

УДК 537.312.62

ВЛИЯНИЕ РАВНОВЕСНОГО ФАЗОВОГО СОСТАВА НА СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ ОБРАЗЦОВ В СИСТЕМЕ Y_2O_3 —BaO—CuO

*Ю. Я. Сколис, Г. А. Чесноков, С. Ф. Пашин,
С. В. Киценко, М. Л. Ковба, В. В. Моцалков,
И. Г. Муттик, Н. А. Самарин*

Методом рентгенофазового анализа закаленных образцов изучен равновесный изотермический (900 °С) разрез фазовой диаграммы системы Y_2O_3 —BaO—CuO в комнатной атмосфере и в чистом кислороде. В изученной области составов обнаружены два квазибинарных ($BaCuO_2$ и $Y_2Cu_2O_5$) и два квазитройных (Y_2BaCuO_5 и $YBa_2Cu_3O_{6.5±δ}$) соединения. Лишь последнее из этих соединений является высокотемпературным сверхпроводником. Значительных областей твердых растворов (по соотношению катионов) в системе не обнаружено. Установлено, что значения критической температуры T_c для однофазного образца, трех двухфазных и трех трехфазных равновесных образцов мало отличаются друг от друга и колеблются от 89 до 95 К. Отмечена тенденция к увеличению значений T_c при переходе к многофазным образцам с меньшим содержанием оксида бария.

В настоящее время опубликовано большое число работ, посвященных изучению высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в системах, образованных оксидами иттрия (лантана, лантанидов), бария (стронция) и меди. В подавляющем большинстве работ, посвященных рассмотрению тех или иных конкретных вопросов, связанных с ВТСП, надежному установлению равновесного фазового состава образцов внимания практически не уделялось. Более того, исследуемые образцы в большинстве случаев, как следует из описания методик их получения, не были доведены до состояния равновесия как в смысле формирования кристаллических решеток отдельных фаз, так и в отношении степени насыщения этих кристаллических решеток кислородом. Именно с этим обстоятельством связаны, по-видимому, противоречивость и неоднозначность полученных во многих работах результатов, а также обнаруженные в ряде случаев невоспроизводимые эффекты.

Одной из систем, в которых обнаружены сверхпроводящие соединения с наиболее высокими воспроизводимыми значениями критической температуры T_c , является система Y—Ba—Cu—O [1]. Немногочисленные имеющиеся в литературе сведения о фазовых соотношениях в системе Y_2O_3 —BaO—CuO (см., например, [2–5]) носят в основном предположительный, а нередко противоречивый характер. В связи с этим целью настоящей работы явилось установление фазовых равновесий в этой системе в области, где обнаружено сверхпроводящее соединение $YBa_2Cu_3O_{6.5±δ}$ при 900 °С (т. е. в условиях, в которых обычно получают образцы ВТСП), а также изучение влияния фазового состава образцов на характер температурной зависимости сопротивления и величину критической температуры T_c сверхпроводящего перехода.

1. Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали Y_2O_3 (99.9 %), $BaCO_3$ (ч. д. а.) и CuO (ос. ч.), прокаленные предварительно на воздухе при $900^\circ C$ в течение 40—50 ч. Предварительное прокалывание особенно важно в случае CuO , так как имеющиеся в продаже реактивы этого оксида, как показал рентгенофазовый анализ, часто содержат значительные количества Cu_2O , что приводит к нарушению заданной стехиометрии образцов. Навески исходных веществ тщательно перемешивали и перетирали в агатовой ступке в виде суспензии в эфире, ацетоне или спирте, прессовали в таблетки диаметром 15, толщиной 3—5 мм под давлением ~ 2 т/см² и прокалывали в корундовых тиглях в комнатной атмосфере. Первое прокалывание проводили при $800^\circ C$ в течение 50 ч, после чего образцы перетирали, прессовали и прокалывание продолжали при $900^\circ C$, повторяя операцию перетирания через каждые 50—70 ч. После каждого прокалывания образцы закалывали в струе сжатого воздуха; скорость охлаждения при этом составляла 40—50 град/с в интервале 900 — $600^\circ C$ и 10—20 град/с в диапазоне от $600^\circ C$ до комнатной температуры. Образцы считали равновесными, если их фазовый состав удовлетворял правилу фаз Гиббса и не изменялся при дальнейшей термообработке в тех же условиях. Контроль фазового состава осуществляли рентгенографически с помощью камеры Гинье на CuK_α -излучении.

Температурные зависимости сопротивления измеряли на постоянном токе четырехточечным методом с помощью автоматизированной установки на основе мини-ЭВМ «NORD-10S» и микро-ЭВМ «Электроника НЦ-80». Контакты формировали холодным «вмазыванием» металлического индия в поверхность образца. Для пересчета измеренного сопротивления R в удельное сопротивление ρ необходимо учесть отношение сечения образца S к расстоянию между потенциальными контактами l , которое составляло 0.3—0.5 см для различных образцов. Температуру в диапазоне 4.2—300 К измеряли с помощью термопары Cu —($Cu+Fe$) с точностью 0.1 К. Термопару калибровали по паспортизованному германиевому термометру сопротивления. Для улучшения теплового контакта спай термопары при-

Таблица 1

Составы образцов в системе Y_2O_3 — BaO — CuO , прокаленных при $900^\circ C$ в комнатной атмосфере

№ образца	Состав исходных смесей, мол. %			Равновесный фазовый состав
	Y_2O_3	$BaCO_3$	CuO	
1	—	50	50	$BaCuO_2$
2	33.3	—	66.7	$Y_2Cu_2O_5$
3	33.3	33.3	33.3	Y_2BaCuO_5
4	9.1	36.4	54.5	$YBa_2Cu_3O_{6.5+\delta}$
5	—	33.3	66.7	$BaCuO_2, CuO$
6	—	40	60	$BaCuO_2, CuO$
7	14.3	—	85.7	$Y_2Cu_2O_5, CuO$
8	50	—	50	$Y_2Cu_2O_5, Y_2O_3$
9	20	40	40	$Y_2BaCuO_5, BaCuO_2$
10	50	25	25	Y_2O_3, Y_2BaCuO_5
11	33.3	16.7	50	$Y_2BaCuO_5, Y_2Cu_2O_5$
12	25	25	50	Y_2BaCuO_5, CuO
13	17.6	35.3	47.1	$Y_2BaCuO_5, YBa_2Cu_3O_{6.5+\delta}$
14	6.7	40	53.3	$BaCuO_2, YBa_2Cu_3O_{6.5+\delta}$
15	7.7	30.8	61.5	$YBa_2Cu_3O_{6.5+\delta}, CuO$
16	42.85	14.3	42.85	$Y_2O_3, Y_2BaCuO_5, Y_2Cu_2O_5$
17	28.6	14.3	57.1	$Y_2BaCuO_5, Y_2Cu_2O_5, CuO$
18	14.3	28.6	57.1	$YBa_2Cu_3O_{6.5+\delta}, Y_2BaCuO_5, CuO$
19	14.3	38.1	47.6	$YBa_2Cu_3O_{6.5+\delta}, Y_2BaCuO_5, BaCuO_2$
20	5.9	35.3	58.8	$YBa_2Cu_3O_{6.5+\delta}, BaCuO_2, CuO$

клеивали к центру образца вблизи потенциальных контактов. Характерная кривая зависимости $R(T)$ содержала 120—180 точек и снималась в течение 40—50 мин.

2. Результаты и их обсуждение

Валовый состав исходных смесей и равновесный фазовый состав прокаленных образцов приведены в табл. 1. Равновесие в образцах достиглось, как правило, через 150—200 ч прокаливания при 900 °С. Частичный изотермический разрез фазовой

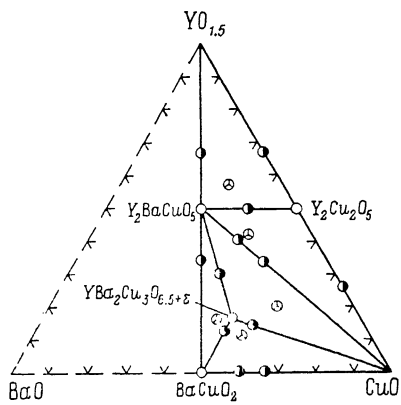


Рис. 1. Изотермический разрез фазовой диаграммы системы $YO_{1.5}-BaO-CuO$ при 900 °С и $P_{O_2} = 0.21$ атм.

диаграммы системы $YO_{1.5}-BaO-CuO (+\delta/2 O_2)$, построенный на основании данных рентгенофазового анализа равновесных образцов, представлен на рис. 1. Изученные составы обозначены на рисунке точками, отражающими также и число равновесных фаз в образце. С целью проверки правильности триангуляции были приготовлены два дополнительных образца из предварительно синтезированных и идентифицированных рентгенографически индивидуальных фаз: $(YBa_2Cu_3O_{6.5+\delta} + Y_2Cu_2O_5)$ и $(Y_2BaCuO_5 + CuO)$. Уже через 50 ч прокаливания при 900 °С в первом из этих образцов были обнаружены линии, относящиеся к Y_2BaCuO_5 и CuO , тогда как фазовый состав второго образца

не претерпел никаких изменений. Через 150 ч прокаливания (с двумя промежуточными перетираниями) фазовый состав обоих образцов стал практически одинаковым и соответствовал второму образцу, что однозначно свидетельствует в пользу триангуляции фазовой диаграммы (рис. 1). Дополнительное прокаливание всех образцов в токе кислорода при 900 °С в течение 15—20 ч не изменяет их фазового состава.

Рентгенограммы обнаруженных в системе индивидуальных соединений были проиндексированы в предположении кубической сингонии для $BaCuO_2$ и ромбической сингонии для $Y_2Cu_2O_5$, Y_2BaCuO_5 и $YBa_2Cu_3O_{6.5+\delta}$. Параметры элементарных ячеек (табл. 2) согласуются с имеющимися в литературе данными [6-9].

Необходимо отметить, что на рентгенограммах образцов, содержащих $YBa_2Cu_3O_{6.5+\delta}$, характер расщепления основных перовскитных линий, относящихся к этому соединению, был несколько различным. Однако эти различия связаны, по-видимому, не с разным фазовым составом того или иного образца (что свидетельствовало бы о наличии нестехиометрии у этого соединения в отношении катионной подрешетки), а с небольшими вариациями в режимах охлаждения образцов. Кроме того, на рентгенограммах некоторых образцов, содержащих $Y_2Cu_2O_5$, было обнаружено

Таблица 2

Параметры кристаллической решетки соединений в системе $Y_2O_3-CuO-BaCuO_2$

Соединение	Сингония	a, Å	b, Å	c, Å
$BaCuO_2$	Кубическая	18.30 (2)	—	—
$Y_2Cu_2O_5$	Ромбическая	10.88 (3)	3.493 (14)	12.43 (3)
Y_2BaCuO_5	»	7.134 (25)	12.18 (2)	5.660 (16)
$YBa_2Cu_3O_{6.5+\delta}$	»	3.826 (1)	3.886 (1)	11.692 (4)

несколько слабых неидентифицированных линий. Это может свидетельствовать о появлении следов новой фазы, устойчивой в условиях, отличающихся от заданных в настоящем исследовании ($T=900\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 0.21 \div 1.0$ атм).

Образцы, попадающие в треугольники $\text{Y}\text{O}_{1.5}-\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5-\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ и $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5-\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5-\text{CuO}$ на диаграмме рис. 1, являются изоляторами. Для них зависимости $R(T)$ не исследовались. Для всех образцов, содержащих сверхпроводящую фазу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$, зависимости $R(T)$ были

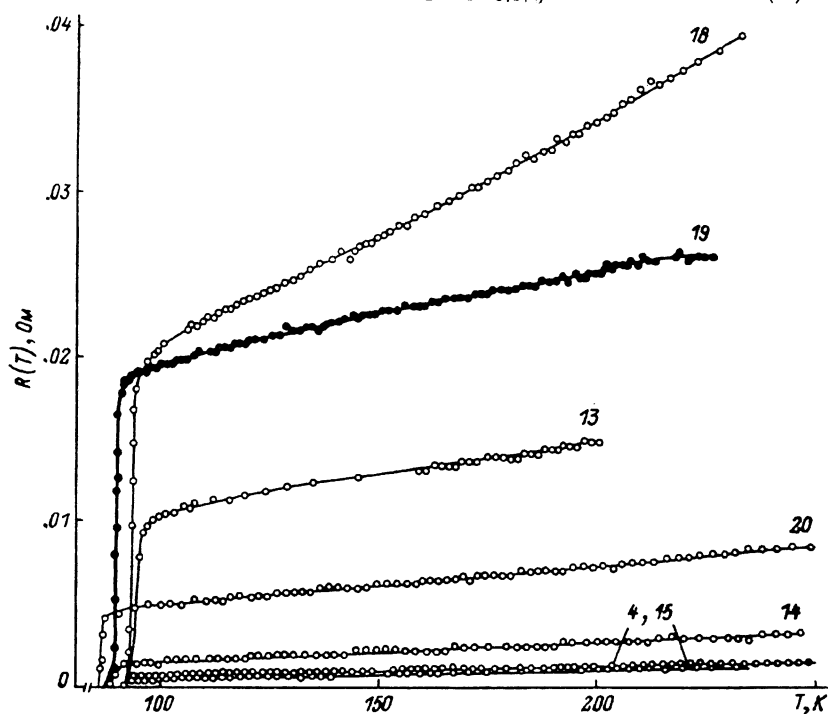


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления $R(T)$ изученных сверхпроводящих образцов в системе $\text{Y}\text{O}_{1.5}-\text{BaO}-\text{CuO}$.

Номера образцов соответствуют табл. 1. Для образца № 19 дан температурный ход $R(T)/5$.

измерены в диапазоне температур 4.2—300 К (рис. 2). Если предположить, что перемешивание проводящей и диэлектрической фаз в этих образцах осуществляется достаточно равномерно, то их электрические свойства можно описывать с помощью теории протекания [10]. Протекание по проводящей фазе наступает, когда ее доля в образце превышает величину 0.16 [10]. Во всех изученных образцах доля $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$ была заведомо

Таблица 3

Значения $R(250\text{ К})$, R_0 и T_c для образцов, содержащих $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$ и прокаленных в кислороде при $900\text{ }^\circ\text{C}$

№ образца	$R(250\text{ К})$, мОм	R_0 , мОм	$T_c(0.9 R_0)$, К	$T_c(0.1 R_0)$, К
4	1.5	0.5	93	92
13	14	10	95	93
14	3.8	1.6	90	86
15	1.8	0.7	93	92
18	42	20	94	92
19	130	95	91	89
20	9.2	4.8	89	85

Примечание. Номера образцов соответствуют табл. 1.

выше 0.16, поэтому фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$ шунтировала включения диэлектрических соединений BaCuO_2 , CuO и Y_2BaCuO_5 . Значения температуры сверхпроводящего перехода на уровне 10 и 90 % от остаточного сопротивления R_0 вместе с данными по R_0 и R (250 К) приведены в табл. 3. Из этой таблицы хорошо видно, как увеличивается сопротивление образца по мере уменьшения в нем доли сверхпроводящей фазы — минимальные значения R (250 К) и R_0 наблюдались у однофазного образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$. Температурный ход сопротивления при $T > T_c$ следует линейному закону (рис. 2). Отклонение от этого закона в сторону меньших значений у $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$ начинается с температур $T \approx 110$ К и может соответствовать сверхпроводящим флуктуациям.

Для всех исследованных образцов критическая температура T_c почти одинакова (табл. 2). Поскольку фазовый состав образцов является равновесным, этот факт позволяет с большой степенью вероятности заключить, что сверхпроводящая фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$ не обладает заметной нестехиометрией по соотношению катионов. В то же время можно отметить небольшое увеличение T_c при переходе от $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$ в сторону составов с меньшим содержанием бария (образцы № 13, 18 в табл. 1, 3). Тем не менее проведенные исследования не позволяют пока однозначно установить, обусловлены ли наблюдаемые колебания величин T_c различным фазовым составом образцов или же они связаны с разной насыщенностью сверхпроводящей фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$ кислородом вследствие небольших вариаций в условиях термообработки и режимах охлаждения образцов. Бесспорно, что проблема возможного увеличения T_c за счет подбора состава многофазных образцов заслуживает специального тщательного изучения.

Таким образом, в рамках настоящей работы установлены равновесные фазовые соотношения в системе Y—Ba—Cu—O при 900 °С и $P_{\text{O}_2} = 0.21 \div 1$ атм, а также изучено влияние фазового состава образцов на сверхпроводящие свойства.

Л и т е р а т у р а

- [1] Wu M. K., Ashburn J. R., Torng C. J. et al. Phys. Rev. Lett., 1987, vol. 58, p. 908—910.
- [2] Takayama-Muromachi E., Uchida Y., Matsui Y., Kato K. Jap. J. Appl. Phys., 1987, vol. 26, N 4, p. L476—L478.
- [3] Murakami M., Techima H., Morita M., Matsuda S. Jap. J. Appl. Phys., 1987, vol. 26, N 5, p. L785—L787.
- [4] Ono A., Tanaka T. Jap. J. Appl. Phys., 1987, vol. 26, N 5, p. L825—L827.
- [5] Takekava S., Iyi N. Jap. J. Appl. Phys., 1987, vol. 26, N 5, p. L851—L853.
- [6] Migeon H. N., Jeannot F., Zanne M. Rev. Chim. Miner., 1976, vol. 13, p. 440—445.
- [7] Kimizuka N., Takayama E., Hariuchi S. J. Sol. St. Chem., 1982, vol. 42, N 3, p. 322—324.
- [8] Nakamura T., Liang R. Jap. J. Appl. Phys., 1987, vol. 26, N 5, p. L678—L681.
- [9] Michel C., Raveau B. J. Sol. St. Chem., 1982, vol. 43, p. 73—80.
- [10] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 322 с.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
13 апреля 1988 г.