

02,11

## Термическая устойчивость нестехиометрической керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ при $200^\circ\text{C}$ в осушенном воздухе

© С.Г. Титова<sup>1</sup>, Ю.В. Блинова<sup>2</sup>, С.В. Сударева<sup>2</sup>, И.Б. Бобылев<sup>2</sup>, Н.А. Зюзева<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт металлургии УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия<sup>2</sup> Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: jml@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 26 июля 2010 г.)

Рентгенографически исследовано поведение нестехиометрической керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  при отжиге  $200^\circ\text{C}$  в атмосфере, исключающей проникновение в образец воды. Обнаружено, что в этих условиях расслоение на две фазы с различным содержанием кислорода протекает крайне слабо. Наблюдавшееся ранее разупорядочение атомов Y и Ba вдоль кристаллографической оси  $c$  происходит под влиянием группы  $\text{OH}^-$ , образующейся на поверхности кристаллита в результате диссоциации воды в случае обработки в неосушенной атмосфере.

В работе [1] нами было показано, что во время отжига при  $200^\circ\text{C}$  на воздухе нестехиометрическое соединение  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (123) интенсивно распадается. Сначала происходит расслоение на две фазы: обогащенную и обедненную кислородом по сравнению с исходным состоянием, затем после 10–20 h отжига начинается разупорядочение тяжелых атомов Y, Ba вдоль оси  $c$ . После 100 h отжига образуется смесь двух фаз — кубической фазы с  $a = 3.86 \text{ \AA}$  (52%) и орторомбической с низкой степенью ромбичности (48% объема). Переход ортофаза→кубическая фаза осуществляется путем образования дефектов упаковки по плоскостям (001). Диамагнитный отклик системы при этом уменьшается в  $\sim 4$  раза, но температура начала сверхпроводящего перехода повышается от 75 K в исходном состоянии до 90 K за счет появления фазы с более высоким содержанием кислорода.

В работе [2] было показано, что атмосфера отжига (воздух, аргон, вакуум) играет ключевую роль в интенсификации процесса распада нестехиометрического соединения типа „123“ при  $200^\circ\text{C}$ : интенсивный распад происходит на воздухе и в аргоне, а в вакууме распад идет крайне вяло. Ранее мы провели исследование методом фотоэлектронной спектроскопии [3] серии нестехиометрических монокристаллов, отожженных при  $200^\circ\text{C}$  в указанных атмосферах. Было установлено, что в спектрах монокристаллов, которые подвержены более интенсивному распаду при  $200^\circ\text{C}$ , присутствует линия, связанная с группой  $\text{OH}^-$ . В связи с этим в [2] был сделан вывод, что интенсивный распад во время отжига при  $200^\circ\text{C}$  происходит под влиянием группы  $\text{OH}^-$ , которая внедряется в решетку нестехиометрического соединения.

Согласно [4–10], низкотемпературный отжиг порошков соединения 123 в атмосферах воздуха и аргона, содержащих большое количество водяного пара, приводит к трансформации фазы 123 в фазу  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  („124“),

которая образуется путем внедрения в решетку 123 второй плоскости с цепочками Cu–O. Высказано предположение [6], что указанный переход вызывается внедрением группы  $\text{OH}^-$  в вакантные места в кислородных цепочках. По всей видимости, описываемый в [1] переход ортофаза→кубическая фаза во время отжига при  $200^\circ\text{C}$  в неосушенной атмосфере вызывается вхождением группы  $\text{OH}^-$  в решетку нестехиометрического соединения.

Согласно теоретическим работам [11–13], нестехиометрическое соединение 123 должно испытывать в области  $200^\circ\text{C}$  только расслоение по кислороду на две фазы. В настоящей работе ставилась задача провести исследования термической устойчивости фазы 123 с содержанием кислорода  $y = 6.8$  в осушенной атмосфере при  $200^\circ\text{C}$ . Для этого были предприняты особые меры предосторожности, исключающие проникновение воды из атмосферы в нестехиометрический образец во время отжига. Необходимо было выяснить, будет ли протекать расслоение по кислороду в этих условиях, какова скорость и интенсивность этого процесса, а также имеет ли место в этом случае процесс разупорядочения атомов иттрия и бария, например под влиянием упругих напряжений от расслоения по кислороду.

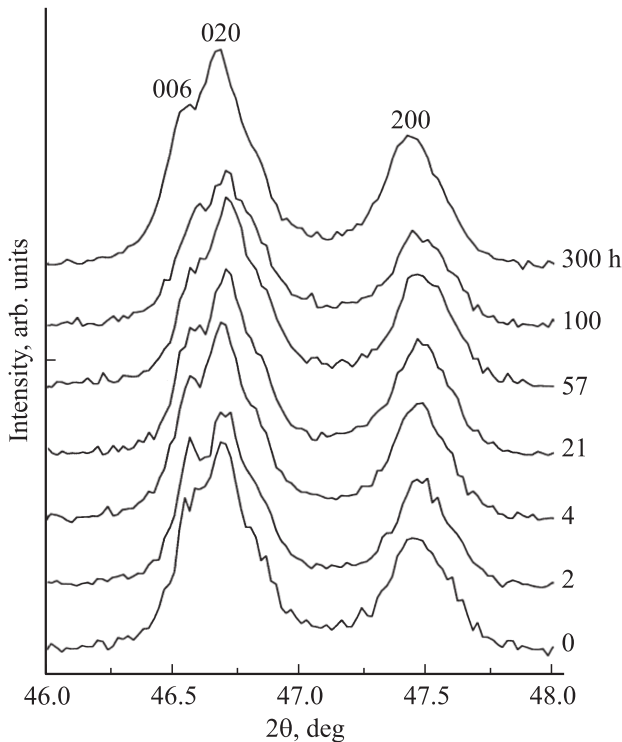
Образцы приготовлены с помощью стандартного твердофазного метода [14]. Для получения кислородного индекса 6.8 их отжигали при  $500^\circ\text{C}$  в течение 24 h. Далее их обрабатывали при  $200^\circ\text{C}$  в течение 2, 4, 21, 57, 100 и 300 h. Контроль за содержанием кислорода в керамических таблетках в исходном состоянии и после отжигов осуществлялся методом гравиметрии.

Рентгеноструктурное исследование проводили на порошках, приготовленных из керамических таблеток, на дифрактометре XRD-7000 (Cu  $K_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, диапазон углов  $2\theta = 10\text{--}95^\circ$ ). Расчет параметров элементарной ячейки  $a$ ,  $b$  и  $c$  выполнен по 23 линиям методом наименьших квадратов.

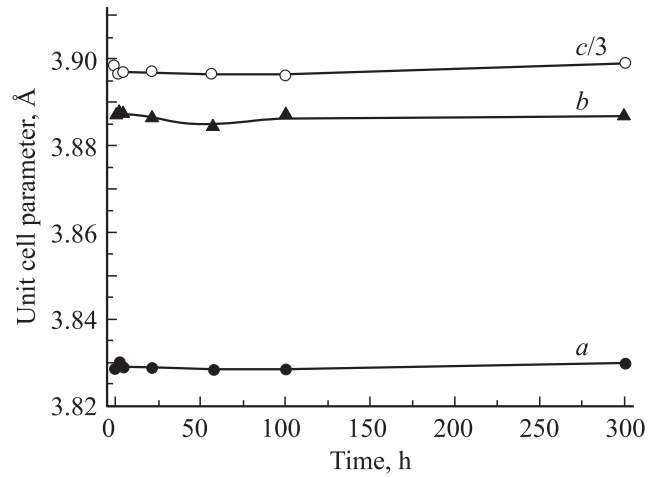
На рис. 1 приведена серия фрагментов дифрактограмм (в районе  $2\theta = 46-48^\circ$ ) образцов состава  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  в исходном состоянии и после отжига при  $200^\circ\text{C}$  в течение 2, 4, 21, 57, 100 и 300 h в сухой атмосфере. Видно, что вплоть до 100 h отжига существенных изменений дифракционных линий не происходит. Можно отметить, что после 57 h отжига линия (200) приобретает некоторую асимметрию: интенсивность ее левой части несколько повышается вследствие более выраженного расщепления дублета  $K_{\alpha 1}-K_{\alpha 2}$ , поскольку имеет место отжиг дефектов и уменьшение экспериментальной ширины линии. После 300 h наблюдается небольшое смещение линии (200) в сторону малых углов, что свидетельствует об очень небольшом увеличении параметра  $a$ . На это же указывает изменение параметра  $c$ : после 300 h отжига линия (006) немного смещается в сторону меньших углов.

Данные расчета параметров  $a$ ,  $b$  и  $c$  методом наименьших квадратов приведены на рис. 2. Погрешности в определении параметров  $a$  и  $b$ :  $0.0003 \text{ \AA}$ ,  $c$  —  $0.001 \text{ \AA}$ . Величина среднеквадратичного отклонения рассчитанного положения линии от экспериментального ( $\Delta(2\theta)^2$ ) составила  $0.003^\circ$ . Можно видеть, что параметры меняются слабо. Вначале, до 4 h отжига, как это отмечалось и в [1], идут релаксационные процессы, приводящие к немонотонной зависимости параметров ячейки от времени отжига.

Таким образом, представленные на рис. 1, 2 данные указывают на чрезвычайно вялое протекание процес-



**Рис. 1.** Фрагменты рентгенограмм образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  после различных времен отжига при  $200^\circ\text{C}$  в осушенном воздухе. Справа указано время отжига (в часах).



**Рис. 2.** Параметры элементарной ячейки  $a$ ,  $b$ ,  $c/3$  образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  в зависимости от времени отжига при  $200^\circ\text{C}$  в осушенном воздухе.

са расслоения нестехиометрического соединения „123“ по кислороду. Процесс разупорядочения тяжелых атомов вообще отсутствует.

Можно предложить следующий механизм расслоения нестехиометрического соединения „123“ во время отжига при  $200^\circ\text{C}$  на воздухе. Вода, которая присутствует в неосушенной атмосфере, после диссоциации на поверхности кристаллита проникает в виде  $\text{OH}^-$ -групп в решетку соединения, легко вытесняет кислород из цепочек и занимает его позиции. Освободившийся кислород начинает активно формировать фазу с более высоким содержанием кислорода, что приводит после 100 h отжига к повышению температуры начала сверхпроводящего перехода от 75 K в исходном состоянии до 90 K.

На основании полученных данных можно заключить, что предсказанное теоретически расслоение по кислороду при  $200^\circ\text{C}$  развивается очень вяло (в условиях, исключающих проникновение в образец группы  $\text{OH}^-$ ), нестехиометрическое соединение демонстрирует значительную устойчивость структуры, а значит и свойств. Небольшие изменения дифракционных линий, свидетельствующие о расслоении, становятся заметны лишь после 300 h отжига. Группа  $\text{OH}^-$ , которая проникает в решетку соединения во время отжига при  $200^\circ\text{C}$  в неосушенной атмосфере, активизирует как процесс разупорядочения тяжелых атомов, так и расслоение по кислороду.

Исследования выполнены на оборудовании ЦКП „Урал-М“ ИМЕТ УрО РАН.

## Список литературы

- [1] Ю.В. Блинова, С.Г. Титова, С.В. Сударева, Е.П. Романов. ФТТ **51**, 1041 (2009).
- [2] И.Б. Бобылев, Е.И. Кузнецова, Н.А. Зюзева, Т.П. Криницина, С.В. Сударева, Е.П. Романов. ФММ **110**, 396 (2010).

- [3] С.В. Сударева, М.В. Кузнецов, Е.И. Кузнецова, Ю.В. Блинова, Е.П. Романов, И.Б. Бобылев. ФММ **108**, 606 (2009).
- [4] H.W. Zandbergen, R. Gronsky, G. Thomas. Phys. Status Solidi A **105**, 207 (1988).
- [5] H.W. Zandbergen. Physica C **193**, 371 (1992).
- [6] R.P. Zhao, M.J. Goringe, S. Myhra, P.S. Tumer. Phil. Mag. A **66**, 491 (1992).
- [7] R.P. Zhao, C.A. Davis, M.J. Goringe, P.C. Healy, S. Myhra, P.S. Tumer. Appl. Surf. Sci. **65/66**, 198 (1993).
- [8] R. Nagarayan, C.N.R. Rao. J. Solid State Chem. **103**, 533 (1993).
- [9] W. Gunter, R. Schollhorn. Physica C **271**, 241 (1996).
- [10] A.V. Dooglav, A.V. Egorov, I.R. Makhamedshin, A.V. Savinkov, H. Alloul, J. Bobroff, W.A. MacFarlane, P. Mendels, G. Collin, N. Blanchard, P.G. Picard, P.J.C. King, J. Lord. Phys. Rev. B **70**, 054 506 (2004).
- [11] A.G. Khachatryan, J.W. Morris. Phys. Rev. Lett. **59**, 2776 (1987).
- [12] A.G. Khachatryan, S.V. Semenovskaya, J.W. Morris. Phys. Rev. B **37**, 2243 (1988).
- [13] S.V. Semenovskaya, A.G. Khachatryan. Phys. Rev. B **46**, 6611 (1992).
- [14] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева, С.В. Сударева, Е.П. Романов. ФММ **103**, 420 (2007).