

[7] З а т е к и н В.В. Тез докл. ХУШ Всес. сов. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. М., 1988. С.170-171.

Поступило в Редакцию
15 августа 1989 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 3

12 февраля 1990 г.

05.4

© 1990

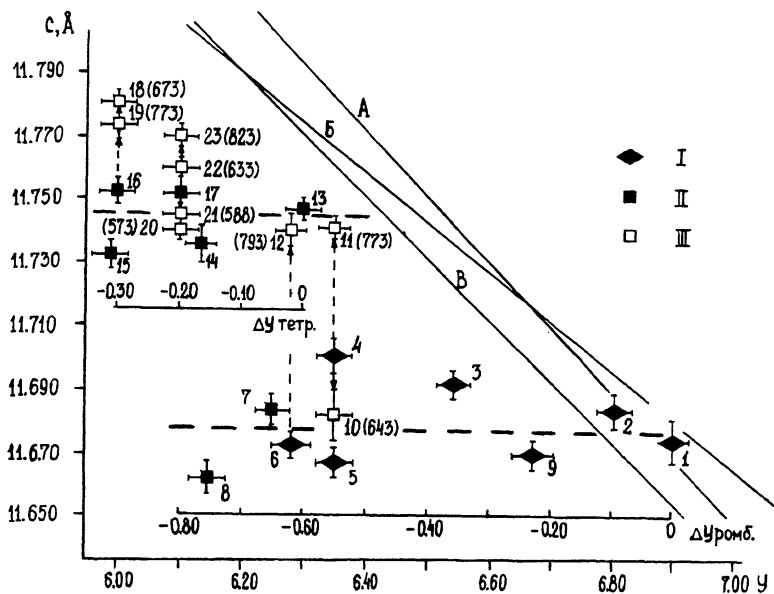
СЛАБЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПАРАМЕТРА c РЕШЕТКИ КУПРАТА БАРИЯ-ИТТРИЯ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ХИМИЧЕСКОМ ИЗВЛЕЧЕНИИ КИСЛОРОДА ВОДОРОДОМ

Ю.М. Б а й к о в, С.К. Ф и л а т о в,
В.В. С е м и н, М.Г. Г о р с к а я,
С.Л. Ш о х о р

В многочисленных работах экспериментально установлена зависимость физических свойств и параметров решетки соединения $YBa_2Cu_3O_y$ от содержания кислорода y , при этом наиболее чувствительным к величине y оказывается параметр c , для которого просматривается линейная зависимость от y : 0.020 \AA при $\Delta y = 0.1$ по [1] (рис. 1, линия А), 0.015 \AA - по [2] (линия Б), 0.019 \AA по [3] (линия В) и т.п. Однако в работе [4] было обнаружено, что параметры решетки мало меняются при изменении содержания кислорода (y) от 7.0 до 6.45. В этой работе, также как и в работах [5, 6], был избран принципиально иной способ получения образцов с разными значениями y который можно назвать химическим, т.к. извлечение кислорода осуществляется в результате химической реакции с сильным восстановительным агентом - СО в [4] и H_2 в [5, 6].

В данной работе в качестве восстановительного агента избран диводород, обработка которым, как было показано ранее [5, 6], понижает температуру интеркаляции кислорода. В результате нами экспериментально обнаружено, что удаление кислорода из $YBa_2Cu_3O_y$ при низкой температуре под действием H_2 слабо изменяет параметр c и сохраняет сверхпроводимость. Для того, чтобы понять причины и возможные последствия полученных результатов, изучалось также влияние отжига в вакууме образцов, обработанных диводородом, на их решетку и сверхпроводящие свойства.

Проведено извлечение кислорода из материала не только ромбической, как в [4], но и тетрагональной модификаций с разным исходным значением y . Для опытов брали порошок размером частиц



Зависимость параметра элементарной ячейки с $YBa_2Cu_3O_y$ от содержания кислорода y после химического извлечения кислорода (Δy) диводородом при 443–473 К из ромбической фазы с исходным $y = 6.9$ (точки 1–8) и тетрагональной фазы с $y = 6.3$ (точки 13–17), а также последующего отжига без изменения химического состава ромбических (точки 10–12) и тетрагональных (точки 18–23) образцов (температуры отжига в К – на рисунке); образец 9 получен отжигом обр. 5 на воздухе при 523 К.

1 – ромбические образцы после реакции с H_2 ; II – то же, тетрагональные образцы; III – образцы типа I и II после отжига без изменения химического состава (тетрагональные); А – зависимость c от y по [1], Б – то же по [2], В – то же по обобщающим данным [3].

50–100 мкм, полученный дроблением и рассеиванием на ситах исходного материала, синтезированного в форме таблеток обычным керамическим методом. Использовали электролитически полученный водород, очищенный от следов кислорода сжиганием на палладированном асбесте и осушенный в повушках с жидким азотом.

Определение количества извлеченного кислорода (Δy с погрешностью ± 0.03) производили сопоставлением количества образовавшейся воды, падения давления H_2 в системе и изменения веса образца.

Рентгенографическое исследование проводилось на дифрактометре ДРОН-2 в $SiK\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором и германием в качестве внутреннего эталона. Параметры элементарной ячейки определялись методом НК по 5–12 максимумам.

На рисунке представлена зависимость величины параметра c от содержания кислорода y . Для удобства по горизонтальной оси отложены также значения Δy ромбических (исходное значение $y = 6.9$) и тетрагональных (исходное значение $y = 6.3$) образцов.

Из данных рисунка видно, что химическое извлечение кислорода при относительно низких температурах 443–473 К влияет на решетку иначе, чем высокотемпературная обработка. В первом приближении можно говорить о неизменности параметра c решетки как ромбической, так и тетрагональной модификаций. Это может быть связано с тем, что при таких низких температурах выход из соединения части атомов кислорода не сопровождается соответствующей перестройкой кристаллической решетки вследствие кинетической заторможенности такой перестройки.

Для того, чтобы проверить эту гипотезу, были предприняты определения параметров образцов не только после реакции, но и после отжига в вакууме при повышении температуры до 820 К. Как видно из рисунка (светлые квадраты), отжиг после реакции с H_2 при температуре, не превышающей ≈ 600 К, не приводит к ощутимому изменению параметра c . В то же время наблюдаются изменения величины c при постоянном y после отжига при более высоких температурах, что свидетельствует о релаксаций кристаллической решетки в соответствии с уменьшенным в результате реакции с H_2 содержанием кислорода.

Полученный результат означает, что при ≈ 600 К затормаживается перестройка структуры $YBa_2Cu_3O_y$, связанная с изменением межслоевых расстояний (величины параметра c). Поэтому при более низких температурах измерения физических параметров осуществляются либо в этом метастабильном состоянии, либо происходят медленные процессы релаксации, которые могут привести к „ползанию“ параметров во времени. Это заставляет, в частности, осторожнее относиться к возможности определения индекса кислорода y в $YBa_2Cu_3O_y$ по величине параметра решетки c (см., например, [3]), а также к сообщениям о резких скачках величины параметра c при переходе через критическую температуру $T_c \approx 90$ К [7].

Особый интерес представляет сопоставление изменений структурных параметров и сверхпроводящих свойств соединения. Например, образцы 3 ($y = 6.54$), 4 и 5 ($y = 6.35$), 6 ($y = 6.28$) (см. рисунок) по данным диамагнитных измерений характеризуются величиной $T_c = 60$ –70 К. Сохранение столь высокого T_c при указанных низких значениях y является явной аномалией и связано, скорее всего, с сохранением относительно малого параметра c (и расстояний между слоями в структуре) при низкотемпературном химическом извлечении кислорода. Резкое возрастание параметра c при отжиге с сохранением величины y приводит к потере сверхпроводимости, например, для образца 6 в результате отжига при 793 К в вакууме (точка 12 на рисунке).

Обнаруженный факт слабого изменения параметра c и сохранения при этом сверхпроводящих свойств после химического извлечения кислорода из $YBa_2Cu_3O_y$ представляет несомненный интерес для теории и практики ВТСП. Сопоставляя условия проявления этим соединением высокотемпературной сверхпроводимости, отметим выявленный приоритет условия малого параметра c (малых межслоевых расстояний) по сравнению с условием высокого содержания кислорода y .

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] О н о А., Я х и з а в а Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. Part 2. N 6. P. L2043-L1045.
- [2] J o h n s o n D.C., J a c o b s o n A.J., N e w s a m J.M., et al. / Chemistry of High-Temperature Superconductivity. Developed for Symp. 194th Meeting Amer. Chem. Soc. New Orleans. 1987. P. 136-151.
- [3] С м о л и н Ю.И., Ш е п е л е в Ю.Ф., Л е в и н А.А. // Ж. неорг. хим. 1989. Т. 34. В. 10. С. 2451-2468.
- [4] Б о б о л е в А.В., В ы д р и н С.Н., К р ы л о в О.В., Т и ш е н к о Э.А. П Всес. конфер. по ВТСП. Тез докл. Т. Ш. Киев, 25-29.09.89. С. 215-216.
- [5] Г е с к е С.Л., М у л л е р - В у с с х б а у м Н. // Z. Naturforsch. 1988. V. 43 a. N 11. P. 965-970.
- [6] Б а й к о в Ю.М., С е м и н В.В., Ф и л а т о в С.К. и др. П Всес. конфер. по ВТСП. Тез. докл. Т. Ш. Киев, 25-29.09.89. С. 118-119.
- [7] S r i n i v a s a n R., G i r i r a j a n K.S., G a n e s a n V. // Phys. Rev. 1988. V. 38. N. 1. P. 889-892.

Поступило в Редакцию
30 декабря 1989 г.