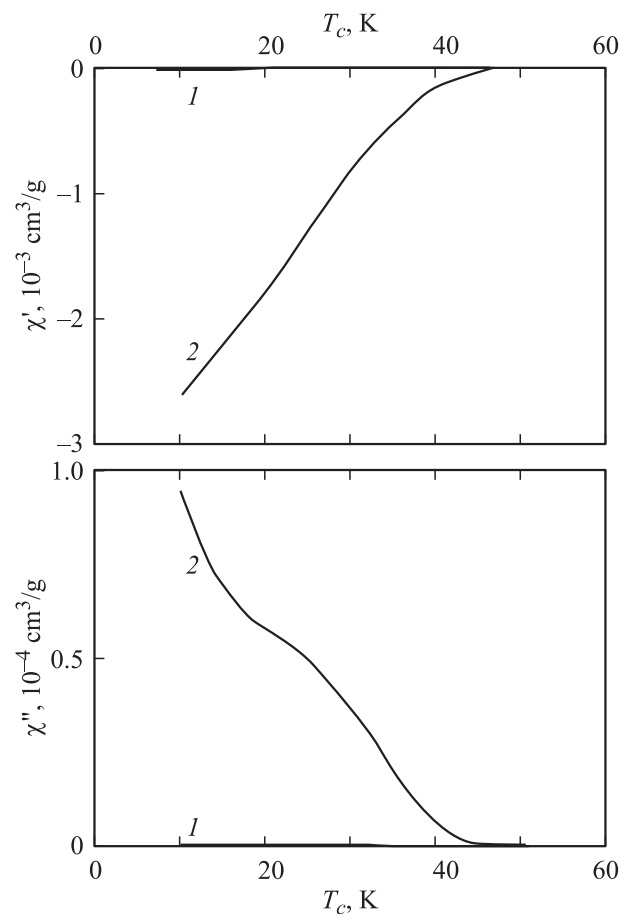


Рис. 3. Температурные зависимости действительной χ' и мнимой χ'' частей магнитной восприимчивости керамического образца с кислородным индексом $y = 6.3$ в исходном состоянии (1) и после термообработки при 300°C в течение 100 h в осушенном аргоне (2).

лом сверхпроводящего перехода при 50 К (рис. 3). Ход же температурной зависимости мнимой части магнитной восприимчивости позволяет предположить наличие в образце двух различных сверхпроводящих ортофаз, что согласуется с диаграммой состояния. Следует отметить, что представленные здесь результаты исследования магнитной восприимчивости и структуры совпадают с полученными в [2–4], где содержание воды в атмосфере отжига не контролировалось. Следовательно, появление сверхпроводимости в образце $YBa_2Cu_3O_{6.3}$ после отжига при 300°C является следствием фазового перехода тетра → ортофаза и никак не связано с поглощением воды или кислорода.

В наших работах [4,12] приведены электронно-микроскопические снимки керамических образцов с $y = 6.3$ (исходная структура — тетрагональная) после различных стадий отжига при 300°C в аргоне. После 10 h отжига в объеме кристаллитов появляются частицы второй фазы размером $\sim 50\text{--}100 \text{ \AA}$. При увеличении времени отжига до 50 h количество частиц резко возрастает, их размеры также увеличиваются, и на базе этих частиц начинают появляться ориентированные пластины, из которых затем формируется сплошная двойниковая структура по плоскостям (110), характерная для фазы с ромбической структурой. При этом соответствующее расщепление рефлексов на электронограммах практически отсутствует, что свидетельствует о низкой ромбичности образовавшейся ортофазы.

Образец с $y = 6.7$ вначале имел ромбическую структуру с $\gamma = 0.0070(5)$, после 100 h отжига при 300°C в нем по-прежнему рентгенографически фиксируется одна фаза с ромбической структурой с $\gamma = 0.0076(5)$ (рис. 1, 2). После указанного отжига рентгеновские линии становятся настолько узкими, что хорошо разрешается дублет $K\alpha_1\text{--}K\alpha_2$; это также указывает на практически однофазное хорошо закристаллизованное состояние. Вместе с тем если следовать диаграмме состояния, то после отжига при 300°C образца с $y = 6.7$ на конечном этапе фазообразования основной (матричной) фазой должна быть фаза с более высокой степенью ромбичности, чем исходная, что и наблюдается для образцов после 100 h отжига. Хотя следует отметить, что наблюдаемое изменение степени ромбичности очень мало по сравнению с исходным состоянием и находится в пределах погрешности величины, что может быть связано с положением образца в крайнем правом углу участка $(O + O')$ диаграммы состояний. В полном соответствии с небольшим увеличением величины γ основной фазы температура начала сверхпроводящего перехода после 100 h отжига повышается от 57 К в исходном состоянии до 63 К (рис. 4); диамагнитный отклик фазы с более высокой T_c повышается, а фазы с более низкой T_c понижается, т.е. слабый процесс расслоения по кислороду все-таки происходит.

По нашим электронно-микроскопическим данным [4,12] в образцах с $y \sim 6.8$ (монокристаллы, отжиг при 300°C на воздухе) после 25 h отжига в матрице с

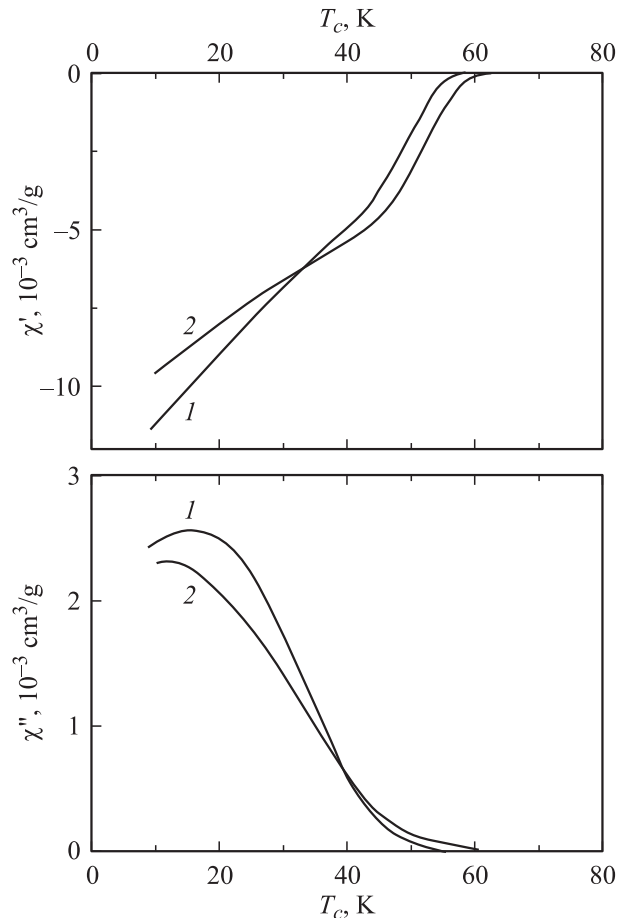


Рис. 4. Температурные зависимости действительной χ' и мнимой χ'' частей магнитной восприимчивости керамического образца с кислородным индексом $y = 6.7$ в исходном состоянии (1) и после термообработки при 300°C в течение 100 h в осушенном аргоне (2).

ромбической решеткой и крупной двойниковой структурой появляются включения второй фазы размером $\sim 100\text{--}200 \text{ \AA}$. При увеличении времени отжига до 50 h на их базе возникают малые пластины двойниковой ориентации, им соответствует сильное расщепление рефлексов на электронограммах, характерное для ортофазы с более высокой степенью ромбичности γ .

Таким образом, рентгенографически фиксируется практически однофазное состояние обоих образцов $YBa_2Cu_3O_y$ с $y = 6.3$ и 6.7 после отжига при 300°C в течение 100 h в сухой инертной атмосфере; структура фазы после отжига в обоих случаях ромбическая. Тем не менее данные магнитометрии не исключают наличия в образцах с $y = 6.3$ и 6.7 двух фаз с различными температурами перехода в сверхпроводящее состояние, т.е. двух фаз с ромбической структурой. Как уже отмечалось, наблюдаемые нами фазовые переходы при 300°C относятся к действительным фазовым превращениям и не могут быть связаны с каким-либо изменением состава образцов во время отжига. В пользу этого свидетельствует также и тот факт, что верхняя граница обла-

сти расслоения (даже в случае отжига в неосушенном аргоне) находится при 330°C (см. экспериментальную диаграмму состояний [2]).

Для обоих керамических образцов с $y = 6.3$ и 6.7 после 56 h отжига наблюдается интересная особенность — происходит резкое изменение формы дифракционных пиков. В случае образца с $y = 6.3$ это связано с изменением структуры основной фазы от тетрагональной к ромбической; в случае образца с $y = 6.7$ фазы с ромбической структурой несколько повышается степень ромбичности (рис. 1, 2). Дальнейший отжиг до 100 h дифракционной картины практически не изменяет. Основываясь на электронно-микроскопических данных [4,12], этот факт можно объяснить следующим образом. Такое поведение дифракционных пиков отражает механизм фазообразования в этой системе во время отжигов при 300°C . Сначала в исходной фазе появляются малые частицы ($100\text{--}200\text{ \AA}$) — зародыши будущей фазы. На этой стадии дифракционные пики формируются матрицей образца (тетрафаза при $y = 6.3$, ортофаза при $y = 6.7$). По мере отжига частицы растут в размере, увеличивается их количество вплоть до слияния друг с другом. Надо полагать, что именно после 56 h отжига этот конгломерат из частиц становится основной фазой и формирует новые дифракционные линии. В этом случае должны увеличиваться размеры областей когерентного рассеяния и сниматься упругие напряжения, которые возникают около частиц-зародышей, причем заметим, что релаксация упругих напряжений осуществляется путем двойникования. В пользу этого свидетельствует изменение полуширины рентгеновской линии (111) образцов с $y = 6.3$ и 6.7 в зависимости от времени отжига при 300°C . Именно после 56 h отжига для обоих образцов полуширина линии уменьшилась, хотя для образца с $y = 6.3$ этот эффект выражен слабее. Рентгеновские линии в последнем случае остаются еще сравнительно широкими, что мы связываем, как уже отмечалось, с двухфазным состоянием образца после отжига.

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о нестабильности нестехиометрического $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при температуре 300°C в условиях, исключающих проникновение влаги и кислорода в керамический образец.

Исследования выполнены на оборудовании ЦКП „Урал-М“ ИМЕТ УрО РАН. Авторы выражают благодарность начальнику центра коллективного пользования ИФМ УрО РАН А.В. Королеву за проведение измерений магнитной восприимчивости.

Список литературы

- [1] A.G. Khachatryan, S.V. Semenovskaya, J.W. Morris. Phys. Rev. B **37**, 2243 (1988).
- [2] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева, С.В. Сударева, Т.П. Криницина, Л.Н. Кузьминых, Ю.В. Блинова, Е.П. Романов. ФММ **102**, 550 (2006).
- [3] S.V. Sudareva, E.I. Kuznetsova, T.P. Krinitsina, I.B. Bobylev, E.P. Romanov. Physica C **331**, 263 (2000).
- [4] С.В. Сударева, Е.П. Романов, Т.П. Криницина, Ю.В. Блинова, Е.И. Кузнецова. ФММ **102**, 221 (2006).
- [5] R.P. Zhao, M.J. Goringe, S. Myhra, P.S. Tumer. Phil. Mag. A **66**, 491 (1992).
- [6] O. Wada, T. Odaka, V. Wakata, T. Odama, A. Yosidome. J. Appl. Phys. **68**, 5283 (1990).
- [7] H.W. Zandbergen. Physica C **193**, 371 (1992).
- [8] С.В. Сударева, М.В. Кузнецов, Е.И. Кузнецова, Ю.В. Блинова, Е.П. Романова, И.Б. Бобылев. ФММ **108**, 606 (2009).
- [9] И.Б. Бобылев, Е.И. Кузнецова, Н.А. Зюзева, Т.П. Криницина, С.В. Сударева, Е.П. Романов. ФММ **110**, 396 (2010).
- [10] A.S. Larson, R.B. Von Dreele, M. Lujan, jr. GSAS — General crystal structure refinement program. Neutron Scattering Center. MS-H805. Los Alamos, USA (1994). NM 87 545.
- [11] J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H. Claus, W.K. Kwok. Phys. Rev. B **41**, 1863 (1990).
- [12] Е.П. Романов, С.В. Сударева, Е.Н. Попова, Т.П. Криницина. Низкотемпературные и высокотемпературные сверхпроводники и композиты на их основе. УрО РАН, Екатеринбург (2009). 516 с.