

05.4

## Проводящие свойства и структура нестехиометрической ромбической фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , полученной путем низкотемпературного вакуумного отжига

© И. Хидиров, В.Т. Эм, Н.Н. Мухтарова, А.С. Рахимов

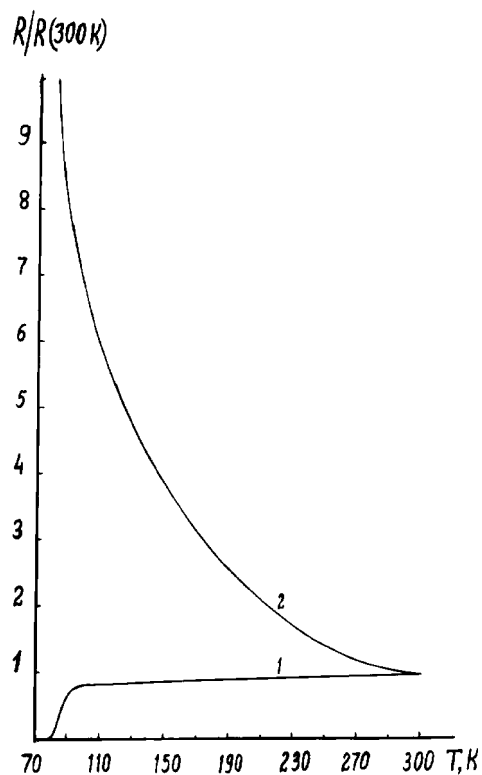
Институт ядерной физики АН Республики Узбекистан, Ташкент

Поступило в Редакцию 6 марта 1997 г.

Методами нейтроно- и рентгенографии установлено, что в ромбической  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -фазе ( $x \approx 0.02$ ) после термообработки при температурах 430–550 К в непрерывном откачиваемом высоком вакууме происходит частичная эмиссия кислорода из позиций 0(1) (с координатами 0; 0; 0.1578) и 0(4) (с координатами 0; 1/2; 0) без изменения симметрии и параметров элементарной ячейки. При этом температурная зависимость электросопротивления в интервале температур 77–300 К проявляет полупроводниковый характер.

Соединение  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  имеет низкое значение энтальпии реакции окисления, что свидетельствует о слабой связи части кислорода в кристаллической решетке [1]. Это позволяет предположить, что кислород можно извлекать из решетки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  без изменения ромбической симметрии не только химическим путем в среде  $\text{H}_2$  при низких температурах, как это сделано в [2], но также путем непрерывной откачки в высоком вакууме при сравнительно низких температурах (430–550 К). В данной работе приведены результаты исследования проводящих свойств и структуры высокотемпературной сверхпроводящей керамики после такой термообработки.

Для исследования брали поликристаллические образцы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$ , приготовленные методом керамической технологии. Температуру перехода  $T_c$  определяли по температурной зависимости отношения  $R(T)/R(300 \text{ К})$ ; сопротивление измеряли четырехконтактным методом. Рентгенографические измерения проводили на порошковых образцах на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (Cu  $K_\alpha$ -излучение), а нейтронографические — на нейтронном



**Рис. 1.** Зависимость  $R(T)/R(300\text{ K})$ : 1 — исходной керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ; 2 — после отжига в вакууме при 520 K в течение 24 h.

дифрактометре DN-500, установленном на тепловом канале реактора ИЯФ АН РУз ( $\lambda = 1.085 \text{ \AA}$ ).

Исходный образец имел ромбическую элементарную ячейку с параметрами:  $a = 3.837(2)$ ;  $b = 3.886(5)$ ;  $c = 11.673(5) \text{ \AA}$ ; температура перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c = 87 \text{ K}$  (рис. 1). После определения температурной зависимости  $R(T)$  образец загружали в вакуумную печь и отжигали при температуре 520 K в течение 24 h. При этом в объеме печи с помощью непрерывной откачки поддерживали вакуум не хуже  $2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ .

После проведенного отжига образец сохраняет ромбическую структуру без заметных изменений параметров решетки. Однако температурная зависимость сопротивления в интервале 77–300 К приобретает полупроводниковый характер (рис. 1) [3]. Измерение магнитной восприимчивости показало, что потеря сверхпроводящих свойств произошла во всем объеме образца, а не только в поверхностном слое. Аналогичные результаты получены после отжига в вакууме при температурах 430, 470, 530 и 550 К в течение 24 ч. Следует отметить, что эффект потери сверхпроводимости после вакуумного отжига при температурах 480–550 К с выдержкой до получаса ранее наблюдался по температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  в [4].

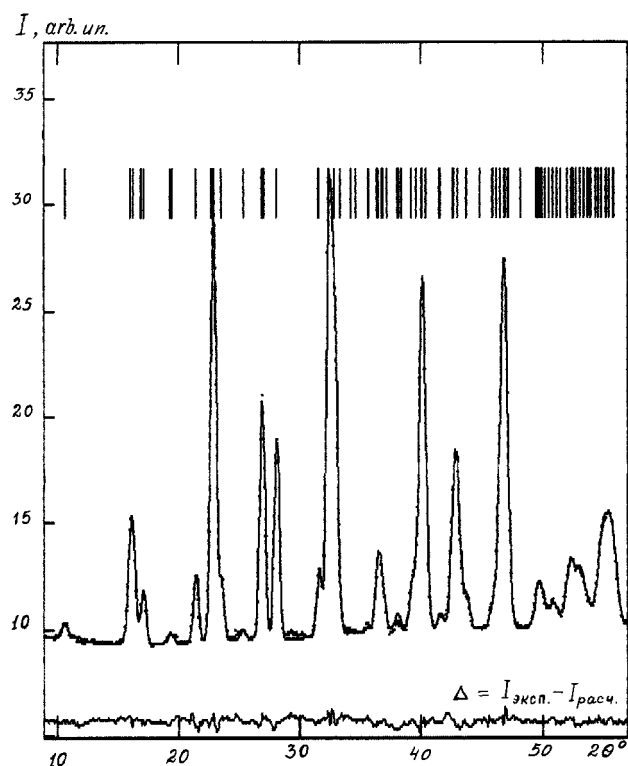
Для определения характера размещения кислорода в позициях 0(1)–0(5) элементарной ячейки отожженных образцов использован нейтронструктурный анализ, так как этот метод может дать более точный результат определения концентрации кислорода в решетке, чем химический анализ [5,6]. Попытка определения содержания кислорода из соотношения интенсивностей некоторых рефлексов, как это предложено в [5,6], в данном случае не увенчалась успехом, так как результаты анализа зависели от выбора рефлекса. Такая неоднозначность объясняется тем, что способы, предложенные в [5,6], верны только в

Структурные характеристики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.77}$ , полученного путем низкотемпературного вакуумного отжига

Атом	$x$	$y$	$z$	$\Delta z$	$B, \text{\AA}^2$	$\Delta B, \text{\AA}^2$	$n^*$	$\Delta n$
Y	1/2	1/2	1/2	0.0000	1.01	0.22	1.00	0.00
Ba	1/2	1/2	0.1864	0.0006	0.61	0.18	2.00	0.00
Cu1	0	0	0	0.0000	0.91	0.21	1.00	0.00
Cu2	0	0	0.3560	0.0005	0.73	0.12	2.00	0.00
01	0	0	0.1574	0.0008	0.53	0.12	1.87	0.04
02	1/2	0	0.3737	0.0008	0.60	0.12	2.04	0.04
03	0	1/2	0.3825	0.0010	0.68	0.12	2.06	0.05
04	0	1/2	0	0.0000	1.72	0.50	0.80	0.03
05	1/2	0	0	0.0000	0.00	0.00	0.00	0.00

$$R_p = 1.80\%, R_{wp} = 2.25\%, R_{Br} = 4.84\%, R_f = 3.67\%$$

\*  $n$  — количество атомов в позициях,  $B$  — тепловой фактор.



**Рис. 2.** Нейтронограммы образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ , полученного путем вакуумного отжига при  $T = 520 \text{ K}$ : точки — экспериментально наблюдаемая; сплошная линия — расчетная;  $\Delta$  — разностная (наблюдаемая минус расчетная).

случае, если заполнены все кислородные позиции, кроме  $0(4)$  и  $0(5)$ . Поэтому в данной работе концентрацию кислорода определяли методом Ритвелда [7] путем минимизации факторов недовольности определения структуры при произвольно заданных изменениях концентрации кислорода во всех позициях. Наименьшие значения факторов недовольности получены в предположении, что после отжига содержание кислорода уменьшается до значения  $x = 0.33 \div 0.23$ , что соответствует составу  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67-6.77}$  (рис. 2, см. таблицу). При этом происходит

не переход кислорода из позиций  $0(4)$  (с координатами  $0; 1/2; 0$ ) в позиции  $0(5)$  ( $1/2; 0; 0$ ), как это наблюдается при относительно высоких температурах в кислородной среде [8], а уменьшение количества кислорода в позициях  $0(1)$  (с координатами  $0; 0; 0.1578$ ) и  $0(4)$  при полном отсутствии его в позициях  $0(5)$ . Этот результат, по-видимому, можно объяснить пониженной энергией связи атомов  $0(1)$  и  $0(4)$ , о чем свидетельствуют высокие значения тепловых факторов, определенные для монокристаллов в [9]. Следует отметить, что существенное снижение заполнения позиций  $0(1)$  ранее наблюдали в тетрагональной фазе после закалки от 1027 К [8], но при этом из-за высокой температуры происходит также разупорядочение атомов кислорода по позициям  $0(4)$  и  $0(5)$ .

Таким образом, при низкотемпературном вакуумном отжиге из решетки  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  удаляется часть атомов кислорода, но из-за относительно низкой температуры отжига заторможены кинетические процессы перестройки структуры и ромбическая фаза с близкими к первоначальным значениями параметров решетки "замораживается". Это согласуется с данными работы [2], согласно которым перестройка структуры ромбической фазы заторможена до температуры 600 К.

Можно предположить, что наблюдаемое нами изменение характера проводимости после вакуумного отжига обусловлено дефектностью позиций кислорода  $0(1)$ , так как именно характером заполнения этих позиций различаются ромбические фазы, близкие по составу, но полученные различными способами: путем низкотемпературного отжига в вакууме; при высокой температуре в среде кислорода [10]; при низких температурах в среде водорода [2]. Следовательно, в электронно-транспортных свойствах сверхпроводящей керамики степень заполнения кислородом позиции  $0(1)$ , так же как и  $0(4)$ , имеет важное значение.

Таким образом, на примере соединения  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  показано, что путем отжига в непрерывно откачиваемом высоком вакууме при температурах 430–550 К можно извлекать кислород из решетки сверхпроводящей керамики без изменения симметрии и параметров решетки, но получаемое соединение  $YBa_2Cu_3O_{6.67-6.77}$  проявляет полупроводниковый характер температурной зависимости электросопротивления в интервале температур 77–300 К.

Данная работа финансировалась Фондом поддержки фундаментальных исследований АН РУз.

**Список литературы**

- [1] *Gallagher P.K.s* // Adv. Ceram. Mater. 1987. V. 2. N 3B. p. 632–639.
- [2] *Байков Ю.М., Филатов С.К., Семин В.В.* и др. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 3. С. 76–79.
- [3] *Хидиров И., Рахимов А.С., Эм В.Т.* // Препринт ИЯФ РУз. 1991. № 3–9–527. 7 с.
- [4] *Мержанов А.Г., Баринов Ю.Н., Боровинская И.П.* и др. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 11. С. 1–4.
- [5] *Архинов В.Е., Найш В.Е.* // СФХТ. 1989. Т. 2. № 4. С. 71–80.
- [6] *Латергаус И.С., Эм В.Т., Ташметов М.Ю.* и др. Препринт ИЯФ АН РУз. 1989. № Р–3–383. 16 с.
- [7] *Rietveld H.M.* // J. Appl. Crust. 1969. V. 2. P. 65–71.
- [8] *Соменков В.А., Глазков В.П., Иванов А.С.* и др. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. В. 9. С. 359–362.
- [9] *Молчанов В.Н., Мурадян Л.А., Симонов В.И.* // Письма в ЖЭТФ. Т. 49. В. 4. С. 222–226.
- [10] *Грайбой И.Э., Путляев В.И.* // Журнал ВХО им. Менделеева. 1989. Т. 34. № 4. С. 473–480.