

- [2] Туров Е.А., Шавров В.Г. // УФН, 1983. Т. 140. В. 3. С. 429-462.
- [3] Луговой А.А., Туров Е.А. Магнитоупругое возбуждение неоднородных колебаний намагниченности в ферромагнетике однородным магнитным полем. Препринт ИФМ, Свердловск, 1988. 22 с.
- [4] Туров Е.А., Петров М.П. Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках. М.: Наука, 1969. 260 с.
- [5] Иванов Б.А., Лалченко В.Ф., Сукстанский А.Л. // ФТТ, 1985. Т. 27. В. 1. С. 173-180.

Донецкий
физико-технический
институт АН УССР

Поступило в Редакцию
28 ноября 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 4
05.4

26 февраля 1989 г.

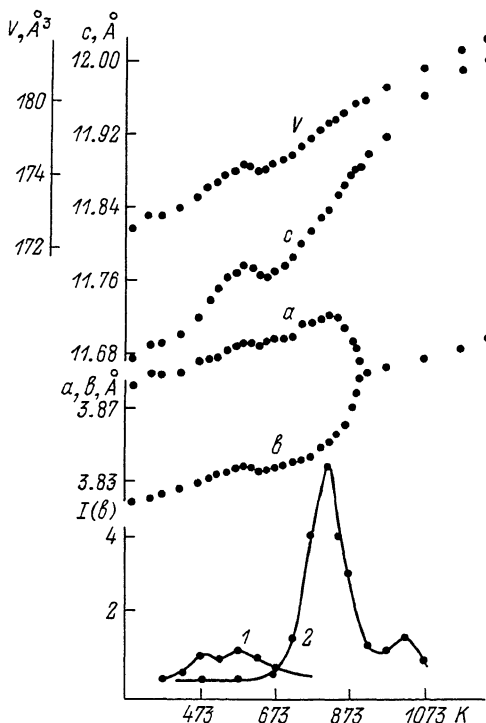
ВЛИЯНИЕ ДЕСОРБЦИИ КИСЛОРОДА И ВОДЫ НА ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ $Y-Ba-Cu-O$ -КЕРАМИКИ

С.К. Ф и л а т о в, В.В. С е м и н,
Р.С. Б у б н о в а, А.В. Н а з а р е н к о,
С.Э. Х а б а р о в

Температурная зависимость параметров кристаллической решетки высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [1, 2 и др.] отражает изменение количества кислорода в этом соединении, что имеет непосредственное отношение к природе сверхпроводимости. Кроме основной закономерности (сближения величин параметров α и β при нагревании в процессе ромбическо-тетрагонального превращения), эта зависимость имеет особенности в интервале температур 473-673 К [2]. Для выявления природы этих особенностей в настоящей работе выполнены параллельные исследования методами терморентгенографии и масс-спектрометрии.

Образец синтезирован по стандартной керамической технологии и насыщен кислородом. Температура перехода в сверхпроводящее состояние была равна 93 К.

Масс-спектры измерялись на экспериментальной установке, созданной на базе масс-спектрометра МХ-1303. При нагревании в вакууме в интервале температур 300-1073 К из образца выделяется газ, состоящий, в основном, из H_2O , CO , CO_2 , O_2 . Спектр термодесорбции воды состоит из двух пиков (рисунок, кривая 1). Низкотемпературный пик с $T_M=473$ К соответствует выделению воды, координационно связанной с поверхностью образца, Высокотемпературный пик с $T_M=573$ К обусловлен процессом дегидрокси-



Температурная зависимость параметров α , β и c и объема V элементарной ячейки и кривые термодесорбции H_2O (1) и O_2 (2) для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (погрешности в пределах точек).

пирования. Кислород начинает выделяться при температуре, большей 623 K, с максимальной интенсивностью в интервале 773–873 K (рисунок, кривая 2).

Рентгенографирование на воздухе на ДРОН-3 с КРВ-1100 выявило максимумы на кривых температурной зависимости параметров c , β и объема V элементарной ячейки в интервале 473–633 K. Замедление хода зависимости параметра α в этой области проявилось слабее, чем в [2]. Ромбическо-тетрагональная перестройка происходит выше 773 K, превращение фиксируется при 908 K (рисунок), что согласуется с данными [1–4].

Сопоставление спектров термодесорбции воды с рентгенографическими данными позволяет предположить наличие OH -групп в кристаллической структуре ВТСП-керамики. Известно, что группы OH -сопоставимы по размеру с ионами кислорода, легко занимают его позиции в кристаллической структуре и оказывают сходное воздействие на параметры решетки. По-видимому, располагаясь в позициях кислорода рассматриваемой структуры, однозарядные группы

OH^- оказываются менее прочно связанными, чем двухвалентные ионы O^{2-} . Поэтому при нагревании они первыми становятся подвижными: замедление в увеличении параметра α с ростом температуры выше 473 К, особенно отчетливо выявленное в [2], может свидетельствовать о выходе групп OH^- из позиций ($\frac{1}{2}00$). Параметр c при этом возрастает более интенсивно, что не противоречит известному для данной структуры положению: параметр c становится тем большим, чем меньшей оказывается заселенность кислородных позиций. ($\frac{1}{2}00$) и ($0\frac{1}{2}0$) ионами O^{2-} и, по нашему мнению, группами OH^- . Последующее уменьшение величины c может быть связано с вхождением кислорода в освободившиеся позиции. Происходящее одновременно незначительное ускорение в зависимости параметра b отражает, по-видимому, вхождение части ионов OH^- или O^{2-} в позиции ($0\frac{1}{2}0$). Последующее уменьшение этого параметра при 600–633 К отражает выход групп OH^- из этих позиций.

Таким образом, комплексное высокотемпературное исследование позволяет прийти к выводу о наличии в кристаллической структуре $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ гидроксильных групп и их выделении при нагревании. Температурная зависимость параметров решетки этого соединения чутко реагирует на изменения содержания в структуре не только ионов кислорода, но и гидроксильных групп. В рентгенографических работах [1 и др.] эта зависимость не была обнаружена, поскольку исследования проводились с большой дискретностью изменения температуры. В более детальном исследовании [2] аномалии в интервале 473–673 К были зарегистрированы, причем минимум на линии $\alpha = f(T)$ при 573–673 К проявился отчетливее, чем на рисунке. Присутствие OH^- -групп в кристаллической структуре $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ объясняется тем, что после синтеза образцы керамики хранились на воздухе, в котором содержалось определенное количество влаги. Для предотвращения этого необходим специальный режим хранения ВТСП-керамики либо предохранение поверхности образцов защитным покрытием.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Nelson D.L., Whittingham M.S., George T.F. // Am. Chem. Soc. Washington, 1987.
- [2] Бубнова Р.С., Филатов С.К., Фотиев А.А., Фотиев В.А. В кн.: Термический анализ и фазовые равновесия. Пермь: ПГУ, 1988. 155 с.
- [3] Такаюта-Муромачи Е., Ушида Ю., Юкино К. е.а. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 5.
- [4] Сузаревский Б.Я., Шаталова Г.Е., Холодова Е.И. и др. В кн.: Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости, ч. 1, Свердловск, 1987.