

05.4

ЭФФЕКТ ПОТЕРИ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ  
В ОРТОРОМБИЧЕСКОЙ ФАЗЕ  $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ А.Г. М е р ж а н о в, Ю.Н. Б а р и н о в,  
И.П. Б о р о в и н с к а я, Ю.Г. М о р о з о в,  
М.Д. Н е р с е с я н

Известно, что в системе  $Y-Ba-Cu-O$  существуют два типа фаз соединения  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  - тетрагональная и орторомбическая [1]. Сверхпроводящими свойствами обладает только вторая, поэтому при проведении синтетических исследований стараются добиться максимального содержания орторомбической фазы в конечных продуктах.

В данной заметке приводятся результаты исследований по термообработке орторомбической фазы  $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ , приведшей к полной потере ею сверхпроводящих свойств при сохранении исходной фазовой структуры.

Термообработка проводилась в вакууме масс-спектрометра ( $10^{-5}$  Па) при температурах 480–550 К и разных временах выдержки (до получаса). Объектом исследования был выбран порошкообразный продукт, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [2]. При этом суммарное время синтеза, включая остывание продукта до комнатной температуры, менее получаса. Полученный продукт имел состав  $YBa_2Cu_3O_{6.9}$  и орторомбическую кристаллическую структуру с параметрами решетки  $a = 0,382$  нм,  $b = 0,388$  нм,  $c = 1,164$  нм; ширина линий (020+006+200) = 0,038 нм.

Кривые перехода в сверхпроводящее состояние по появлению диамагнетизма для исходного образца приведены на рис. 1 (кривая а).

© Издательство „Наука“, „Письма в Журнал технической физики“, 1989.

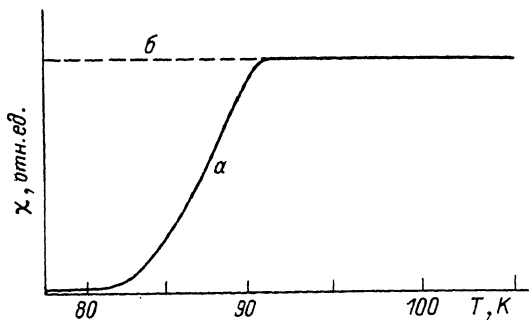


Рис. 1. Кривые перехода в сверхпроводящее состояние СВС-керамики: а - исходный образец, б - термообработанный.

В экспериментах масс-спектрометрически измерялось количество выделенного кислорода, и содержание кислорода в термообработанном (и исходном) образце - методом йодометрии.

Замечательным результатом экспериментов является обнаружение полной потери сверхпроводящих диамагнитных свойств (кривая б на рис. 1) при практически строгом сохранении структурных параметров орторомбической фазы. Потеря сверхпроводящих свойств наблюдается при уменьшении содержания кислорода в орторомбической фазе всего примерно на 0,05 атомных единиц (сверхпроводимость термообработанного порошка не обнаруживалась вплоть до температуры жидкого гелия). На рис. 2 приведена дифрактограмма несверхпроводящей орторомбической фазы состава  $YBa_2Cu_3O_{6.85}$  после термообработки. Параметры ее решетки:  $a = 0.382$  нм;  $b = 0.388$  нм;  $c = 1.164$  нм; ширина линий (020+006+200) = 0,064 нм, практически не отличаются от исходных.

Принципиальным в трактовке полученных результатов является то, что диапазон потери сверхпроводящих свойств в наших экспериментах существенно меньше известного (общепринятого) диапазона существования сверхпроводящей орторомбической фазы  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  ( $0 < x < 0.5$ ) [3]. Это означает, что сверхпроводящие свойства заданной фазы неоднозначно определяются величиной  $x$ . Важнейшее значение должны иметь неидентифицированные структурные эффекты, связанные с различием в позиционировании атомов кислорода.

В соответствии с результатами работы [4], в которой впервые было обнаружено наличие в фазе  $YBa_2Cu_3O_{6.9}$  слабосвязанного кислорода, можно предположить, что в механизме сверхпроводимости играют роль атомы кислорода, адсорбированные на активных поверхностных центрах, макродефектах кристаллической решетки (границах двойников), в структурных полостях и пр., вследствие чего возможно появление сверхструктурных образований. Во всех перечисленных случаях связи атомов кислорода с матрицей кристал-

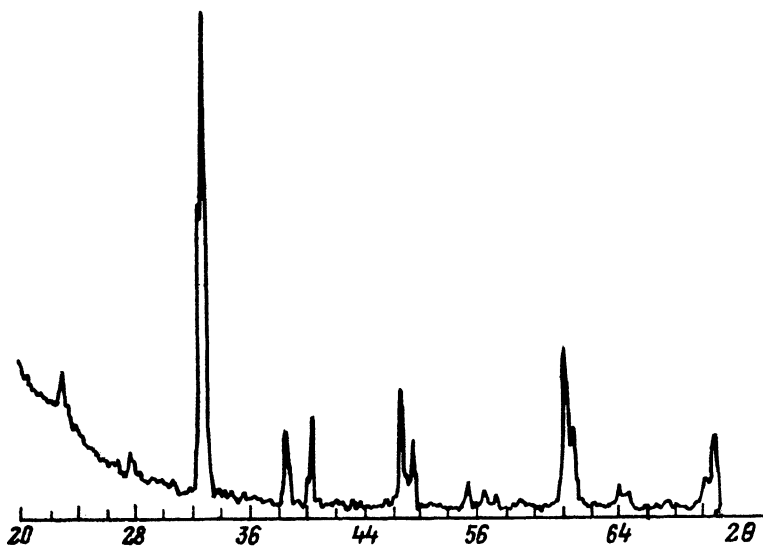


Рис. 2. Дифрактограмма несверхпроводящей орторомбической фазы керамики  $YBa_2Cu_3O_{6.95}$ .

лической решетки являются слабыми, что приводит к повышению активности кислорода в сверхпроводящей керамике. Вполне вероятно, что примененная в данной работе мягкая вакуумная термообработка, не разрушающая кристаллическую решетку орторомбической фазы, удаляет лишь активный кислород.

Характерно, что обнаруженный эффект исчезновения сверхпроводящих свойств обратим – после окислительной обработки несверхпроводящей орторомбической фазы (при тех же температурах) вновь появляется сверхпроводящий переход, совпадающий с исходным (кривая а на рис. 1).

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] В е н о М.А., S o d e r h o l m L., С а р о н е D.W. // Appl. Phys. Lett., 1987. V. 51. N 1. P. 57–60.
- [2] М е р ж а н о в А.Г., Б о р о в и н с к а я И.П. // ДАН СССР. 1972. Т. 204. С.366–368.
- [3] Т о к у м о т о М., I h a r a H., M a t s u b a r a T. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 9. P. 1565–1568.

[4] Мержанов А.Г., Макаров А.В., Романов Г.В., Верхотуров Е.Н., Боровинская И.П., Нерсисян М.Д., Пересада А.Г., Баринов Ю.Н., Морозов Ю.Г. Термостимулированная десорбция кислорода в сверхпроводящей керамике  $Y-Ba-Cu-O$ . Препринт, Черногловка, 1988.

Институт структурной  
макрокинетики АН СССР

Поступило в Редакцию  
17 сентября 1988 г.  
В окончательной редакции  
4 апреля 1989 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 11

11 июня 1989 г.

05.4

### ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА В СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКЕ $Y-Ba-Cu-O$

А.Г. Мержанов, А.В. Макаров,  
Г.В. Романов, Е.Н. Верхотуров,  
В.И. Горшков, И.П. Боровинская,  
М.Д. Нерсисян, А.Г. Пересада,  
Ю.Н. Баринов, Ю.Г. Морозов

Известно, что в керамических сверхпроводниках связи кислорода с кристаллической матрицей непрочны, и при повышенных температурах может иметь место необратимое „кислородное обеднение“ керамики, что сказывается на ее сверхпроводящих свойствах [1]. Поэтому исследование термостимулированной десорбции (ТСД) кислорода в оксидных сверхпроводниках вызывает большой интерес. В работе [2] измерялось парциальное давление кислорода при различных температурах в замкнутом объеме, содержащем сверхпроводник состава  $YBa_2Cu_3O_7$  (начальное давление  $10^{-5}$  Па). Температурная зависимость парциального давления содержала один широкий максимум, расположенный в районе 900 К.

В данной работе применена более тонкая методика изучения ТСД, позволившая измерять скорость выделения кислорода.

Для этих целей использовался высокотемпературный масс-спектрометр МИ-1201. Порошок высокотемпературного сверхпроводника (ВТСП) в количестве нескольких десятков мг помещался в никелевую эффузионную ячейку, которая вакуумировалась до остаточного давления  $10^{-5}$  Па в течение 12 часов при комнатной температуре. Эксперимент по ТСД проводился при ускоряющем напряжении 2.5 кВ, ионизирующем напряжении до 60 В и токе эмиссии до 0.3 мА. Температура ячейки измерялась платино-родиевой термопарой (10% Rh), порошок ВТСП нагревался со скоростью