

УДК 539.7

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДНОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИИ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

*И. Э. Грабой, И. В. Зубов, А. С. Илюшин, А. Р. Кауль, Ю. Г. Метлин,
В. В. Моцалков, И. Г. Муттик, И. А. Никанорова, Н. А. Самарин*

Сообщаются результаты исследований структуры и температурной зависимости сопротивления ρ соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с различным содержанием кислорода $x \approx 0.11 \div 0.80$. Обнаружено, что структурный фазовый переход из ромбической в тетрагональную модификацию происходит при $x \approx 0.65$ (3). Наблюдаются потеря сверхпроводящих свойств еще в ромбической фазе, а также корреляция между величиной параметра c и температурой сверхпроводящего перехода, не связанная однозначно с содержанием кислорода. Анализ зависимостей $\rho(T)$ выявил переход металл—изолятор при $x \approx 0.65$, имеющий андерсоновский характер. Эти результаты указывают на малую ширину зоны в оксидных сверхпроводниках.

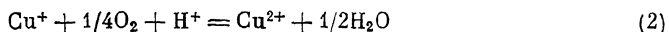
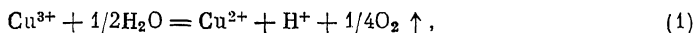
Уже первые исследования оксидных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ выявили сильную зависимость их сверхпроводящих свойств от условий приготовления, в особенности от насыщенности кислородом [1]. К настоящему времени появился ряд работ [2-8], в которых различными методами исследуется связь условий синтеза и отжига $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с его сверхпроводящими свойствами, кристаллической структурой и энергетическим спектром электронов. Однако, несмотря на эти работы, причина столь сильного влияния содержания кислорода на ВТСП пока не выяснена. В связи с этим в настоящей работе для серии однофазных, хорошо аттестованных поликристаллических образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с известным содержанием кислорода была исследована зависимость температуры сверхпроводящего перехода от типа и параметров кристаллической структуры. Изучался также характер изменения температурных зависимостей сопротивления $\rho(T)$ при переходе металл—диэлектрик в ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, индуцированном ростом кислородной нестехиометрии.

Образцы керамики состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ синтезировали криохимическим методом [9], используя в качестве исходных расчетов нитраты иттрия,

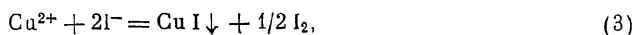
№ образ-ца	$t_{\text{заж.}}^{\circ}\text{C}$	P_{O_2} , атм	$7-x$ (± 0.02)	a , Å (± 0.0015)	b , Å (± 0.0015)	c , Å (± 0.004)	T_c , К			$\rho(200\text{ K}) \cdot 10^3$, Ом · см
							10% ρ_0	50% ρ_0	90% ρ_0	
1	350	1	6.89	3.8290	3.8875	11.665	88.0	89.1	89.8	1.5
2	450	1	6.87	3.8257	3.8852	11.653	81.5	82.7	84.0	1.2
3	600	1	6.83	3.8250	3.8881	11.673	86.8	87.5	88.9	1.4
4	650	1	6.51	3.8330	3.8928	11.689	45.2	48.4	51.2	3.6
5	700	1	6.41	3.8369	3.8882	11.694	51.0	53.4	58.0	3.2
6	750	1	6.40	3.8445	3.8754	11.690	41.9	43.3	43.7	1.8
7	800	1	6.38	3.8466	3.8815	11.703	19.1	26.5	37.2	4.6
8	850	1	6.36	3.858 (3)	3.863 (3)	11.732	—	—	—	86
9	950	1	6.31	3.8612	—	11.756	—	—	—	16.1
10	900	0.21	6.25	3.8589	—	11.763	—	—	—	101
11	950	0.21	6.20	3.8606	—	11.781	—	—	—	859

бария и меди. Водные растворы этих компонентов, смешанные в необходимых соотношениях, диспергировали с помощью пневматической форсунок в виде капель (диаметром 3—70 мкм) в жидкий азот и подвергали сублимационному обезвоживанию. Термическое разложение смеси солей проводили при 850 °С, затем оксидный порошок прессовали в таблетки (диаметром 10 мм) и спекали при 950 °С в токе кислорода в течение 12 ч. Для получения $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ с различной кислородной нестехиометрией образцы подвергали дополнительной термической обработке при фиксированных температурах и парциальных давлениях кислорода, указанных в таблице, с последующей закалкой в жидком азоте.

Содержание кислорода в образцах определяли методом иодометрического титрования суммарной степени окисления меди. С этой целью навеску (А) образца (~90 мг) растворяли при небольшом нагревании в 100 мл 0.1N HCl. Полученный раствор в результате окислительно-восстановительных реакций (1) или (2), (в зависимости от суммарной степени окисления меди)



содержит медь только в виде ионов Cu^{2+} . При последующем добавлении к этому раствору раствора KI (15 мл, 20 масс. %) в соответствии с реакцией (3) выделяется элементарный иод



который титровали 1N раствором $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала.

Вторую навеску (Б) того же образца помещали в колбу для анализа, приливали 115 мл раствора KI, содержащего то же количество соли, что и при анализе навески А, и затем подкисляли раствор 0.1 мл концентрированной HCl. При растворении образца в присутствии KI в зависимости от средней степени окисления меди наряду с реакцией (3) проходит окислительно-восстановительная реакция



или реакция



Выделившийся йод титровали тем же раствором $Na_2S_2O_3$. На основании электронейтральности анализируемых составов содержание кислорода в них рассчитывали из результатов титрования по формуле

$$y = 6.5 + 1.5 (V_B - V_A) / V_A,$$

где y — коэффициент при кислороде в формуле $YBa_2Cu_3O_y$; V_A — количество мл $Na_2S_2O_3$, пошедшее на титрование 1 г навески А; V_B — количество мл $Na_2S_2O_3$, пошедшее на титрование 1 г навески Б.

Фазовый состав и структура соединений были исследованы при комнатной температуре методом порошковой рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-1 с использованием фильтрованного излучения $Fe-K_\alpha$. Проведенное рентгеноструктурное исследование показало, что все синтезированные образцы однофазны и их структура полностью описывается либо в рамках пространственной группы $R\bar{3}m$ для ромбической модификации (образцы № 1—8), либо $P4/mmm$ для тетрагональной модификации (образцы № 9—11). Переход от тетрагональной модификации четко фиксируется на дифрактограммах по изменению формы мультиплетта, состоящего из трех дифракционных максимумов (020), (006) и (200). На рис. 1 приведены характерные профили этих мультиплетов для трех образцов с величинами $x=0.11, 0.64, 0.69$. Под каждым профилем представлены рассчитанные для этих образцов штрих-диаграммы.

В случае тетрагональной модификации максимумы (020) и (200) совпадают друг с другом так, что экспериментальная линия представляет

собой дублет из двух максимумов разной интенсивности (рис. 1, а). В ромбической фазе линии (020) и (200) расходятся, что выражается сначала в расширении, а при дальнейшем уменьшении x в расщеплении дифракционного пика большей интенсивности (рис. 1, б). При минимальных значениях x совпадают уже пики (020) и (006). Снова наблюдается дублет из двух максимумов разной интенсивности, взаимное расположение которых по углу 2θ инвертировано по сравнению со случаем тетрагональной фазы (рис. 1, в).

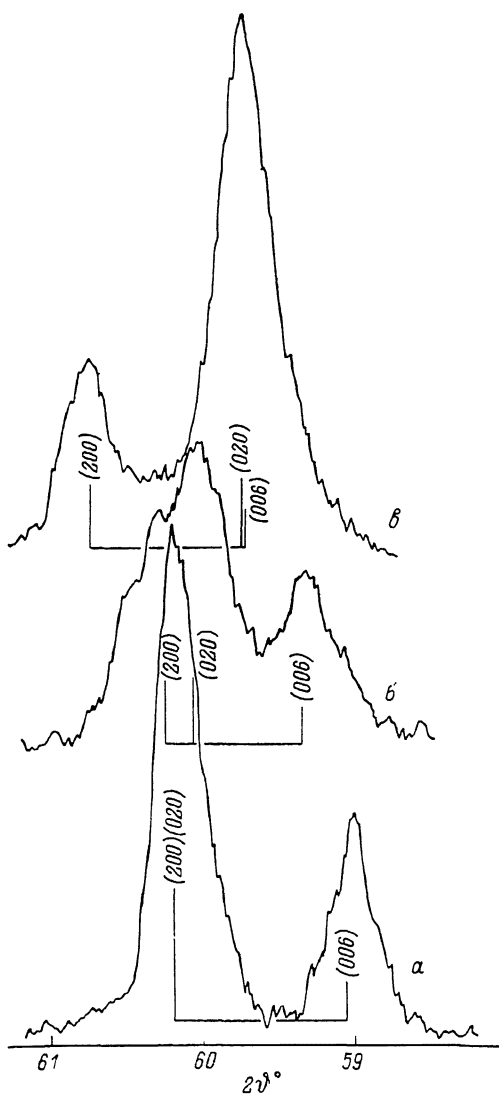


Рис. 1. Профили и штрих-диаграммы дифракционных линий (200), (020), (006) для тетрагональной (а) и ромбической (б: $c/a > 3$, орто-II; в: $c/a \approx 3$, орто-I) модификаций $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

На рис. 2 представлена зависимость содержания кислорода $y=7-x$ в соединении $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ от температуры закалки t . Отчетливо видно, что

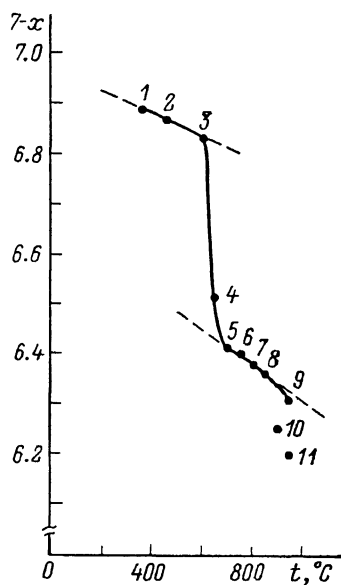


Рис. 2. Зависимость содержания кислорода $y=7-x$ в $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ от температуры закалки t .

эту зависимость можно аппроксимировать ломаной линией, состоящей из трех прямых I, II, III в температурных интервалах 350—600, 600—700 и 700—950 °С соответственно. Каждая из трех прямых образует различный угол наклона с осью абсцисс, который можно охарактеризовать величиной dx/dt , представляющей собой скорость изменения степени окисления с изменением температуры закалки и имеющей размерность град⁻¹. Определение величины dx/dt для кривой на рис. 2 дало для участка II значение $4.0 \cdot 10^{-4}$, а для участков I и III $2.5 \cdot 10^{-4}$ и $4.0 \cdot 10^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ соответственно. Таким образом, видно, что окисление в температурных интервалах I и III идет примерно с одинаковыми скоростями, а в интервале II скорость окисления почти на порядок выше. Отметим, что линейная экстраполяция из интервала I к $t=0 \text{ } ^\circ\text{C}$ дает значение $x=0.0$.

На рис. 2 для образцов № 10, 11, полученных термообработкой на воздухе, величина $7-x$ меньше, чем у «кислородных» образцов, т. е. понижение парциального давления кислорода при отжиге образцов приводит при прочих равных условиях к увеличению x , что согласуется с результатами [3].

Изменения параметров a , b , c и объема элементарной ячейки V на площади базисной грани $S=ab$ с ростом x имеют следующие закономерности (рис. 3).

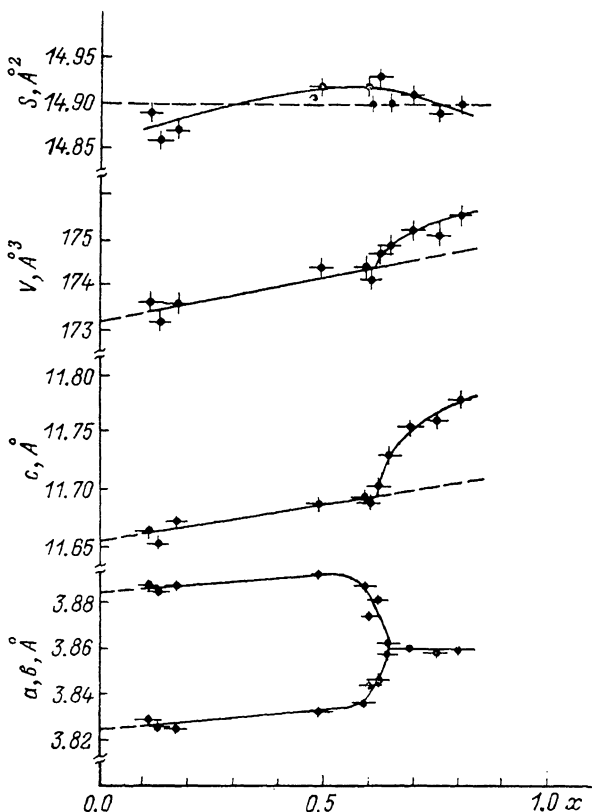


Рис. 3. Зависимость параметров a , b , c решетки, объема V элементарной ячейки и площади S базисной плоскости от дефектности по кислороду x .

В интервале $x=0.1 \div 0.5$ происходит увеличение всех трех параметров элементарной ячейки, которое, однако, оставляет неизменным степень ромбического искажения базиса ($b/a-1$)

$$\frac{1}{a(0)} \frac{da}{dx} \approx \frac{1}{b(0)} \frac{db}{dx} \approx 4 \cdot 10^{-3}$$

и приводит к слабому увеличению параметра ($c/b-3$)

$$\frac{1}{c(0)} \frac{dc}{dx} \approx 6 \cdot 10^{-3}$$

от 0.000 (3) до 0.003 (3), т. е. начинается постепенный переход от фазы «орто-I» к «орто-II» (в обозначениях [2]). При $x \geq 0.6$ этот процесс резко убыстряется. Одновременно уменьшается ромбическая деформация, и при $x_0=0.65 \pm 0.03$ происходит структурный фазовый переход в тетрагональную фазу. При $x_1 \approx 0.61 \pm 0.03$, т. е. несколько ниже x_0 , происходит достаточно резкое изменение параметра c (ср. [8]). В интервале $x=0.62 \div 0.69$ отношение $\Delta c/\Delta x \approx 0.8 \text{ \AA}$, а в диапазоне $x=0.11 \div 0.62 \approx 0.08 \text{ \AA}$. При дальнейшем увеличении x параметр $c(x)$ продолжает расти со скоро-

стью, в три раза большей, чем при $x < x_0$. В то же время для $x > x_0$ параметр $a=b$ остается практически постоянным, что дает возможность отнести возрастание объема в этой области x целиком за счет роста c , а не за счет изменений площади S базиса. Последняя значительно менее чувствительна к величине x , чем объем элементарной ячейки, который во всем интервале изменения x увеличился более чем на 1 %, тогда как максимальные изменения площади составляют ~ 0.2 %. Еще одно отличие в поведении $V(x)$ и $S(x)$ заключается в том, что $V(x)$ с ростом x монотонно возрастает, а $S(x)$ проходит через максимум в интервале $x=0.45\div 0.65$. (На графике $S(x)$ горизонтальная линия соответствует среднему по всем экспериментальным точкам значению $S_{cp}=14.90 \text{ \AA}^2$).

С точки зрения кристаллохимических радиусов, различие в «чувствительности» V и S к величине x (равно как отличие линейных коэффициентов теплового расширения вдоль осей a, b, c [10]) может быть связано со следующим обстоятельством. В базисной плоскости ионы атомов $\text{Cu}2-\text{O}2$ ($\delta r \simeq 0.23 \text{ \AA}$) вдоль оси a и $\text{Cu}2-\text{O}3$ ($\delta r \simeq 0.20 \text{ \AA}$) и $\text{Cu}1-\text{O}4$ ($\delta r \simeq 0.22 \text{ \AA}$) вдоль оси b образуют цепочки перекрывающихся ионных остовов (величины перекрытия указаны в скобках), проходящих через весь кристалл. Кроме того, пирамида из четырех ионов $\text{O}1$ в основании пирамиды и иона Ba в вершине ($\delta r \simeq 0.00$) обеспечивает (при неизменной высоте пирамиды) «жесткость» длины диагонали базисной грани. Что же касается оси c , то вдоль нее не существует непрерывных цепочек с перекрыванием ионных остовов, аналогичных указанным выше. Более того, между атомными плоскостями, перпендикулярными оси c , существуют «зазоры», общая величина которых составляет $\sim 0.5 \text{ \AA}$ в расчете на элементарную ячейку. Таким образом, степень связанности атомов вдоль оси c меньше, чем в базисной плоскости, что и объясняет обсуждаемый эффект.

До настоящего времени нет однозначного ответа на вопрос о стабильности тетрагональной фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [$2, 3$]. Нами были проведены рентгенодифрактометрические исследования образца с $x=0.69$, имеющего тетрагональную решетку и близкого к точке структурного перехода, через сутки, трое суток и через месяц после синтеза. Образец хранился при комнатной температуре на воздухе в виде порошка. В пределах ошибки эксперимента каких-либо отличий в положениях рефлексов на дифрактограммах и их относительной интенсивности не обнаружено, что свидетельствует о стабильности тетрагональной решетки исследованного образца в таких временных пределах.

Температурные зависимости сопротивления для всей серии приведены на рис. 4. При увеличении дефектности по кислороду происходит уменьшение критической температуры сверхпроводящего перехода и изменение зависимостей $\rho(T)$. Одновременно с уменьшением T_c наблюдается значительное увеличение наклона участков линейного изменения сопротивления с температурой. Следует отметить, что оксидные сверхпроводники располагаются достаточно близко к области, отвечающей диэлектрическому состоянию, поскольку не удается получить металлический ход сопротивления до низких температур без сверхпроводящего перехода. Как у нас, так и у других групп исследователей, насколько нам известно, либо наблюдается переход в сверхпроводящее состояние, либо имеют место локализационные эффекты и рост сопротивления с понижением температуры.

Для образцов с содержанием кислорода $y < 6.40$ при понижении температуры сопротивление растет, что указывает на наличие в системах эффектов локализации. Чем меньше содержание кислорода, тем сильнее рост сопротивления. Таким образом, увеличение в системе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ числа кислородных вакансий приводит к переходу от металлического поведения $\rho(T)$ с высокой T_c к диэлектрическому основному состоянию. Интересно провести детальный анализ полученных температурных зависимостей удельного сопротивления с целью выявления природы перехода металл-изолятор в ВТСП.

Экстраполируя полученные экспериментальные кривые $\rho(T)$ к нулевой температуре, можно получить концентрационную зависимость про-

проводимости σ при $T=0$ К. Она приведена на рис. 4 (вставка *a*). Из этого рисунка видно, что переход металл—изолятор, отвечающий занулению проводимости, происходит при критической концентрации $y_c \approx 6.35$, совпадающей в пределах погрешности эксперимента с точкой структурного перехода (рис. 3). Интересно, что проводимость обращается в нуль не скачком, как в случае моттовского перехода, а плавно, следуя линейному закону $\sigma \sim |(y-y_c)/y_c|^\nu$, где $\nu \approx 1$ (сплошная линия на рис. 4, *a*). Такая зависимость $\sigma(x)$ характерна для андерсоновского перехода металл—изолятор, рассматриваемого в рамках теории однопараметрического

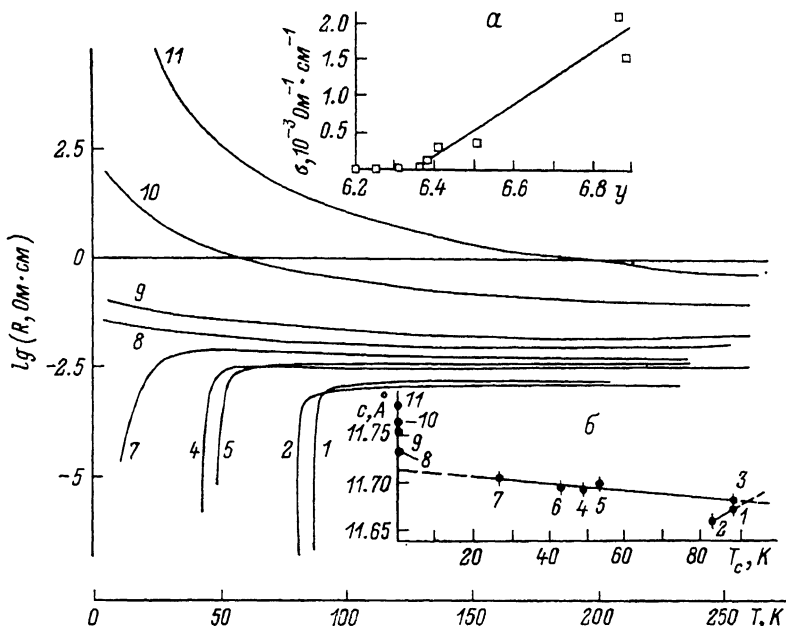


Рис. 4. Зависимости логарифма удельного сопротивления образцов с различным x от температуры T .

a — зависимость экстраполированной к $T=0$ из нормальной области проводимости σ от содержания кислорода y в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$; *b* — зависимость температуры T_c сверхпроводящего перехода (на уровне 50 %) от параметра c с решетки.

скейлинга [11]. Минимальной металлической проводимости обычно соответствует величина $\sigma_{\min} \approx 200 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. В случае соединений на основе переходных элементов значение σ_{\min} может возрастать до $1000 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [12]. Итак, уменьшение содержания кислорода в оксидных сверхпроводниках приводит к андерсоновскому переходу металл—изолятор. Сам факт существования такого перехода предполагает наличие случайного сбоя потенциала ΔU в различных узлах подрешетки, превышающего характерную ширину зоны W . Возникновение случайного потенциала естественно связать с наличием областей с различным содержанием кислорода y . Если бы в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ в соответствии с зонными расчетами [13] существовала наполовину заполненная зона с шириной $W \sim 2$ эВ, то для дефектности по кислороду $x \sim 0.6$ невозможно было бы наблюдать переход металл—изолятор. Существование перехода однозначно указывает на малую ширину зоны W в оксидных сверхпроводниках.

Из таблицы следует, что образец с $x=0.64$, который является орторомбическим (ему соответствует профиль «орто-II» на рис. 1), не обладает сверхпроводимостью. Кроме того, зависимость $T_c(x)$ существенно немонотонна, что по крайней мере для области $x=0.49 \div 0.60$ не может быть отнесено за счет ошибок эксперимента. (Аналогичное поведение $T_c(x)$ наблюдалось также авторами [14]). Образец с $x=0.13$, находящийся по этому параметру между двумя образцами с $x=0.11$ и 0.17 , имеет T_c на 6 К ниже, чем у них.

Указанные особенности зависимости $T_c(x)$ могут быть связаны с тем, что, помимо содержания кислорода, существует еще (по крайней мере) один параметр, существенным образом влияющий на сверхпроводящие свойства и не связанный взаимно однозначно с x . Таким параметром (возможно, вторичным по отношению к некоему более глубокому свойству кристаллической решетки) может быть параметр решетки c . На графике $c(T_c)$ (рис. 4, вставка б) все точки в пределах ошибок ложатся на достаточно гладкую кривую, проходящую через максимум вблизи $T_{c0} \approx 90$ К и $c_0 \approx 11.67$ Å (абсолютная точность определения c в наших экспериментах составляет ≤ 0.01 Å). Т. е. можно предположить существование области оптимальных для получения наивысших T_c значений параметра c (взаимосвязанной, по-видимому, с содержанием кислорода).

Точки на графике $c(T_c)$, соответствующие образцам с параметром $c > c_0$, достаточно хорошо ложатся на прямую. Если экстраполировать ее к $T_c = 0$ К, то она пересечет ось ординат в точке $c_1 = 11.71$ Å. Все исследованные нами образцы, не обладающие сверхпроводимостью, имеют $c > c_1$. Тот факт, что и ромбический несверхпроводящий образец подчиняется этой закономерности, свидетельствует о том, что если степень ромбического искажения и является параметром, определяющим сверхпроводящие свойства соединения, то не единственным, и величина c играет существенную роль в формировании последних (выше отмечалось, что резкий рост $c(x)$ начинается при $x_T < x_0$, т. е. еще в ромбической фазе). На это указывает и наблюдавшееся нами [10], а также авторами [15] аномальное поведение $c(T)$ в области температур вблизи сверхпроводящего перехода. В настоящее время проводятся эксперименты по изучению теплового расширения образцов рассматриваемой в этой работе серии.

Сравнение результатов, приведенных в данной статье, с результатами наиболее близкой по целям и методике исследования работой [7] показывает при их качественном совпадении некоторые различия в абсолютных значениях измеренных параметров. Можно указать несколько возможных причин такого расхождения. С физической точки зрения очень важную роль играет, по-видимому, степень и характер упорядочения кислородных вакансий, которое (как, впрочем, в значительной степени размеры и структура элементарной ячейки) определяется технологическими особенностями приготовления образцов (временем, температурой и атмосферой отжига на различных этапах синтеза, скоростью и способом закалки, а также рядом других технологических параметров) и в нашей работе на данном этапе не исследовалось; так же как и в [7], этот вопрос систематически не изучался. Кроме того, на расхождениях в величинах параметров элементарной ячейки может сказаться абсолютная погрешность их определения.

Л и т е р а т у р а

- [1] Антоненко С. В., Дежурко К. И., Евстигнеев В. В. и др. Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости. Свердловск, 1987, ч. 1, с. 60—61.
- [2] I-Wei Chen, Keating S. J., Keating C. Y. et al. Sol. St. Commun., 1987, vol. 63, N 11, p. 997—1001.
- [3] Jorgensen J. D., Beno M. A., Hings D. G. et al. Phys. Rev. B, 1987, vol. 36, N 7, p. 3608—3616.
- [4] Jorgensen J. D., Veal B. W., Kwok W. K. et al. Phys. Rev. B, 1987, vol. 36, N 10, p. 5731—5734.
- [5] Momin A. C., Mathews M. D., Jakkal V. S. et al. Sol. St. Commun., 1987, vol. 64, N 3, p. 329—333.
- [6] Hewat A. W., Capponi J. J., Chailout C. et al. Sol. St. Commun., 1987, vol. 64, N 3, p. 301—307.
- [7] Cava R. J., Batlogg B., Chen C. H. et al. Phys. Rev. B, 1987, vol. 36, N 10, p. 5719—5722.
- [8] Yukino K., Sato T., Ooba S. et al. Jap. J. Appl. Phys., 1987, vol. 26, N 5, p. L869—L870.
- [9] Третьяков Ю. Д., Олейников Н. Н., Можжаев А. П. Основы криохимической технологии. М.: Высшая школа, 1987, с. 143.
- [10] Мощалков В. В., Брандт Н. Б., Муттик И. Г. и др. См. [1], ч. 2, с. 190—191.
- [11] Звягин И. П. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. М., 1984, с. 192.

- [12] *Mott H., Davis Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982, т. 1, с. 318.
- [13] *Siraiishi K., Oshiyama A.* Jap. J. Appl. Phys., 1987, Suppl., vol. 26, N 3, p. 983—985.
- [14] *Kishio K., Shimojama J.* Jap. J. Appl. Phys., 1987, vol. 26, N 7, p. 1228—1230.
- [15] *Аншуква Н. В., Головашкин А. И., Иваненко О. М.* См. [1], ч. 2, с. 182—183.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступило в Редакцию
9 марта 1988 г.
В окончательной редакции
20 июня 1988 г.