

УДК 536.4 : 548.33 : 548.73

ВЛИЯНИЕ НАГРЕВА И ДЕСОРБЦИИ НА ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ И ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ



С. К. Филатов, Т. В. Грачева, В. А. Демиденко,
В. В. Семин, Г. Т. Петровский

Методом терморентгенографии, термического анализа и масс-спектрологии впервые изучено поведение при нагревании (деформации) метастабильной тетрагональной модификации $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ на воздухе и в вакууме. Выдвинуто предположение, что изменение содержания кислорода в различных позициях структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ происходит в существенной мере путем перераспределения атомов кислорода между кристаллохимическими позициями.

Поскольку ромбическая модификация $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ является сверхпроводником до 95 К, а тетрагональная модификация этого соединения такими свойствами не обладает, сравнительное исследование этих фаз может способствовать пониманию природы сверхпроводимости.

Опыт показывает, что электрофизические свойства, в том числе и переход в сверхпроводящее состояние этого оксидного материала, определяются прежде всего дефицитом по кислороду. В связи с этим важным является осуществление контроля за изменением содержания кислорода в соединении, например по изменению размеров кристаллической решетки — деформации решетки.

В настоящей работе в продолжение осуществленных ранее исследований $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ на воздухе [1-3] и в вакууме [4] впервые выполнено терморентгеновское исследование деформаций метастабильной низкотемпературной тетрагональной модификации $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, происходящих при нагреве и связанных с ним изменением содержания кислорода в структуре. Наряду с этим проведены параллельные исследования процесса газовыделения из этих же образцов тетрагональной фазы методами масс-спектрометрии и совмещенного термического анализа.

Исходная тетрагональная метастабильная модификация получена из стабильной высокотемпературной тетрагональной фазы закалкой от 1173 К погружением в жидкий азот. Следует отметить, что стабильная высокотемпературная тетрагональная фаза была получена нагревом ромбической фазы, параметры элементарной ячейки которой приблизительно удовлетворяли соотношению $a \approx b \approx c/3$ ($a=3.854$, $b=3.875$, $c=11.655$ Å), т. е. на рентгенограмме рефлексy с индексами $(h00)$, $(0k0)$, $(00l)$, где $h=k=3l$, не разрешались.

Терморентгеновские исследования выполнены в среде воздуха в интервале 293—1173 К и в вакууме в интервале 293—973 К при средней скорости нагрева 50—100 К/ч в CoK_α - и CuK_α -излучениях при скоростях движения счетчика 2 град/мин и ленты 2400 мм/ч. Величины параметров и объема элементарной ячейки, измеренные при различных температурах и в разных средах, приведены в табл. 1, а коэффициенты полиномов, аппроксимирующих зависимость этих параметров от температуры, — в табл. 2.

Таблица 1

Значения параметров элементарной ячейки метастабильной тетрагональной, ромбической и высокотемпературной тетрагональной модификаций $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ при различных температурах на воздухе и в вакууме

Т, К	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
Метастабильная тетрагональная модификация (на воздухе)				
293	3.862 (1)		11.783 (2)	175.7 (1)
328	3.864 (1)		11.790 (2)	176.0 (1)
373	3.866 (1)		11.800 (3)	176.4 (1)
428	3.869 (1)		11.807 (3)	176.7 (1)
473	3.871 (1)		11.819 (3)	177.1 (1)
528	3.874 (1)		11.831 (3)	177.5 (1)
573	3.875 (1)		11.841 (3)	177.8 (1)
623	3.881 (1)		11.822 (4)	178.0 (2)
Ромбическая модификация (на воздухе)				
673	3.897 (3)	3.854 (1)	11.808 (5)	177.3 (2)
723	3.906 (4)	3.853 (1)	11.803 (8)	177.6 (4)
773	3.912 (4)	3.856 (1)	11.812 (8)	178.2 (3)
828	3.916 (1)	3.861 (1)	11.828 (4)	178.8 (2)
873	3.914 (1)	3.877 (1)	11.846 (4)	179.8 (2)
Высокотемпературная тетрагональная модификация (на воздухе)				
923	3.895 (1)		11.871 (3)	180.1 (1)
973	3.898 (1)		11.891 (2)	180.6 (1)
1023	3.899 (1)		11.916 (1)	181.1 (1)
1073	3.902 (1)		11.937 (2)	181.8 (1)
1123	3.903 (1)		11.955 (2)	182.1 (1)
1173	3.906 (1)		11.957 (2)	182.4 (1)
Метастабильная тетрагональная модификация (в вакууме)				
293	3.864 (1)		11.776 (1)	175.8 (1)
373	3.871 (1)		11.803 (3)	176.8 (1)
473	3.875 (1)		11.837 (2)	177.7 (1)
573	3.879 (1)		11.857 (2)	178.4 (1)
623	3.880 (1)		11.871 (3)	178.7 (1)
673	3.885 (1)		11.896 (3)	179.5 (1)
733	3.885 (1)		11.910 (3)	179.7 (1)
783	3.887 (1)		11.921 (3)	180.1 (1)
883	3.892 (1)		11.944 (2)	180.9 (1)
923	3.891 (1)		11.959 (4)	181.0 (1)

Таблица 2

Коэффициенты полиномов вида $A=A_0+A_1t+A_2t^2$, аппроксимирующих температурную зависимость параметров и объема элементарной ячейки тетрагональной модификации $YBa_2Cu_3O_{7-y}$

Тетрагональная модификация	Параметр	A_0	$A_1 \cdot 10^3$	$A_2 \cdot 10^6$	Т, К	Среда
Метастабильная	a, Å	3.861	0.051		293—608	Воздух
	c, Å	11.778	0.205			
	V, Å ³	175.6	7.1			
Высокотемпературная	a, Å	3.861	0.051		923—1173	То же
	c, Å	11.112	1.732	-0.878		
	V, Å ³	166.3	29.5	-12.9		
Метастабильная	a, Å	3.866	0.042		293—923	Вакуум
	c, Å	11.773	0.288			
	V, Å ³	175.9	8.2			

Результаты структурных исследований [5-8] показывают, что метастабильная тетрагональная фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ содержит ориентировочно 6.5 атомов кислорода в формульной единице. Поскольку кислородные позиции в Ba- и Cu- плоскостях заполнены практически полностью, то в соответствии с принятым допущением на Cu-цепочки приходится 0.5 атома кислорода, т. е. в среднем по 1/4 атома на каждую из эквивалентных позиций (1/2 0 0) и (0 1/2 0).

В комнатных условиях фаза с таким низким содержанием кислорода является нестабильной. При повышении температуры она стремится

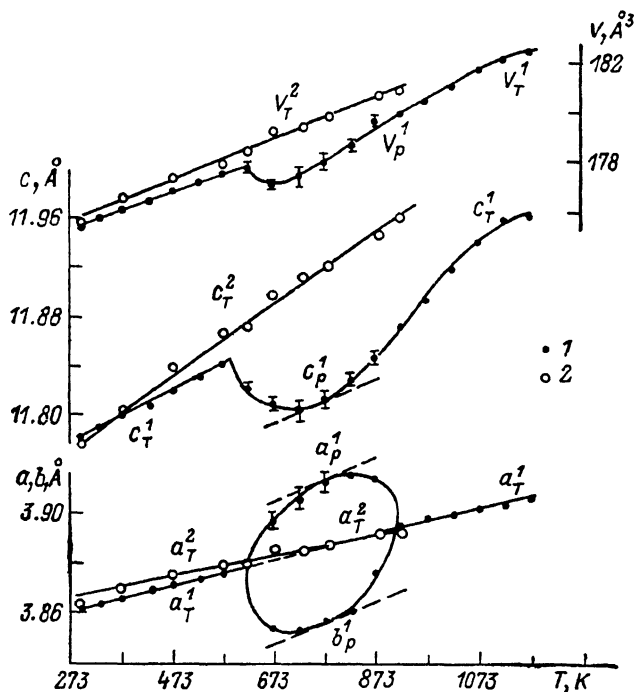


Рис. 1. Зависимость от температуры параметров a , b , c и объема V тетрагональной (т) и ромбической (р) модификаций $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ на воздухе (1) и в вакууме (2) для закаленного образца.

захватить дополнительный кислород. В среде воздуха такая возможность появляется, как только достигается необходимая подвижность ионов кислорода. Практически это реализуется при $T \approx 608 \text{ K}$ (рис. 1). До этой температуры кристаллическая решетка тетрагональной фазы испытывает только тепловое расширение. Оно более интенсивно вдоль главной оси ($\alpha_c = 17.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), чем в перпендикулярной плоскости ($\alpha_a = 13.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$); объем также возрастает ($\alpha_V = 43.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Значительная анизотропия деформации и относительно интенсивное тепловое расширение вдоль оси c отражают слоистый характер структуры и расположение слоев перпендикулярно c .

При 593 K для параметра c и при 623 K для параметра a проявляется излом в температурной зависимости, отражающий тетрагонально-ромбическое превращение: равенство $a=b$ нарушается, один из этих параметров (a) с ростом температуры интенсивно возрастает, другой (b) уменьшается, также уменьшаются параметр c и объем. В соответствии с особенностями кристаллического строения это может иметь следующее объяснение. Дополнительные атомы кислорода входят в позиции (1/2 0 0), расположенные на оси a , увеличивают параметр a и делают более интенсивными

термические деформации вдоль этой оси. В противоположность этому из позиций $(0 \ 1/2 \ 0)$, расположенных на оси b , часть атомов кислорода выходит, в результате чего величина параметра b уменьшается при нагревании, термическое расширение вдоль этой оси становится отрицательным.

Интенсивность рассмотренных выше температурных изменений параметров a и b ромбической фазы уменьшается при нагревании вещества до 773 К. При этой температуре начинается перестройка кристаллической структуры в направлении ромбическо-тетрагонального превращения. Перестройка, по-видимому, сопровождается обратной «миграцией» кислорода: выходом части атомов из позиции $(1/2 \ 0 \ 0)$ и вхождением их в $(0 \ 1/2 \ 0)$ вплоть до достижения равенства заселенности этих позиций при ≈ 918 К — температуре полиморфного превращения.

Отметим, что точки, отвечающие величине параметра a вновь образовавшейся стабильной тетрагональной модификации, ложатся на линию, аппроксимирующую зависимость этого параметра также и для низкотемпературной метастабильной тетрагональной фазы. Это может означать, что содержание кислорода в позициях $(1/2 \ 0 \ 0)$ тетрагональной структуры оказывается одинаковым как для метастабильной низкотемпературной, так и для стабильной высокотемпературной фазы. Уникальной оказывается возможность описать температурную зависимость параметров a и b ромбической ячейки полным, почти правильным эллипсом (рис. 1).

Уменьшение величины параметра c в интервале 523—773 К (рис. 1) свидетельствует в соответствии с результатами работ [1-3] об увеличении содержания кислорода, а интенсивное возрастание величины c в интервале 773—918 К — о выходе части атомов кислорода из структуры.

Можно заключить, что при нагревании в среде воздуха метастабильная низкотемпературная и стабильная высокотемпературная тетрагональные фазы $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ испытывают главным образом термические деформации, в то время как промежуточная по температуре ромбическая фаза (608—913 К) претерпевает преимущественно химические деформации, обусловленные изменением содержания кислорода в различных позициях и структуре в целом, а также перестройкой кристаллической структуры, связанной с двумя фазовыми превращениями.

Коэффициенты расширения, описывающие суммарное проявление термических и химических деформаций (рис. 2), выявляют практически изотропную деформацию ромбической фазы при 773 К. Это может означать, что при ≈ 773 К достигается равновесное содержание кислорода во всех позициях и вещество испытывает практически только термические деформации. Поскольку коэффициент теплового расширения представляет собой по сути первую производную от величины изменяющегося параметра по температуре, то условие $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_c$, выполняющееся при 773 К, геометрически означает параллельность друг другу касательных, проведенных на графиках $a=f(t)$, $b=f(t)$, $c=f(t)$ в точках, соответствующих этой температуре (рис. 1). Резкое изменение коэффициентов термического расширения при описанных структурных превращениях может являться

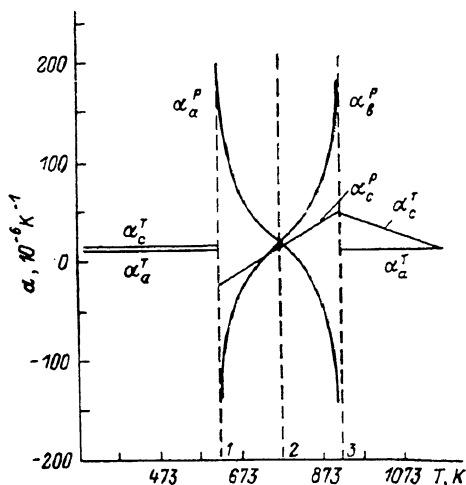


Рис. 2. Зависимость от температуры коэффициентов теплового расширения α по осям a , b , c тетрагональной (т) и ромбической (р) модификаций $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ для закаленного образца.

1 — 623, 2 — 773, 3 — 913 К.

причиной растрескивания материалов на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, наблюдаемого в процессе их окислительного отжига.

Величины приращения параметров a и b ромбической фазы, во-первых, приблизительно одинаковы, во-вторых, имеют противоположные знаки. Основной причиной этих приращений является изменение степени заселенности кислородных позиций. Это может быть вызвано двумя причинами: вхождением кислорода в структуру из внешней среды и перераспределением кислорода между различными типами позиций за счет ионного обмена. В последнем случае атом, вышедший из позиции $(0\ 1/2\ 0)$, входит в позицию $(1/2\ 0\ 0)$. Такое перераспределение при достаточном количестве кислорода в структуре может означать, что изменение заселенности позиций кислородом является в значительной степени автономным процессом, который происходит в кристаллической структуре и не зависит от среды, в которую структура помещена. А из этого следовало бы, что тетрагональная фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, помещенная в вакуум, испытывала бы такие же термические деформации, как и в среде воздуха. Для проверки этого положения выполнено терморентгеновское исследование этого же материала в вакууме.

Структурные исследования в вакууме

При нагревании в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. тетрагональная модификация $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ не испытывает фазовых превращений до температуры 958 ± 15 К, при которой она распадается.

Термические деформации в пределах погрешности измерения (рис. 1, 1; погрешности в пределах кружков) описываются прямыми линиями, коэффициенты теплового расширения равны (10^{-6} K^{-1}): $\alpha_a = 10.9$, $\alpha_c = 24.2$, $\alpha_v = 46.0$.

Обращает на себя внимание заниженное по сравнению с поведением в среде воздуха (рис. 1) расширение вдоль оси a и завышенное вдоль оси c , объемное расширение тетрагональной фазы в обеих средах сопоставимо.

Причина различий, по нашему мнению, заключается в следующем. В вакууме фактически во всем интервале температур исследования 293—923 К материал испытывает незначительные потери кислорода из позиций $(1/2\ 0\ 0)$. Это приводит к уменьшению параметра a , которое накладывается на тепловое расширение и частично компенсирует его. Уменьшение же содержания кислорода в этих позициях, как уже отмечалось, приводит к возрастанию параметра c , в результате чего тепловое расширение вдоль оси c усиливается по сравнению с расширением в среде воздуха. Из рис. 1 следует, что в интервале 293—593 К величина параметра c возросла в вакууме (точки 2) на $0.02\ \text{\AA}$ больше, чем в среде воздуха (точки 1), что может означать потерю 0.1 атома кислорода из формульной единицы.

По-видимому, низкое содержание кислорода в исходной структуре и дополнительная потеря кислорода (или групп ОН) приводят к тому, что в тетрагональной фазе содержится меньшее количество кислорода, чем это необходимо для превращения ее в ромбическую модификацию. Более того, этого содержания кислорода оказывается недостаточно и для существования тетрагональной фазы в области ее стабильности ($> 898\ \text{K}$), в результате чего соединение разрушается.

В этой ситуации нет достаточных оснований считать полученный результат отрицательным по отношению к осуществлению в структуре «автономного» перераспределения атомов кислорода между позициями различного типа, сопровождающему тетрагонально-ромбическое превращение. При нагревании в вакууме такое превращение не было достигнуто вследствие недостаточного содержания кислорода в структуре и откачки части кислорода из кристаллической структуры в среду. Для того чтобы действительно проверить модель «автономности», требуется

предотвратить не только поступление кислорода в метастабильную тетрагональную фазу $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ извне при нагревании, но и выход его из структуры в среду.

Масс-спектрометрические исследования

Для проверки предположения о выделении кислорода из тетрагональной фазы в вакуум были проведены параллельные исследования данного образца методами масс-спектрометрии и термодесорбции. Исследования проводились на экспериментальной установке, изготовленной на базе масс-спектрометра МХ-1303. Масс-спектры газовой фазы над поверхностью образца были измерены в интервале температур 300—873 К. Нагрев образца проводился по линейному закону со скоростью 0.1 К/с. Начиная с 300 К температура образца стабилизировалась через 50 К и при заданной температуре проводилось измерение масс-спектров (рис. 3). Во всем интервале значений температур 300—873 К из образца в вакууме в значительном количестве выделяется только вода и CO_2 , выделения кислорода практически не происходит. Скорость выделения воды максимальна при 523 К. Кроме того, спектр состоит из трех плохо разрешенных пиков. До температуры порядка 573 К выделяется координационно связанная вода. При температуре выше этого значения выделение H_2O связано с процессом дегидроксирования образца, т. е. с выходом из него группы OH .

Скорость выделения CO_2 незначительна вплоть до 573 К. Затем она нарастает до максимального значения при температуре 673 К. Резкое увеличение скорости выделения CO_2 наблюдается также в области высоких температур 823—873 К.

Как указывалось выше, по данным рентгенографии, выделение незначительного количества кислорода происходит в интервале температур 300—873 К. Масс-спектрометрические исследования показали, что в этом интервале температур кислород из образца в чистом виде не выделяется. Для объяснения этого расхождения можно предположить, что в области низких температур до 673 К незначительное количество кислорода может выделяться из образца в виде OH -групп. При высоких температурах выделяющийся кислород может расходоваться на окисление углеродсодержащих примесей, находящихся на поверхности образца.

Совмещенный термический анализ

При нагревании в среде воздуха на дериватографе «Q 1500-Д» МОМ регистрируется широкий (293—1173 К) эндотермический эффект с максимумом при 773 К.

В интервале температур 293—573 К наблюдается потеря массы тетрагональной фазы на 0.3—0.4 %. Поскольку это происходит при низких температурах, то можно полагать, что выделяется поверхностная вода, а также группы OH .

Нагревание в интервале 573—1003 К сопровождается незначительным ростом массы на 0.2—0.3 %, что может соответствовать увеличению содержания кислорода на величину $\Delta y = 0.10 \div 0.15$.

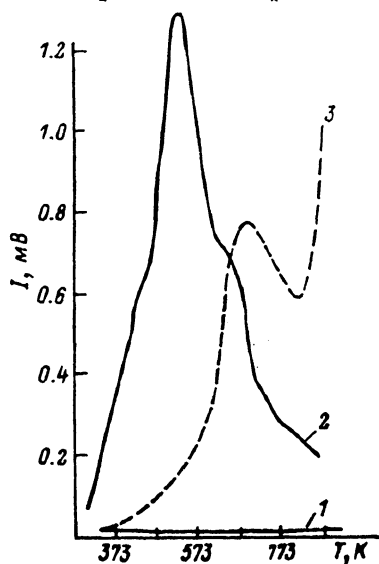


Рис. 3. Спектры термодесорбции: O_2 (1), H_2O (2), CO_2 (3).

Выше 1173 К происходит значительное выделение газов из исследуемого образца.

Таким образом, в процессе тетрагонально-ромбической (608—773 К) и ромбическо-тетрагональной (773—918 К) перестройки кристаллической структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ лишь незначительное количество кислорода захватывается исследуемым материалом. Это можно рассматривать как аргумент в пользу того, что процесс перераспределения кислорода по позициям ромбической структуры является в существенной мере автономным.

Полученные в работе данные несут информацию о структурных превращениях и тепловом расширении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, необходимую для создания на основе этого соединения стабильных высокотемпературных сверхпроводящих материалов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Nelson D. I., Whittingham M. S., George T. F. // Amer. Chem. Soc. Washington. 1987. P. 28—32.
- [2] Сухаревский В. Я., Шаталова Г. Е., Хохлова Е. И., Михеенко П. Н., Ксенофонов В. Г., Жихарев И. В., Вилькова И. В., Цыбульский Е. О. // Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости. Свердловск, 1987. Ч. 1. С. 97—98.
- [3] Бубнова Р. С., Филатов С. К., Фотиев А. А., Фотиев В. А. // Термический анализ и фазовые равновесия. Пермь: Изд-во ПГУ, 1988. С. 51—56.
- [4] Eatough M. O., Ginley D. S., Morosin B. et al. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 5. P. 367—368.
- [5] Топников В. А., Симонов В. И., Мурадян А. А. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. № 11. С. 58—62.
- [6] Nakai I., Sueno S., Okamura F. P., Ono A. // Jpn. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. Pt 2. N 5. P. L788—L790.
- [7] Katano S., Funahashi S., Hatano T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. Pt 2. N 5. P. L854—L856.
- [8] Kajitani T., Oh-isiki K., Kikuchi M., Syono Y., Hirabayashi M. // Jpn. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. Pt 2. N 7. P. L1144—L1147.

Ленинградский государственный университет
Ленинград

Поступило в Редакцию
12 сентября 1988 г.