

X-ФАЗА В КЕРАМИКАХ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ПЕРИОДЫ РЕШЕТОК СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ И ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ФАЗ

В. В. Прыткин, Л. С. Палатник, А. А. Козьма,
В. В. Демирский

Рентгенодифрактометрическими методами исследованы керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (1—2—3) в гомогенном и гетерогенном состояниях. Измерены концентрационные зависимости периодов кристаллической решетки от количества δ кислородных вакансий гомогенных фаз орторомбической (r), тетрагональной (t) и гетерогенных r - и t -фаз с сосуществующей тетрагональной X -фазой: $r+x$ и $t+X$. Получены сведения о существенном влиянии X -фазы, усиливающимся с ростом параметра δ или количества X -фазы, сопровождающемся диффузией кислорода из r - или t -фаз в X -фазу и возможным атомным обменом между подрешетками Y и Ba . Рассмотрен генезис X -фазы: близость энергий r - и X -фаз при низких значениях $\delta \approx 0$, упругоактивационные условия образования X -фазы, где X -фаза ведет себя как «обратимый атомный кислородный насос».

Настоящее исследование предпринято в связи с обнаружением в высокотемпературных сверхпроводниках $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (1—2—3) несверхпроводящей «тетрагонально-псевдокубической» X -фазы при некоторых отклонениях от оптимальных условий технологии изготовления ВТСП. Обнаружение X -фазы методами рентгенодифрактометрии связано с определенными трудностями, хотя она весьма заметно влияет на характеристики сверхпроводящего перехода (T_c , ΔT_c). Даже в небольших количествах она отрицательно воздействует на величину критического тока в сверхпроводящем состоянии.

В работах [1, 2] установлена возможность существования керамики 1—2—3 в нескольких фазовых состояниях: в форме r — сверхпроводящей орторомбической фазы ($a < b \approx c/3$) и несверхпроводящих фаз: t — тетрагональной ($a=b < c/3$), t' — псевдотетрагональной ($a \approx b < c/3$) и X' — тетрагонально-псевдокубической фазы ($a=b=c/3$). Все эти кристаллические решетки 1—2—3 проявляют себя как квазиизоморфные [1, 2]. В [3] предполагается, что металлические подрешетки из атомов Y , Ba , Cu не могут обмениваться атомами в заметных количествах и отношение 1 : 2 : 3 строго сохраняется не только в сверхпроводящей (r), но и в несверхпроводящих кристаллических решетках состава 1—2—3. Обмен между подрешетками Y и Ba представляется возможным лишь при образовании X -фазы. Для гомогенных r - и t -фаз существует корреляция между периодами решетки и количеством кислорода $7-\delta$, приходящегося на одну элементарную ячейку. Особенно сильная зависимость наблюдается для периода c (δ) [1-3]. В гетерогенном состоянии фазы сосуществуют в виде когерентно-сопряженных по плоскостям $(00l)$ кристаллических решеток типа двойниковых образований [1, 4]. Мы полагаем, что более общим видом когерентных сростков являются образования, содержащие граничные плоскости совпадающих узлов [5]. Вследствие когерентного сопряжения плоскостей $(00l)$ сосуществующих фаз период c является функцией не только концентрации кислородных вакансий δ , но и количественного соотношения концентраций сопряженных фаз [2].

В настоящей работе исследованы периоды решеток гомогенных (r , t) и гетерогенных ($r+X$) и ($t+X$) керамик 1—2—3, а также условия образования X -фазы.

Образцы 1—2—3, приготовленные из смеси окислов металлических компонентов по методике [1] в виде таблеток диаметром ~ 10 и толщиной ~ 3 мм или в виде прямоугольных брусков сечением 3×2 мм, длиной 20 мм, насыщались кислородом в намеренно широком интервале значений $\delta = 0 \div 0.8$ под атмосферным давлением при заданной температуре и охлаждались с различной скоростью. Одни образцы данной серии охлаждались закалкой в жидкий азот, другие — на воздухе. Часть образцов охлаждалась вместе с печью от заданной температуры насыщения их кислородом. Контроль фазового состава, периодов кристаллических решеток и параметра δ проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 в фильтрованном излучении железного анода. Периоды решетки определялись по положению линий в триплетах (006), (200), (020) и (116), (213), (123). Для повышения точности результаты расчета сверялись с положением синглетных линий (113) и (115). Параметр δ определялся по наиболее чувствительному к содержанию кислорода в позициях (0 1/2 0) периоду c и градуировочной зависимости c от δ [4].

Рентгенодифракционные исследования керамик 1—2—3 обнаруживают существенные различия в образцах с разными скоростями охлаждения: с печью или на воздухе или же закалке в жидкий азот. Диффрактограммы образцов, закаленных в азот или охлажденных с печью, соответствуют стандартным для гомогенных r или t -фаз [1, 2], в то время как образцы, охлажденные на воздухе, отличаются усиленными рефлексамп типа (00 l), особенно интенсивными для низких температур насыщения кислородом (500—600 °С). Для каждой серии параметр δ определялся по образцу, закаленному в азот. Параметр δ принимал значения от 0 до 0.8 для закаленных образцов и от 0 до 0.18 для охлажденных с печью.

На рис. 1, a — e представлены зависимости периодов решетки a (δ), b (δ), c (δ) и объемов элементарных ячеек V (δ) керамик 1—2—3, охлажденных с печью и в жидком азоте (A) или на воздухе (B). Кривая c_r, t (δ) (рис. 1, b) служила градуировочной зависимостью. Как следует из рис. 1, a , значения периодов кристаллической решетки a_r, b_r, a_t образцов, охлажденных с печью или закаленных в жидкий азот, хорошо совпадают с данными [1]. Для образцов, охлажденных на воздухе, наблюдается уменьшение периодов a_r, b_r, a_t , нарастающее с увеличением параметра δ (рис. 1, a). По мере уменьшения δ наблюдается резкое увеличение интенсивностей (00 l) — отражений (на рис. 2; $l=6$). Следует отметить, что высокоинтенсивные отражения (00 l) характеризуются текстурным максимумом, совпадающим с нормалью к облучаемой поверхности. Текстурированный максимум имеет меньший угловой интервал для малых значений δ . При этом на закограммах или дебаеграммах дифракционные линии наблюдались сплошными и равномерными по интенсивности, что указывает на небольшую интенсивность процессов рекристаллизации.

Увеличение интенсивностей отражений (00 l) сопровождается меньшим по эффекту перераспределением интенсивностей между линиями в триплетах, не содержащих (00 l) отражений, так что в целом изменение дифракционной картины соответствует появлению X -фазы, плоскости которой (00 l) из-за равенства $a=b=c/3$ имеют фактор повторяемости 6 вместо 2 для r - и t -решеток и значительную поэтому интенсивность. Анализ дифрактограмм указывает на две компоненты X -фазы: «рассеянную» (изотропная) и текстурированную, усиливающуюся с уменьшением δ .

Приведенные на рис. 1, 2 аномалии для образцов, охлажденных на воздухе, интерпретируются как результат возникновения в них гетерогенных ($r+X$) для $\delta < 0.6$ и ($t+X$) для $\delta > 0.6$ фазовых состояний. Это вызывает увеличение интенсивностей отражений (00 l) и уменьшение периодов решеток гомогенных r - и t -фаз: a_r, b_r, a_t до значений a_r', b_r', a_t' (рис. 1, a) и $c_{r, t}$ (рис. 1, b) в гетерогенном состоянии. Вследствие когерентности ($r+X$) и ($t+X$) кристаллических решеток по плоскостям (00 l)

отражения (00l) и периоды c (кривая $c_{r,t,x}$; рис. 1, б) являются общими для $(r+X)$ и $(t+X)$ гетерогенных состояний. Однако периоды решетки в базисной плоскости тел r -, t - и X -фаз имеют самостоятельные значения (кривые a'_r , b'_r , a'_t и a_X). На рис. 1 приведены периоды решетки и объем элементарной ячейки X -фазы при $\delta = -0.20$ – 0.30 по данным [1]. Экстраполяция зависимостей $c'_{r,t,x}(\delta)$, $V_{r,t}(\delta)$, $V'_{r,t}(\delta)$ и $V_X(\delta)$ хорошо совпа-

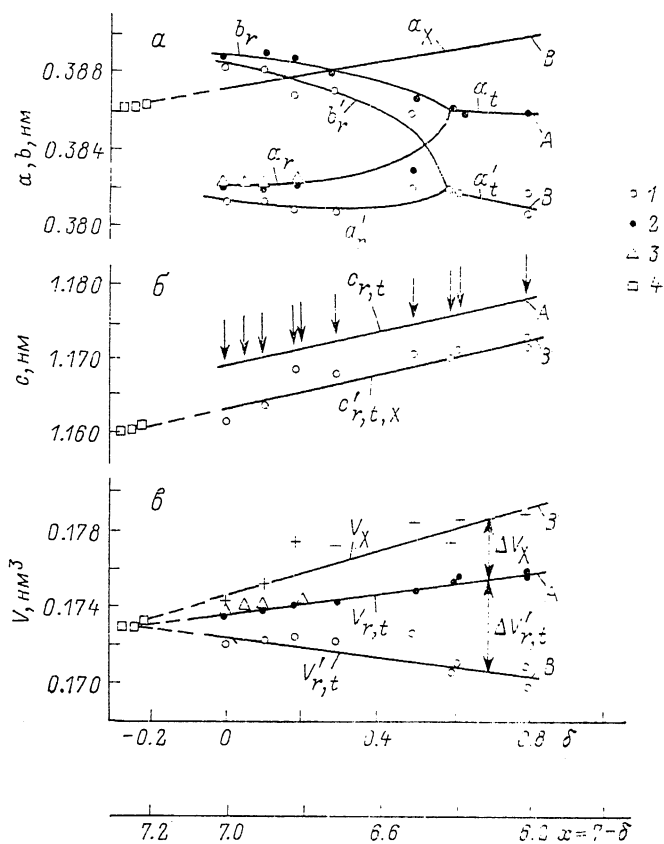


Рис. 1. Концентрационные зависимости периодов решетки и объемов элементарной ячейки от δ количества кислородных вакансий керамик 1—2—3 в гомогенном и гетерогенном состояниях.

A — образцы, закаленные в жидком азоте; B — охлажденные на воздухе. а — зависимости периодов a и b для гомогенных r - и t -фаз: a_r , b_r , a_t и гетерогенных керамик: a'_r , b'_r , a'_t для r - и t -фаз и a_X для X -фазы; $a_X = c'_{r,t,x}/3 = c_X/3$; б — зависимость периода c для гомогенных r - и t -фаз ($c_{r,t}$, $c_{r,t,x}$ [1] применена в качестве градуировочной кривой; стрелки соответствуют значениям измеренных величин периода c в исследованных образцах) и гетерогенных керамик. $c'_{r,t,x}$ является общей для r - или t - и сосуществующей X -фазы, $c'_{r,t,x} = c'_r = c_X$ для $\delta < 0.6$ или $c'_{r,t,x} = c'_t = c_X$ для $\delta > 0.6$ из-за когерентности решеток сосуществующих фаз по плоскостям (00l); в — зависимости объемов элементарной $V_{r,t}(\delta)$ ячейки для гомогенных r - и t -фаз и гетерогенных керамик; $V'_{r,t}(\delta)$ для r - и t -фаз и V_X для X -фазы. $-\Delta V_X = \Delta V_X(\delta)$ — приращение объема X -фазы, $-\Delta V'_{r,t} = -\Delta V'_{r,t}(\delta)$ — приращение объема X - и r - или t -фазы соответственно. 1 — охлаждение на воздухе, 2 — в жидком азоте, 3 — с печи, 4 — гомогенная X -фаза [2, 3] с содержанием кислорода 7.2–7.28 атомов кислорода на элементарную ячейку.

дает с данными [1]. Удовлетворительное совпадение экстраполяции зависимостей $V_{r,t}(\delta)$ и $V'_{r,t}(\delta)$ со значением $V_X(\delta = -0.25)$ характеризует то обстоятельство, что при $\delta < 0$ кислородные позиции (0 1/2 0) и (1/2 0 0) становятся эквивалентными и орторомбическая решетка вырождается в X -тетрагонально-псевдокубическую кристаллическую структуру. Как следует из рис. 1, объемы элементарных ячеек r -, t - и X -фаз в гетерогенном состоянии при данном δ изменяются в противоположных направлениях относительно значения объема гомогенных r - или t -фаз. По-видимому, это прежде всего связано с «перекачкой» кислорода из r - и t -фаз в X -

фазу в связи с эквивалентностью кислородных позиций (0 1/2 0) и (1/2 0 0) в псевдокубической X-фазе. Однако приращения объемов в гетерогенном состоянии существенно различны: $\Delta V_{r, t} > \Delta V_X$ ($\delta = \text{const}$), что может быть проявлением предположенного в [3] атомного обмена между металлическими подрешетками Y и Ba. В пользу возможности такого обмена свидетельствуют также изменения относительных интенсивностей рефлексов (00l): наименее чувствительные к изменению содержания кислорода отражения из этой серии отражений (006) и (005) изменяют взаимную интенсивность в гетерогенных составах сильнее, чем это может быть обусловлено перемещениями в пределах элементарной ячейки или даже изменением содержания кислорода. Обмен между подрешетками Y и Ba, по-видимому, является следствием стремления тетрагонально-псевдокубической X-фазы с составом $Y_{1-\gamma}Ba_{2-\gamma}Cu_3O_{7-\delta+\varepsilon}$ (где параметры γ и ε характеризуют обмен между подрешетками при образовании X-фазы) к переходу в разупорядоченную в подрешетках Y и Ba кубическую X-фазу с составом $(YBa)CuO_{2+\gamma}$, где $\gamma = (1 - \delta + \varepsilon)/3$ — разупорядоченные

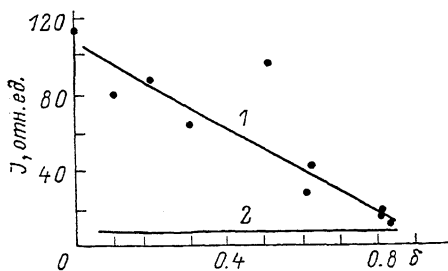


Рис. 2. Увеличение интенсивности линии (006) в керамиках, охлажденных на воздухе, с текстурированной X-фазой в зависимости от δ (1). Интенсивности линии (006) *r*- и *t*-фаз ($\delta < 0.6$ и $\delta > 0.6$ соответственно) в зависимости от δ (2).

кислородные вакансии. Заметим, что периоды кристаллической решетки a_X , $c'_{r, t, X}$ X-фазы и объем V_X не являются зависимыми только от количества кислородных вакансий в отличие от аналогичных зависимостей для гомогенных *r*- и *t*-фаз. Вследствие когерентности кристаллических решеток в гетерогенных состояниях периоды решеток сосуществующих фаз определяются также их количественным соотношением, резко изменяющимся в зависимости от параметра δ (рис. 2).

Для оценки концентрационного поведения энергии активации $E_{\text{акт}}$ образования X-фазы можно записать

$$\Delta V(\delta) = \alpha(\delta) c_X, \quad E_{\text{акт}} \sim \alpha(\delta), \quad (1)$$

где $\alpha(\delta) = |\chi_1(\delta) + \chi_2(\delta)|$; $\chi_1(\delta)$ и $\chi_2(\delta)$ — коэффициенты, которые характеризуют изменение объемов элементарных ячеек X: $\alpha_1(\delta) = \partial V_X / \partial \delta$, *r*- и *t*-фаз: $-\partial V_{r, t} / \partial \delta$ при помещении единичного объема X-фазы в *r*- или *t*-матрицу; $\Delta V = \Delta V_X + \Delta V_{r, t}$ (рис. 1, в), c_X — концентрация X-фазы; по данным рис. 2 можно c_X оценить как $c_X \approx 1 - \delta$. Из зависимостей $V(\delta)$ (рис. 1, в) следует

$$\Delta V = 5.6 \cdot 10^{-3} (0.25 + \delta) \text{ нм}^3. \quad (2)$$

Из (1) и (2) получаем

$$\alpha(\delta) = 5.6 \cdot 10^{-3} \frac{(0.25 + \delta)}{1 - \delta}. \quad (3)$$

где

$$\alpha(\delta = 0) / \alpha(\delta = 0.8) \approx E_{\text{акт}}(\delta = 0) / E_{\text{акт}}(\delta = 0.8) \approx 0.06. \quad (4)$$

Отсюда следует, что энергия активации образования единичного объема X-фазы при изменении δ от 0.8 до 0 уменьшается более чем на порядок. Таким образом, результаты, приведенные на рис. 1, 2, характеризуют межфазные взаимодействия в гетерогенных керамиках, наиболее сильные при больших значениях параметра δ (в *t*-фазе), в то время как значениям

$\delta \approx 0$ соответствуют минимальные межфазовые взаимодействия и наиболее легкие условия образования X -фазы.

Для дальнейшей характеристики генезиса X -фазы следует заметить, что при охлаждении в поверхностных слоях возникают внутренние растягивающие напряжения, образующие плосконапряженное состояние и уравновешиваемые напряжениями сжатия в глубинных, более теплых слоях. Величина напряжений в поверхностном слое определяется скоростью охлаждения и достигает больших значений при увеличении скорости охлаждения. Поэтому нормальные значения интенсивностей $(00l)$ -отражений при охлаждении образцов с печью или охлажденных в жидкий азот (очень медленная и очень высокая скорость охлаждения) и аномально высокие значения при охлаждении на воздухе (промежуточная скорость) характеризуют условия образования X -фазы как «упругоактивированные» и избирательное; необходим оптимальный уровень напряженного состояния. Таким образом, представляется очевидным, что растягивающие напряжения при охлаждении, «оптимальные» по величине в случае охлаждения на воздухе, способствуют переориентации небольшой части r - или t -кристаллитов и образованию гетерогенных кристаллитов с X -фазой с главными направлениями решетки X -фазы $\{001\}$ (квадратной сеткой), лежащими в плоскости образца, и с увеличенными периодами $a_x = b_x$ (рис. 1, а). В связи с этим образуется текстурированная компонента X -фазы, вызывающая резко усиленные отражения $(00l)$ при $\delta \approx 0$ и убывающая с увеличением δ из-за быстрого возрастания энергетических затрат на образование ее единичного объема. Образование псевдокубической X -фазы при определенном уровне напряженного состояния и ее подавление при отклонении от оптимального уровня напряжения позволяют предположить флуктуационный способ существования X -фазы при изменении температуры — в резко анизотропной решетке 1—2—3 всегда существуют локальные напряжения, изменяющиеся с изменением температуры. Очевидно, что изменение энергии электронной подсистемы r -фазы накануне и в области сверхпроводящего перехода может облегчить появление близкой к ней по энергетическому состоянию X -фазы, чем объясняются, по-видимому, нестабильности в температурных зависимостях периодов решеток r -фазы накануне и при температурах сверхпроводящего перехода, наблюдавшиеся в [6, 7]. В одном и том же температурном интервале эти нестабильности несколько различаются в проявлениях. Например, в [6] периоды a_z и c_z резко уменьшаются в районе 95 К, изменяясь так, что очевидно воздействие X -фазы на r -фазу, свидетельствующее о ее появлении. В [7] отмечено уменьшение периода a_x и его флуктуации при дальнейшем понижении температуры. В [7] проявление нестабильностей слабое; в [6] цитируется работа, где такие нестабильности не замечены. Различия в проявлении нестабильностей в [6, 7] связаны с разной степенью дисперсности исследованных в [6, 7] систем 1—2—3. В [3] показано, что в дисперсных системах 1—2—3 X -фаза не наблюдается. В [8] обнаружен в районе сверхпроводящего перехода «выброс» из образцов атомарного кислорода при ~ 100 К, что мы объясняем «перекачкой кислорода в X -фазу. При обратном $X \rightarrow r$ превращении часть кислорода возвращается в r -фазу, в то время как оставшаяся выбрасывается в прилегающее к кристаллиту пространство, т. е. X -фаза работает как обратимый «атомный насос» при текущем изменении температуры. Известно, что в поле напряжений деформируется прежде всего и в наибольшей степени внешняя оболочка кристаллита, в то время как его сердцевина относительно слабо подвержена упругим деформациям. Таким образом, образование X -фазы следует ожидать в поверхностном слое кристаллитов.

В результате вариации режимов охлаждения керамик 1—2—3 показано стимулирование внутренними растягивающими напряжениями процесса образования тетрагонально-псевдокубической X -фазы, наиболее интенсивное при низких значениях δ . X -фаза, когерентно сопряженная с сосуществующей r - или t -фазой кристаллографическими плоскостями $(00l)$

и уменьшающая поэтому период c сосуществующей фазы, возде йствует, однако, также на ее периоды a и b , уменьшая их; при этом степень воздействия усиливается с ростом значения параметра δ или увеличения количества X -фазы. Объемы элементарных ячеек X и соседствующей r - или t -фазы изменяются в противоположных направлениях, что интерпретируется как «перекачка» кислорода из r - и t -фаз в X -фазу вследствие большей кислородной емкости X -фазы из-за эквивалентности ее кислородных узлов $(0\ 1/2\ 0)$ и $(1/2\ 0\ 0)$. При этом приращение объема в X -фазе заметно меньше, чем его уменьшение в соседствующей фазе, что может быть связано с обменом атомов между подрешетками Y и Ba , сопровождающим образование X -фазы. Энергии r -, t -фаз и X -фазы сближаются с уменьшением параметра δ и наиболее близки для r - и X -фаз в области значений $\delta \simeq 0$. Близость энергий r - и X -фаз, упругоактивационные свойства X -фазы и возникновения X -фазы при определенном «оптимальном» уровне растягивающих внутренних напряжений или подавлениях ее роста при отклонении от этого уровня предполагают вследствие резкой анизотропии кристаллической решетки 1—2—3 и термообусловленных локальных термомикронапряжений флуктуационный характер существования X -фазы при изменении температуры.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Сб. «Высокотемпературные сверхпроводники» / Под ред. Д. Нелсона, М. Уиттингэма, Т. Джорджа. М.: Мир, 1988.
- [2] Xiaobiao Ling, Xiaoping Jiang, Honigo Q. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 9. P. 692—693.
- [3] Kenneth W. // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 72. N 4. P. 695—698.
- [4] Александров Н. В., Быков А. Б., Зибров И. П. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 33. № 3. С. 624—624.
- [5] Косевич В. М., Иевлев В. М., Пилатник Л. С., Федоренко А. И. Структура межфазных и межкристаллических границ. М.: Наука, 1971. 480 с.
- [6] Прохватылов А. И., Стржемечный М. А., Исакина А. П. и др. // ФНТ. 1987. Т. 13. № 10. С. 1098—1101.
- [7] Сухаревский Б. Я., Цибульский Е. О., Письменкова Н. Е. и др. // ФНТ. 1988. Т. 14. № 10. С. 1108—1112.
- [8] Еременко В. В., Фуголь И. Я., Самоваров В. Н. и др. // ФНТ. 1988. Т. 14. № 8. С. 882—885.

Харьковский
 п о л и т е х н и ч е с к и й и н с т и т у т и м . В . И . Л е н и н а

Поступило в Редакцию
 11 ноября 1990 г.
 В окончательной редакции
 16 мая 1991 г.