

## О ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В ИНТЕРВАЛЕ 77—300 К В СВЕРХПРОВОДЯЩИХ КЕРАМИКАХ $R\text{-Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

*И. Г. Гусаковская, С. И. Пирумова, Л. О. Атовмян, В. И. Коваленко, С. Лысков*

После сообщения [1] о влиянии температурных циклирований в области 77—240 К на  $T_c$  СП ромбической фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  опубликованы многочисленные данные, например [2-4], о наличии в этой керамике фазового перехода с  $T_c \sim 240$  К. С этим переходом авторы последующих работ и связывают возрастание  $T_c$  СП в [1].

Нами [5-7] проведено детальное изучение перехода при  $\sim 240$  К двумя совмещенными методами — калориметрическим и резистивным — в системах ромбической фазы  $R\text{-Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $R=\text{Y, Eu, Sm}$ ) на образцах, полученных двумя методами — СВС [8] и печным.

Основные экспериментальные результаты этого изучения состоят в следующем.

1. Исходные образцы печного синтеза имеют один эндотермический переход при  $\approx 240$  К, температура и тепловой эффект которого зависят от тепловой обработки вблизи перехода и в переходе [8]. Независимо от обработки образцы характеризуются величиной  $T_c$  СП  $\sim 90\text{—}92$  К.

2. В исходных образцах печного синтеза, длительно термостабилизированных во время синтеза и медленнее обычного охлажденных до комнатной температуры, фазовый переход при 240 К отсутствует;  $T_c$  СП  $\sim 90\text{—}92$  К.

3. В исходных СВС образцах может быть два перехода в областях  $\sim 240$  и  $\sim 265$  К [9]. За несколько температурных циклирований ( $\sim 10$ ) от 77 до 300 К со скоростью  $\sim 0.1$  град/мин переходы постепенно уменьшаются по величине и исчезают. Образцы как в исходном состоянии, так и после циклирований имеют одну и ту же  $T_c$  СП.

4. После термостабилизации СВС образцов при повышенных температурах ( $\geq 300$  К) переходы при 240 и 265 К отсутствуют.

Эти результаты позволяют нам сделать вывод, что при синтезе ромбической фазы переход тетрагональная  $\rightarrow$  ромбическая фаза при высоких температурах синтеза является неполным и в большинстве случаев в структуре образцов, охлажденных после синтеза до 300 К, имеются примеси тетрагональной фазы. И только специальная термообработка при высоких температурах после синтеза приводит к образованию структуры со 100 %-ным содержанием ромбической фазы. Достижение в структуре концентрации ромбической фазы, равной 1, возможно, как показывают наши экспериментальные данные [9], и при низкотемпературных циклированиях и происходит, на наш взгляд, именно в переходе при  $\sim 240$  К. Судя по наблюдаемым нами уменьшающимся с числом циклов тепловым эффектам этого фазового перехода, концентрация тетрагональных примесей не превышает  $\sim 1$  %.

Как показали наши измерения [6-7, 9], температурные циклирования, приводящие к уменьшению и исчезновению фазового перехода при 240 К, не связаны с изменением  $T_c$  СП. Это неудивительно: переход при 240 К есть переход «остаточной» тетрагональной фазы в ромбическую. Кажется очевидным, что изменения  $T_c$  СП должны быть следствием структурных изменений только СП ромбической фазы.

В [7] мы показали, что при температурных циклированиях в области 80—150 К СВС керамики  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ромбической фазы температура  $T_c$  СП варьирует от 78 до 95 К в исходных образцах, а после нескольких проведенных циклирований в этой области температур вариации  $T_c$  СП составили 92—95 К.

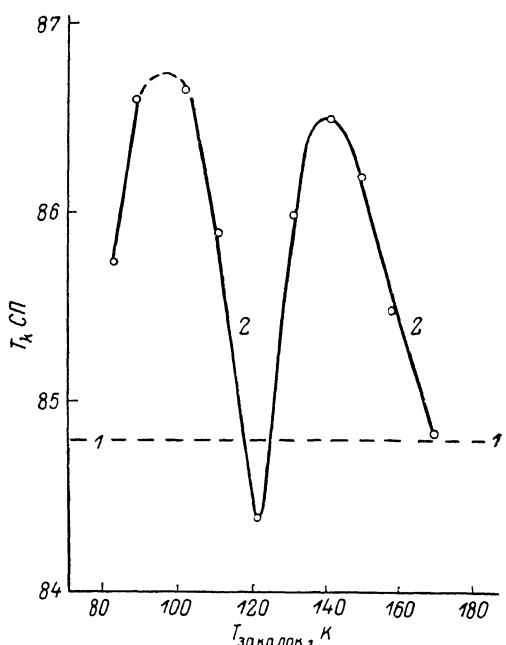
Эти эксперименты проводились следующим образом: исходный образец, имеющий  $T_c$  СП = 85 К, медленно ( $\sim 0.2$  град/мин) разогревался до определенных температур, лежащих в интервале 80—150 К, при которых закалялся (40 град/мин) до 77 К и вновь разогревался со скоростью 0.2 град/мин. Было установлено, что закалка от  $\sim 90$  и  $\sim 140\text{—}150$  К приводит к обратимому увеличению  $T_c$  СП до 95 К, а от 110—115 К — к уменьшению до 78 К в исходных образцах; аналогичные обратимые изменения  $T_c$  СП от 92 до 95 К, как уже сказано выше, характерны для образцов после нескольких циклирований.

На основании этих результатов мы делаем предположение, что в ромбической фазе этой керамики имеются в меньшей мере два низкотемпературных перехода ( $\sim 90$  и  $\sim 140$  К), циклирование в которых приводит к изменению  $T_c$  СП. Поскольку  $T_c$  СП исходного образца 85 К, а после циклирований устойчивое значение  $T_c$  СП становится равным 92 К, то подвижный слабо связанный кислород, имеющийся в образцах СВС [9], стабилизируется в структуре

во время этих переходов. Возможные структурные изменения ромбической фазы, связанные с этими переходами, являются медленными (релаксационными) и, как показывают экспериментальные данные, могут быть закалены до 77 К. По всей видимости, в указанных областях температур протекают обратимые окислительно-восстановительные реакции, связанные с перераспределением зарядов в медно-кислородном комплексе, что может приводить к сдвигам температуры  $T_k$  СП.

В последнее время появился ряд сообщений [10-13] аналогичного характера. В [10] при температурных циклированиях обнаружен сходный сдвиг в  $T_k$  СП  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  от 78 до 91 К. В [11] указывается на возможность «структурных нестабильностей» ромбической фазы в интервале 60—140 К, в [12] отмечается необычно высокое значение теплоемкости выше  $T_k$  СП, в [13] установлен максимум  $c_p$  для температуры сразу выше  $T_k$  СП.

Результаты недавно проведенных нами исследований ромбической фазы  $EuBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  печного синтеза показаны на рисунке. При синтезе керамика была тщательно термостабилизирована и при ее калориметрическом исследовании фазовый переход при 240 К отсутствовал в отличие от образцов, исследованных нами в [7]. Исходный образец имел  $T_k$  СП  $\sim 85$  К. Данные рисунка хорошо согласуются с результатами [7]: наблюдается обратимое изменение  $T_k$  СП  $\sim$  на 3 К при закалках вещества при указанных на рисунке температурах.



Влияние отжига на  $T_k$  СП ромбической фазы образца  $EuBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  печного синтеза. 1 — исходный образец, 2 — вариации  $T_k$  СП при отжиге.

Изучение в сходных условиях  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ромбической фазы печного синтеза приводит по нашим предварительным данным к аналогичным результатам.

Сопоставляя эти данные, мы предполагаем, что фазовые низкотемпературные переходы в ромбических фазах характерны для этих керамик независимо от R.

Помимо низкотемпературных переходов в ромбической фазе керамических материалов  $R-Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  при температурных циклированиях в области 77—300 К возможны изменения размера двойников. В [12] с помощью электронного микроскопа высокого разрешения установлено, что двойники, характерные для ромбической фазы, значительно уменьшаются в размерах в области температур до  $\sim 220$  К и снова восстанавливаются до исходных размеров выше 220 К. По предположению, высказанному в [14], кислородные вакансии тяготеют к границам двойников; возрастание этих границ при уменьшении размера двойников может, по видимому, привести к дополнительному заселению ионами кислорода объемных позиций O(5) структуры и к возникновению дополнительных дырок  $Cu^{+3}$ , как это следует из энергетических расчетов [15].

Вполне возможно, что совокупность окислительно-восстановительных реакций в низкотемпературных переходах с изменением размера двойников в ромбической фазе может быть причиной влияния температурных циклирований на  $T_k$  СП керамик.

#### Список литературы

- [1] Bhargava R., Herko S., Osborne W. // Phys. Rev. Lett. 1987. Vol. 59. N 13. P. 1468—1471.
- [2] Balogh A., Puff W., Liszky L., Molnár B. // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 38. N 4. P. 2883—2885.
- [3] Caletczuk R., Bonjour E., Henry J. et al. // Phys. C. 1988. Vol. 153—155. P. 960—961.
- [4] Yin Hua-ging, Gao Yi-mei, Du Jia-ju et al. // Appl. Phys. Lett. 1988. Vol. 52. N 22. P. 1899—1900.
- [5] Гусаковская И., Пирумова С., Ованесян Н. Препринт ОИХФ АН СССР. № Т-14517. Черноголовка, 1988.

- [6] Гусаковская И., Пирумова С., Атовмян Л. // СФХТ. 1989. Т. 2. № 7. С. 61—64.
- [7] Гусаковская И., Пирумова С., Атовмян Л. О. и др. // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 10. С. 172—174. Препринт ОИХФ АН СССР. №Т-21195. Черногоровка, 1988.
- [8] Мержанов А. Г., Боровинская И. П. // ДАН СССР. 1972. Т. 204. С. 366—369.
- [9] Гусаковская И. Г., Пирумова С. И., Ткачев В. В. и др. // СФХТ. 1989. Т. 2. № 9. С. 114—118.
- [10] Toulouse J., Wang X., Hong D. // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 38. N 10. P. 7077—7079.
- [11] Sun K., Winfree W., Xu M. et al. // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 38. N 16. P. 11988—11991.
- [12] Smith J., Wohlleben D. // Z. Phys. B. Condensed Matter. 1988. Vol. 72. N 3. P. 323—334.
- [13] Сухаревский Б. Я., Цыбульский Е. О., Письменова Н. Е. и др. // ФНТ. 1988. Т. 14. № 10. С. 1108—1112.
- [14] Goodenough J., Manthiram A. // Intern. J. Modern Phys. B. 1988. Vol. 2. N 3-4. P. 379—391.
- [15] Baetzold Roger C. // Phys. Rev. 1988. Vol. 38. N 16. P. 11304—11322.

Отделение института  
химической физики АН СССР  
п/о Черноголовка  
Московской обл.

Поступило в Редакцию  
19 сентября 1989 г

