

05.3;05.4

Перовскитовая фаза металлооксидной иттриевой керамики

© М.У. Каланов, Е.М. Ибрагимова

Институт ядерной физики АН Республики Узбекистан, Ташкент, Улугбек

Поступило в Редакцию 19 сентября 2001 г.

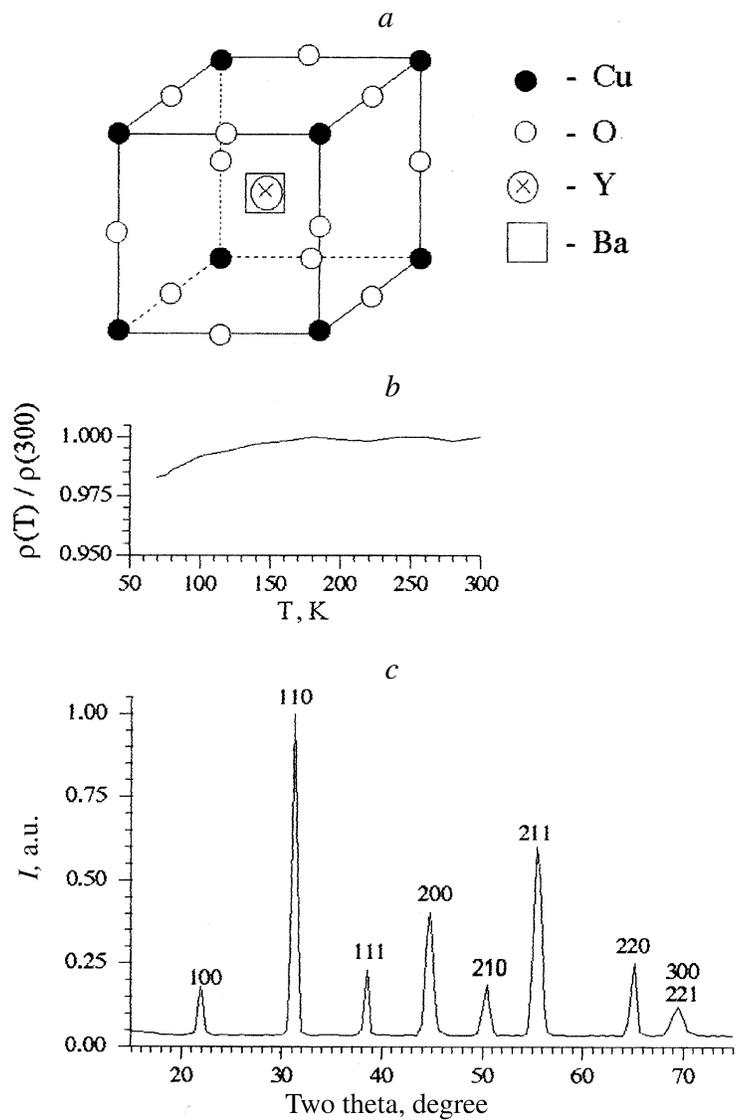
Созданием термоупругих напряжений в образце определенного размера с помощью быстрого нагрева была синтезирована однородная кубическая перовскитовая фаза иттриевой керамики. Определены структурные параметры, изучена электрическая проводимость этой фазы.

Кристаллическая структура $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ относится к классу перовскитов. В отличие от идеальной структуры перовскита (ABO_3) в иттриевом купрате наблюдается ненасыщенная координация катионов. Если бы все дозволенные анионные позиции в решетке сверхпроводящей иттриевой керамики были заняты атомами кислорода, то это соответствовало бы перовскитовому составу $YBa_2Cu_3O_9 = [(Y,Ba)CuO_3]_3$. Следовательно, принципиально существует потенциальная возможность для интерколяции дополнительных двух атомов кислорода в элементарной ячейке сверхпроводящей иттриевой керамики [1]. Для этого требуется деформировать исходную орторомбическую решетку под действием внешних факторов так, чтобы все анионные позиции стали эквипотенциальными. В этом случае повышение симметрии исходной решетки керамики сопровождается фазовым переходом. Попытки деформировать исходную решетку $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ для внедрения двух атомов кислорода в нее термическими и радиационно-термическими способами не привели к желаемому результату [2,3]. Однако решетки оксидных материалов

могут быть деформированы также механическим воздействием [4]. Так, сообщается, что тонкая пленка иттриевой керамики, выращенная на подложке из окиси магния, оказалась гетерогенной, состоящей из слоев сверхпроводящей 123-фазы и кубической перовскитовой, из-за напряжения, вызванного несоответствием между решетками пленки и подложки [5]. Аналогичный гетерогенный состав был получен и для порошкового образца YBCO-керамики после дробления его в вибрмельнице в течение 65 h и более при комнатной температуре в результате деформации приповерхностных слоев зерен [6]. В работе [7] была показана возможность получения перовскитовой фазы YBCO-керамики созданием в образце термоупругих напряжений. Таким образом, для полноты фазовой диаграммы в системе YBCO вопрос о существовании однородной перовскитовой фазы остается открытым, в частности: каков порядок в расположении катионов и какова анионная стехиометрия в их соответствующей подрешетке; что происходит в этом случае с проводимостью керамики в целом. Данная работа посвящена выяснению ответа на поставленные вопросы. Приводятся результаты синтеза, структурного анализа и электрофизических измерений однородной перовскитовой фазы YBCO-системы.

В качестве исходного сырья были выбраны порошки оксидов Y_2O_3 , Ba_2CO_3 , CuO в атомном отношении $Y:Ba:Cu=1:2:3$ в расчете на образование соединения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Порошки после длительного (> 10 h) истирания в агатовой ступке прессовались в таблетки диаметром 10 mm и толщиной не более 0.6 mm под давлением 1 GPa. Затем таблетки помещались в отдельные ячейки, сплетенные из нихромовой проволоки диаметром 0.5 mm, которые размещались в печи так, что исключалось касание между собой и с внутренней стенкой печи. Далее таблетки после выдержки при температуре 1173 K около 20 min подвергались быстрому нагреву до температуры несколько выше температуры плавления ($T_m = 1250-1323$ K) и после кратковременной выдержки (< 3 min) охлаждались до комнатной температуры вместе с печью. Выдержка больше 3 min при $T > T_m$ привела к частичному плавлению поверхности таблеток. Структурное измерение проводилось на рентгеновской установке ДРОН-УМ1 с $CuK\alpha$ -излучением. Температурная зависимость удельного сопротивления снималась четырехзондовым методом на постоянном токе 1 mA в интервале температур 77–300 K.

На рисунке, с приведена рентгенограмма свежееспекенного образца иттриевой керамики, полученная точечным сканированием. Дифракци-



Элементарная ячейка (a), температурная зависимость $\rho(T)$ (b) и рентгенограмма (c) перовскитовой фазы $[(Y,Ba)CuO_{3-\Delta/3}]_3$ иттриевой керамики.

онная картина данного образца в корне отличается от таковой для сверхпроводящей 123-фазы керамики. Анализ рентгенограммы показал, что наблюдаемый дифракционный спектр полностью описывается пространственной группой $R\bar{3}m$. Элементарная ячейка является простой кубической с параметром решетки $a_c = 0.4051$ nm. В рамках группы $R\bar{3}m$ размещение атомов по позициям элементарной ячейки таково: позиции 1b с координатами $(1/2, 1/2, 1/2)$ заняты атомами иттрия и бария соответственно их весовым соотношениям $(1/3Y \times 2/3Ba)$; атомы меди занимают позиции 1a с координатами $(0,0,0)$ и наконец кислородные атомы размещены в позициях 3d с координатами $(1/2,0,0)$, $(0,1/2,0)$, $(0,0,1/2)$ (см. рисунок, а). Расчет интенсивностей рефлексов был осуществлен как по методу проб и ошибок [8], так и по профилям Ритвельда [9]. Для данного случая оба метода дали одинаковые результаты.

Сравнение экспериментальных и расчетных интенсивностей дифракционных отражений было проведено по четырем возможным моделям, в каждой из которых вышеуказанные позиции заняты соответствующими атомами следующим образом:

1) 1b — атомами иттрия и бария статистически, соответственно их весовым соотношениям; 1a и 3d — соответственно атомами меди и кислорода полностью;

2) 1b — только атомами иттрия, 1a и 3d так же, как в первом варианте;

3) так же, как во втором варианте, за исключением 1b, занятых только атомами бария;

4) 1b и 1a так же, как в первом варианте, 3d — атомами кислорода не полностью, т.е. со степенью нестехиометрии Δ .

Значение фактора недостоверности $R = (\sum |F_{obs} - F_{cal}|) / \sum |F_{obs}|$ для второго и третьего вариантов (см. таблицу) составило 14.3 и 9.7% соответственно, а для первого варианта равнялось 3.8%. Самое минимальное значение фактора недостоверности $R = 1.1\%$ приходилось на четвертый вариант. Исходя из минимального значения R -фактора, исследуемую фазу иттриевой керамики можно представить в форме перовскита $[(Y,Ba)CuO_{2.85/3}]_3$ ($\Delta = 0, 15$), не имеющего порядка в расположении атомов бария и иттрия в катионной и имеющего недостаток (нестехиометрию) кислорода в анионной подрешетках. Сохранение электронейтральности решетки этой фазы, по нашему мнению, требует амбивалентности как меди, так и кислорода.

Перовскитовая фаза $[(Y,Ba)CuO_{3-\Delta/3}]_3$. Пространственная группа $R\bar{3}m$, $a_c = 0.4051$ nm

№	HKL	d_{obs} , nm	d_{cal} , nm	I_{obs} , %	I_{cal} , %	
					$\Delta = 0$	$\Delta = 0.15$
1	100	0.4051	0.4056	15.2	12.6	13.9
2	110	0.2872	0.2864	100	100	100
3	111	0.2342	0.2345	23.8	27.1	24.3
4	200	0.2044	0.2038	44.7	51.3	46.5
5	210	0.1811	0.1814	16.4	13.5	15.7
6	211	0.1662	0.1656	64.5	57.8	62.8
7	220	0.1433	0.1437	23.5	30.6	26.1
8	300; 221	0.1351	0.1356	7.8	14.3	9.9
R , %					3.8	1.1

Известно, что быстрое нагревание и охлаждение кристалла может вызвать не только изменение его энтропии и тепловое расширение, но и термоупругие напряжения [10]. Если значение термоупругого напряжения достигает критической величины для данного материала, то оно вызывает пластическую деформацию решетки. В этих условиях формирующаяся в процессе деформации структура материала может испытать фазовое превращение. Критическое термическое напряжение можно рассчитать по формуле $\sigma_c = \alpha E \Delta T$, где α — коэффициент линейного расширения, E — модуль Юнга и ΔT — градиент температуры [10]. Использование значений измеренных коэффициентов линейного расширения $\alpha_a = 9.47 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b = 7.03 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = 17.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и модуля Юнга $E = 50.4 \text{ GPa} = 5 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$ из работы [11] при величине $\Delta T = 100 \text{ K}$ дает для $\sigma_c = (48 \div 86) \text{ MPa}$, что достаточно для протекания пластической деформации в решетке 123-фазы иттриевой керамики. Полученное значение для критического термического напряжения совпадает с данными работы [12], где приводится величина $\sigma_c = 60 \text{ MPa}$.

На рисунке, *b* приведена кривая температурной зависимости удельного сопротивления — $\rho(T)/\rho(300)$ свежеспеченного $[(Y,Ba)CuO_{2.85/3}]_3$ в интервале температур 77–300 К. Видно, что

первоначально установленное значение сопротивления образца практически оставалось постоянным в интервале температур от комнатной до азотной, т.е. $\rho(T) \approx \text{const}$. Однако наличие такой зависимости не может свидетельствовать о диэлектрических свойствах перовскитовой фазы YBCO-керамики, так как измеренные значения сопротивления $\rho(300) = 8.71 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, $\rho(100) = 8.53 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ не характерны для диэлектриков $\rho(300) \cong 10^{10} - 10^{20} \Omega \cdot \text{cm}$ [13]. Поэтому проводимость этой фазы, по нашему мнению, является результатом двух конкурирующих составляющих — металлической и полупроводниковой. Последняя обусловлена прыжковой проводимостью за счет локализации носителей на двух типах структурной неупорядоченности: по анионным (кислородным) вакансиям и катионным узлам в иттрий-бариевых подрешетках.

Таким образом, в системе Y-B-C-O существует перовскитовая модификация структуры. В отличие от большинства структур, входящих в группу перовскитовых, фаза $[(Y,Ba)CuO_{3-\Delta/3}]_3$, в нормальных условиях не обладает диэлектрическими свойствами и ее проводимость, видимо, характеризуется вкладом от двух или более механизмов.

Список литературы

- [1] Смолин Ю.И., Шепелев Ю.Ф., Левин А.А. // Журн. неорг. химии. 1989. Т. 34. № 10. С. 2451–2468.
- [2] Паизуллаханов М.С., Каланов М.У., Рустамова В.М. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 5. С. 38–43.
- [3] Аширов Э.Г., Гасанов Э.Г., Ибрагимова Э.М., Каланов М.У. и др. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 7. С. 1454–1461.
- [4] Тимченко В.М., Акимов Г.Я., Лабинская Н.Г. // ЖТФ. 1999. Т. 69. № 2. С. 27–31.
- [5] Agostinelli J.A., Samuel Chen, Braunstein G. // Physica C. 1991. V. 180. N 1/4. P. 26–29.
- [6] Lavallec F., Simoneau M., Esperance G.L., Schulz R. // Phys. Rev. 1991. V. 44. N 21. P. 12003–12008.
- [7] Kalanov M.U., Paizullakhanov M.S., Rustamova V.M. et al. // The third international conference „Modern problems of nuclear physics“. 1999. Bukhara, Uzbekistan. Abstracts. P. 350–351.
- [8] Порай-Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Т. 2. М.: Изд-во МГУ, 1960. 632 с.

- [9] Цыбуля С.В., Черепанова С.В., Соловьева Л.П. // Журн. струк. химии. 1996. Т. 37. № 2. С. 379–382.
- [10] Уэндланд У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.
- [11] Motin A.C., Mathews M.D., Jakkal V.S. et al. // Solid State. Commun. 1987. V. 64. N 3. P. 329–333.
- [12] Ivanov A.G., Tsybal L.T. // Phys. Letters. A. 1990. V. 148. N 12. P. 131–133.
- [13] Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. М.: Энергоатомиздат, 1982. 320 с.