

05.3;05.4

## Деградация структуры и проводящие свойства перовскитовой фазы иттриевой керамики

© М.У. Каланов, Э.М. Ибрагимова

Институт ядерной физики АН Республики Узбекистан, Ташкент

Поступило в Редакцию 19 сентября 2001 г.

Показано, что перовскитовая фаза иттриевой керамики состава  $[(Y,Va)CuO_{3-\Delta/3}]_3$  в нормальных условиях является метастабильной и во времени деградирует. Результатом деградации является орторомбическая фаза  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с переходом в сверхпроводящее состояние при  $T_c = 91$  К. При этом тип проводимости меняется от смешанного металл-полупроводникового характера ( $\rho(T) = \text{const}$ ) к металлическому в интервале температур 100–300 К.

В работах [1,2] было показано существование кубической высокосимметричной фазы иттриевой керамики в форме перовскита  $[(Y,Va)CuO_{3-\Delta/3}]_3$ , описываемой пространственной группой  $Rm\bar{3}m$ . Элементарная ячейка этой фазы является простой кубической, которая характеризуется статистическим расположением атомов бария и иттрия в катионной и нестехиометрией кислорода в анионной подрешетках. Наличие кислородной нестехиометрии в  $[(Y,Va)CuO_{3-\Delta/3}]_3$  и вообще способность материалов со структурой перовскита обратимо поглощать и выделять кислород предполагает неустойчивость перовскитовой фазы иттриевой керамики в нормальных условиях. Поэтому не исключена возможность деградации этой фазы с переходом в более устойчивую форму. В данной работе приводятся результаты эксперимента по деградации структуры и проводящих свойств  $[(Y,Va)CuO_{3-\Delta/3}]_3$  при пассивном долговременном хранении в нормальных атмосферных условиях.

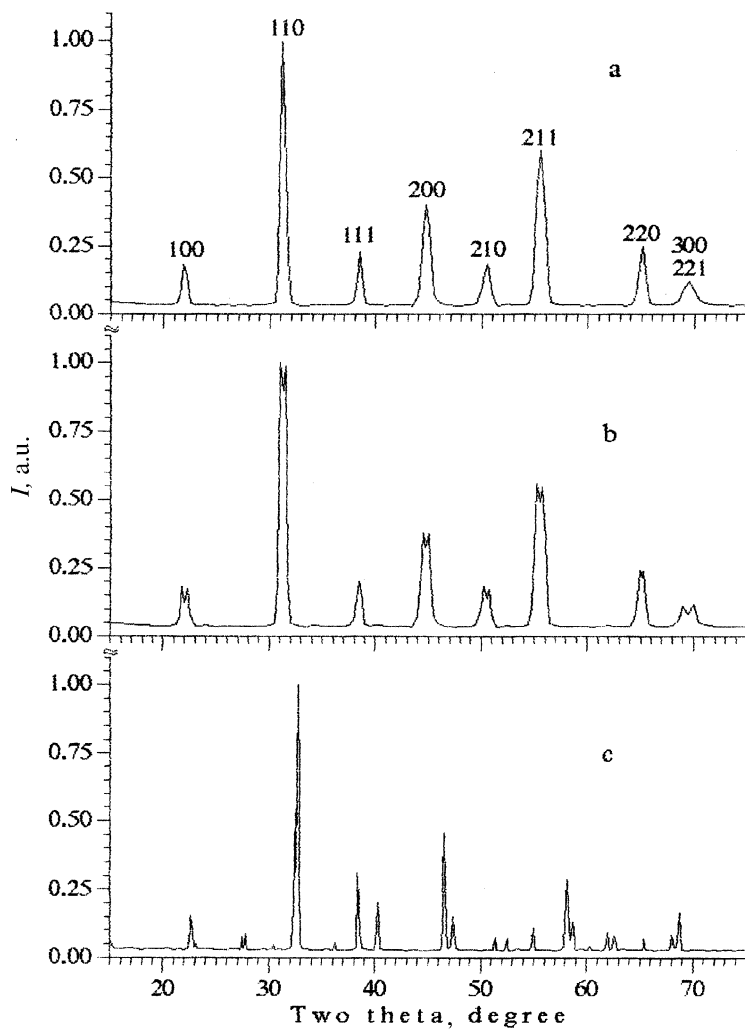
Объектом исследования были таблетки керамики  $[(Y,Va)CuO_{2.85/3}]_3$  диаметром 10 мм и толщиной 0.6 мм с нестехиометричностью по кислороду  $\Delta = 0.15$  и параметром решетки  $a_c = 0.4051$  нм, спеченные по методу [1,2]. Структурные измерения проводились на установке ДРОН-УМ1 с  $CuK\alpha$ -излучением ( $\lambda = 0.1542$  нм). Температурная зависимость удельного сопротивления снималась четырехзондовым ме-

тодом в интервале температур 77–300 К. Для изучения стабильности в нормальных условиях образцы были подвержены долговременной пассивной выдержке (более 4 месяцев) на воздухе при комнатной температуре и влажности 50%.

На рисунке показана кинетика деградации структуры перовскитовой фазы иттриевой керамики. Дифракционная картина свежееспекенного образца полностью описывалась в пространственной группе  $Rm\bar{3}m$  с параметром решетки  $a_c = 0.4051 \text{ nm}$  (см. рисунок, *a*). После одного месяца выдержки свежееспекенного образца на дифракционном спектре наблюдалось расщепление основных структурных линий этой фазы, в частности (100), (200), (210), (211) и (310), за исключением дифракционных отражений типа {HNN}, например, (111), (222) (см. рисунок, *b*). Расщепление селективных рефлексов (110) и (220) оказалось несколько слабее по сравнению с расщеплением других структурных линий. Через 2.5 месяца деградация структуры исходной фазы прекратилась и дифракционная картина конечного продукта уже соответствовала орторомбической фазе  $YBa_2Cu_3O_{6.95}$  ( $\delta = 0.05$ ), которая является сверхпроводящей (см. рисунок, *c*).

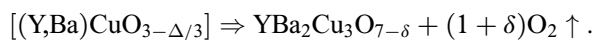
Проводимость свежееспекенного образца имела смешанный металл-полупроводниковый характер ( $\rho(T) \approx \text{const}$ ) с измеренными значениями  $\rho(100) = 8.53 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  и  $\rho(300) = 8.71 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ . Продукт с составом  $YBa_2Cu_3O_{6.95}$  переходил в сверхпроводящее состояние при температуре  $T_c = 91 \text{ K}$  и имел проводимость металлического характера в интервале температур 91–300 К. Контрольная выдержка этого сверхпроводящего образца дополнительно еще месяц показала его структурную устойчивость в нормальных условиях (1 атмосфера с  $\sim 50\%$  влажности при 300 К).

Изменение симметрии исходной кубической фазы иттриевой керамики в результате долговременного структурного преобразования можно объяснить потерей кислорода и поведением центрального атома ячейки в позиции (1/2, 1/2, 1/2). Как известно, в перовскитовой структуре существуют бесконечные линейные цепочки  $-M-O-M-O-$  (M — металл, O — кислород) вдоль каждой из осей элементарной ячейки. Пересечение этих цепочек в позициях катиона приводит к возникновению его октаэдрической координации [3]. Позиции катионов бария или иттрия координированы 12 анионными узлами, расположенными на расстояниях  $2^{1/2}x a_c$ . Поскольку ионный объем  $Y^{3+}$  ( $V_Y = 4.5 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ ) меньше, чем  $Ba^{2+}$  ( $V_{Ba} = (12 \div 17) \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ ) (ковалентные радиусы



Кинетика деградации структуры перовскитовой фазы  $[(Y,Ba)CuO_{3-\Delta/3}]_3$  при 300 К: *a* — свежеспеченный образец; *b, c* — этот же образец через 1 и 3.5 месяца соответственно.

иттрия и бария 0.102 nm и 0.142 ÷ 0.160 nm соответственно [4]) следует ожидать, что анионы кислорода, окружающие катион иттрия, смещены по направлению к центру полиэдра. В результате этого кубическая субъчейка вокруг позиции (1/2, 1/2, 1/2) иттрия оказывается сжатой по *c*-оси, а вокруг позиции бария расширена. Такая деформация, видимо, делает нахождение атомов кислорода в позициях (0, 0, 1/2) энергетически выгодным в бариевых и невыгодным в иттриевых субъчейках. Тепловая флуктуация вынуждает атомы кислорода покидать позиции (0,0,1/2) иттриевой субъчейки. В результате иттриевая субъчейка еще больше сжимается в направлении *c*-оси, а это в свою очередь вызывает смещение атомов кислорода соседней бариевой субъчейки, в том числе иона бария из своего идеального положения в том же направлении. Смещение атома бария в собственной субъчейке нарушает эквивалентность связи Ва–О, характерной для кубической ячейки, т.е. связи Ва–О со стороны иттриевой субъчейки усиливаются, а с противоположной — ослабевают. Этот фактор и наблюдаемая кислородная нестехиометрия ( $\Delta$ ) в перовскитовой фазе иттриевой керамики, видимо, делает позиции (0,1/2,0) для атомов кислорода энергетически невыгодными по сравнению с позициями (1/2, 0, 0). Поэтому атомы кислорода могут частично уходить из позиции (0, 1/2, 0) посредством термически активированной прыжковой диффузии [5]. Возникшая кислородная вакансия понижает координационное число катионов  $Y^{3+}$  от 12 до 8 и  $Ba^{2+}$  от 12 до 10. В результате появляется возможность упорядоченного расположения катионов  $Y^{3+}$  и  $Ba^{2+}$  в позициях (1/2, 1/2, 1/2) вдоль *c*-оси по схеме –Y–Ba–Ba–Y–. Такое упорядоченное расположение А-катионов характерно для сверхпроводящей 123-фазы иттриевой керамики. На основе полученных данных дегградацию перовскитовой фазы YBCO-керамики можно описать квазихимической реакцией:



Таким образом, в нормальных условиях результатом дегградации перовскитовой фазы [(Y,Ba)CuO<sub>3-Δ/3</sub>] иттриевой керамики с потерей кислорода является орторомбическая фаза YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> с температурой перехода в сверхпроводящее состояние около 91 К. По-видимому, этот механизм преобразования кубической перовскитовой фазы в сверхпроводящую может оказаться преобладающим в процессе синтеза ВТСП-керамик, кристаллов из расплава или пленок при лазерной абляции.

## Список литературы

- [1] *Kalanov M.U., Paizullakhanov M.S., Rustamova V.M. et al.* // The third international conference "Modern problems of nuclear physics". Bukhara, Uzbekistan, 1999. Abstracts. P. 350–351.
- [2] *Каланов М.У., Ибрагимова Э.М.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 24. С. 46–51.
- [3] *Galasso P.S.* *Structura, Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds.* N.Y.: Pergamon Press, 1969. 463 p.
- [4] *Shannon B.D., Piewitt C.T.* // *Acta Crystal.* 1969. B25. P. 925–946.
- [5] *Routbort J.L., Rothman S.I.* // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 76. N 10. P. 5615–5628.