

УДК 539.292

© 1991

ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КЕРАМИКИ $YBa_2Cu_3O_x$ ОТ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА

*Н. В. Зайцева, Я. В. Копелевич, И. И. Кочина,
В. В. Леманов, П. П. Сырников*

Исследована зависимость параметров решетки a , b , c керамики $YBa_2Cu_3O_x$ от содержания кислорода x в пределах от $x=6.17$ до $x=7.0$. Фазовый переход от тетрагональной структуры к орторомбической наблюдался при $x \approx 6.4$. Исследованы температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ образцов с разным содержанием кислорода в интервале температур 4.2—300 К. Обнаружена эволюция характера аномалии $\rho(T)$ в области 180 К, заключающаяся в превращении излома в $\rho(T)$ для образцов с орторомбической структурой в ярко выраженный минимум для образцов с тетрагональной структурой, находящихся вблизи $O-T$ перехода.

К настоящему времени установлено, что изменение содержания кислорода в сверхпроводящей керамике $YBa_2Cu_3O_x$ приводит к изменению параметров ее кристаллической решетки [1-3]. Однако полученные в [1-3] зависимости параметров решетки от содержания кислорода существенно различаются, что не позволяет, в частности, использовать результаты этих работ для однозначного определения содержания кислорода по параметрам решетки. Поэтому необходимы дальнейшее изучение связи параметров кристаллической решетки с содержанием кислорода, а также изучение физических свойств $YBa_2Cu_3O_x$ в зависимости от содержания кислорода и кристаллической структуры.

В настоящей работе исследована зависимость параметров кристаллической решетки керамики $YBa_2Cu_3O_x$ от содержания кислорода в пределах от $x=6.17$ до $x=7.0$. Исследованы также температурные зависимости сопротивления в этом диапазоне изменения x . Проведен сравнительный анализ результатов настоящей работы с результатами опубликованных работ.

Исходная керамика синтезировалась в виде таблеток диаметром 10—15 мм и толщиной около 5 мм по стандартной технологии с последующим отжигом в токе кислорода. Отжиг в кислороде проводился при температуре 960 °С в течение 20 ч с последующим снижением температуры до 350 °С в течение 4 ч, после чего печь выключалась и образцы охлаждались в ней до комнатной температуры. Для получения керамики с различным содержанием кислорода исходные образцы после выдержки в атмосфере аргона или кислорода при разных температурах подвергались закалке в жидком азоте или на воздухе (табл. 1). Время закалки в жидкий азот 10—20 с. Содержание кислорода в образцах определялось методом иодометрического титрования [2].

Рентгенографические измерения проводились при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-2 в CuK_α -излучении. Как показал рентгеновский фазовый анализ, исследованная керамика была однофазной (с точностью не хуже 5 %). Параметры кристаллической решетки определялись из трех дифракционных максимумов 020 и 200.

Таблица 1

Условия термообработки образцов

Номер образца	Атмосфера	Температура закалки, °С	Время выдержки, ч	Среда закалки	x
1 (исходный)	Кислород	—	—	—	7.0
2	Аргон	400	4	Жидкий азот	6.91
3	Кислород	500	72	То же	6.87
4*	»	980	88	» »	6.73
		750	20		
5	Аргон	600	67	Воздух	6.59
6	»	500	4	»	6.56
7 (5)**	»	650	21	Жидкий азот	6.5
8 (6)**	»	600	4	То же	6.43
9***	Кислород	650	20	» »	6.32
	Аргон	600	22		
10	»	700	67	» »	6.3
11	»	850	4	» »	6.17

* Двухступенчатый отжиг.

** В скобках указан номер исходного образца.

*** Отжиг в кислороде → закалка в жидком азоте → отжиг в аргоне → закалка в жидком азоте (после первой закалки $x = 6.75$).

Электрические измерения проводились стандартным четырехзондовым методом. Контакты создавались с помощью серебряной пасты. Во избежание изменения свойств образцов после их закалки контакты приготавливались при комнатной температуре. При исследовании температурных зависимостей сопротивления в диапазоне 4.2—300 К образцы находились в предварительно откачанном объеме с газообразным гелием.

В [1-3] изменение содержания кислорода в образцах осуществлялось в разных технологических условиях. Так, в [1] образцы выдерживались в откачанной ампуле в присутствии геттера 48 ч при температурах от 360 до 520 °С. В [2] проводилась закалка образцов в жидком азоте после их термической обработки при температурах от 350 до 950 °С и парциальном давлении кислорода 1 атм. В [3] также проводилась закалка образцов в жидком азоте после термической обработки, но при фиксированной температуре, равной 520 °С, и парциальных давлениях кислорода от 10^{-4} до 1 атм. Содержание кислорода в образцах определялось в [1] по изменению веса образца и геттера, в [2] — методом иодометрического титрования, в [3] — как методом иодометрического титрования, так и из весовых измерений.

С целью выяснения чувствительности результатов к способу изменения содержания в керамике кислорода в настоящей работе менялись условия термической обработки и закалки образцов (табл. 1).

При этом следует отметить, что, как видно из табл. 1, в некоторых случаях отсутствует корреляция между условиями термообработки и содержанием кислорода x .

Таблица 2

Параметр решетки c и содержание кислорода x по данным разных работ

$c, \Delta c/\Delta x, \text{Å}$	[1]	[2]	[3]	Наст. раб.
11.68	7.0	6.6	6.9	6.9
11.70	6.85	6.4	6.8	6.8
11.75	6.5	6.3	6.45	6.5
$\Delta c/\Delta x$	0.16	0.08	0.17	0.18
O—T переход	—	6.35	6.35	6.4

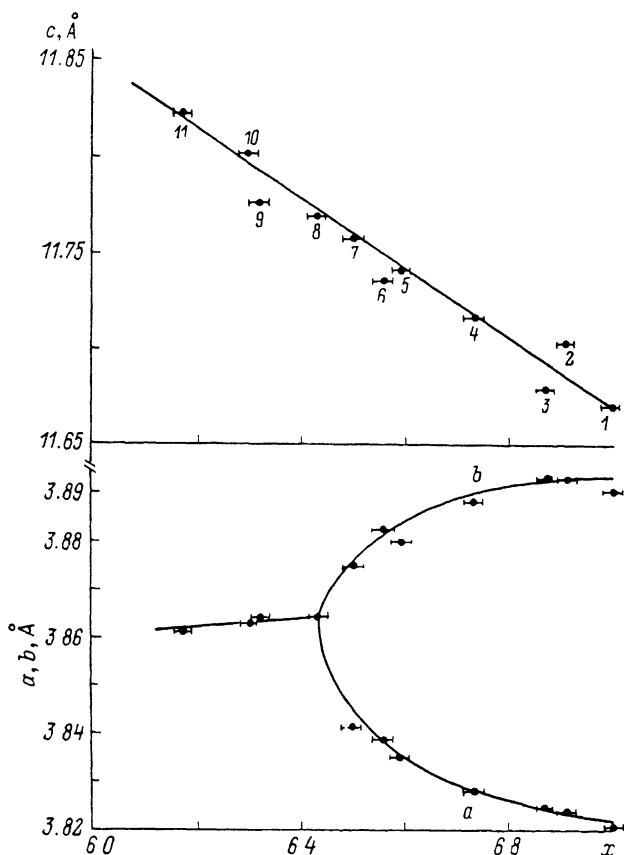


Рис. 1. Зависимость параметров решетки a , b , c от содержания кислорода x .

Цифры около экспериментальных точек — номера образцов табл. 1

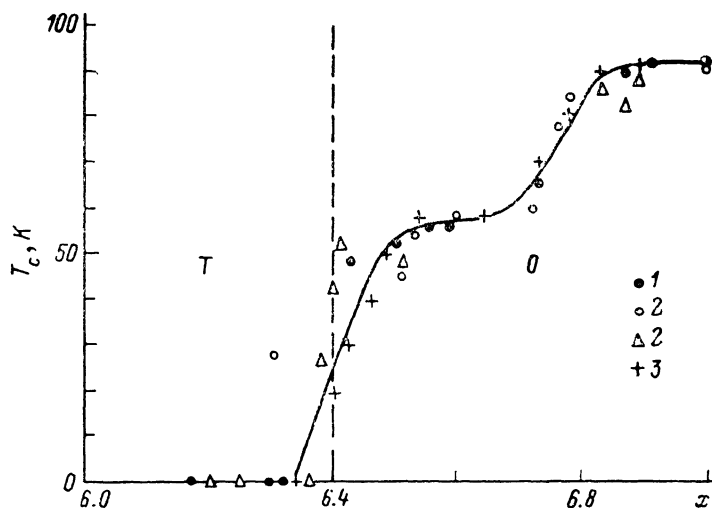


Рис. 2. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода T_c от содержания кислорода x .

1 — наст. раб., 2 — [1], 3 — [2], 4 — [3]. Штриховая линия разделяет тетрагональную (Т) и орторомбическую (О) фазы.

На рис. 1 показаны зависимости параметров кристаллической решетки керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ от содержания в ней кислорода. Некоторые из результатов измерений приведены в табл. 2 в сравнении с литературными данными. Из этой таблицы следует, что данные [2] относительно параметра решетки c и его зависимости от x количественно не соответствуют результатам других работ. В свою очередь данные [1] отличаются от результатов других работ относительно величины x , соответствующей $O-T$ переходу.

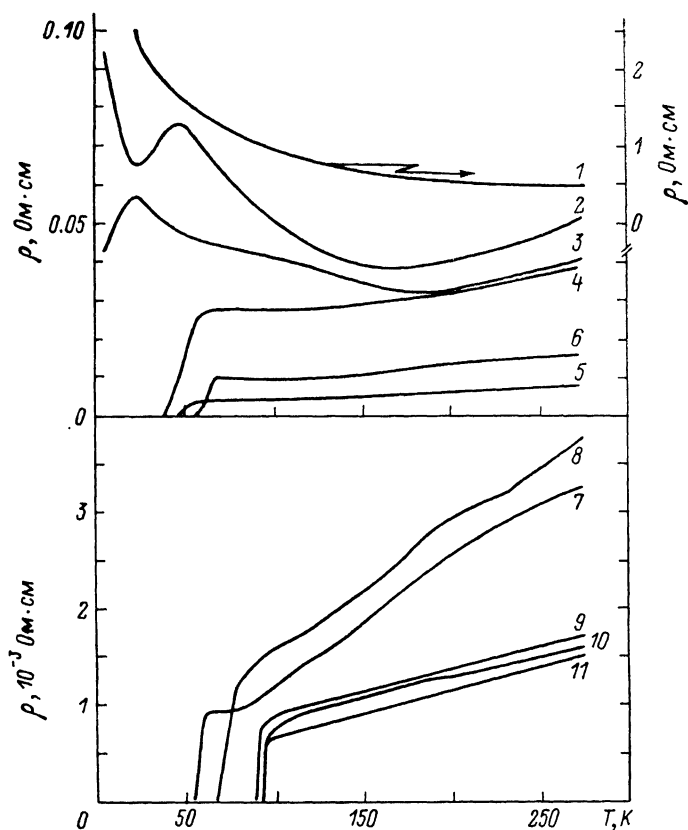


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов с различным содержанием кислорода.

x : 1 — 6.17, 2 — 6.3, 3 — 6.32, 4 — 6.43, 5 — 6.5, 6 — 6.56, 7 — 6.59, 8 — 6.73, 9 — 6.87, 10 — 6.91, 11 — 7.0

Так, из данных [1] следует, что орторомбическая структура сохраняется при $x < 6.3$, в остальных же работах при $x = 6.35 \div 6.40$ наблюдался $O-T$ переход. В то же время зависимости параметров решетки a , b и c от содержания кислорода, полученные в настоящей работе и [3], практически совпадают, что говорит об отсутствии решающего влияния на результаты способа изменения содержания кислорода. Об этом же свидетельствует сравнение зависимостей температуры сверхпроводящего перехода T_c от содержания кислорода x . Зависимость $T_c(x)$ (рис. 2) получена из температурных зависимостей удельного сопротивления (рис. 3). На рис. 2 приведены также результаты работ [1-3]. В [1, 2] T_c определялась из электрических измерений, а в [3] — из магнитных. Температура T_c определялась как температура, соответствующая середине сверхпроводящего перехода. Отметим общий для всех работ характер зависимостей $T_c(x)$. Он заключается в уменьшении T_c при уменьшении x и существовании двух «плато» при $T_c \approx 90$ и ≈ 60 К. Кроме того, как видно из рис. 2, за исключением области $O-T$ перехода, наблюдается хорошее количественное совпадение результатов.

Обратимся теперь к результатам электрических измерений (рис. 3—5). Особо следует отметить обнаруженную в настоящей работе эволюцию характера аномалии температурной зависимости сопротивления в области 180 К при изменении содержания кислорода (рис. 3). Ранее [4, 5] мы сообщали о том, что как в керамике, так и монокристаллах $YBa_2Cu_3O_x$ наблюдается излом зависимости $\rho(T)$ около 180 К. Из рис. 3 следует, что при изменении x от 7.0 до 6.3 излом в зависимости $\rho(T)$ в этой области температур превращается в ярко выраженный минимум. При этом происходит потеря сверхпроводящих свойств керамики. При дальнейшем уменьшении x зависимость $\rho(T)$ приобретает полупроводниковый характер во всей исследованной области температур и не имеет особенности в области 180 К. Обратим внимание на то, что описанное изменение характера аномалии $\rho(T)$ происходит для составов, близких к $O-T$ переходу.

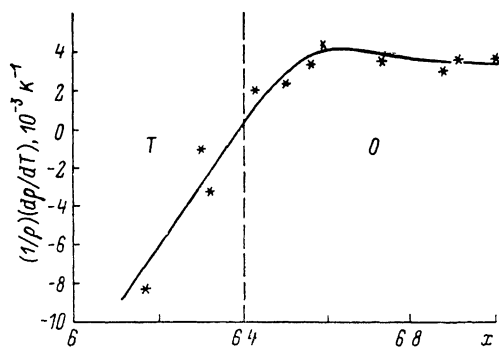


Рис. 4. Зависимость ТКС, вычисленного при 160 К для образцов с разным содержанием кислорода.

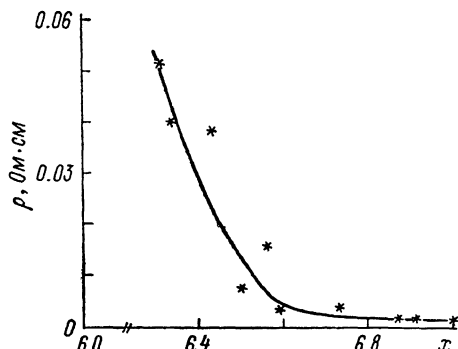


Рис. 5. Зависимость удельного сопротивления при 273 К от содержания кислорода.

Для иллюстрации этого факта на рис. 4 приведена зависимость температурного коэффициента сопротивления (ТКС), вычисленного при 160 К, от содержания кислорода x . Видно, что ТКС меняет знак в области $O-T$ перехода, причем при изменении x от 7.0 до 6.6 ТКС растет, а при дальнейшем уменьшении x ТКС начинает уменьшаться. Зависимость ТКС (x) интересно сравнить с зависимостью удельного сопротивления при 273 К от содержания кислорода x (рис. 5). Из этого рисунка видно, что в области изменения x от 7.0 до приблизительно 6.6 $\rho(273\text{ К})$ медленно увеличивается, тогда как при дальнейшем уменьшении x наблюдается быстрый рост удельного сопротивления. Сравнение рис. 4 и 5 показывает, что уменьшение ТКС и быстрый рост удельного сопротивления возникают при примерно одинаковом $x \approx 6.6$.

В связи с аномальным поведением $\rho(T)$ в области 180 К следует отметить работы [6, 7], в которых было обнаружено изменение параметров решетки керамики $YBa_2Cu_3O_x$ вблизи этой температуры. Кроме того, в области температур 170—200 К наблюдались аномалии других физических свойств (см., например, [8, 9]).

Интересно отметить, что для составов $YBa_2Cu_3O_{6.3}$ и $YBa_2Cu_3O_{6.32}$, находящихся вблизи $O-T$ перехода и обнаруживающих минимум в температурной зависимости сопротивления вблизи 180 К, в области низких температур наблюдается падение сопротивления, а для одного из этих составов при уменьшении температуры — дальнейший его рост (рис. 3). Такое поведение $\rho(T)$ известно для гранулированных сверхпроводников как явление квазивозвратной сверхпроводимости [10, 11]. При дальнейшем уменьшении x , как уже отмечалось, наблюдается полупроводниковый характер зависимости $\rho(T)$ во всей измеренной области температур. При этом исчезают как аномалия вблизи 180 К, так и низкотемпературные особенности $\rho(T)$.

Работа выполнена в рамках проекта № 347 Государственной программы по сверхпроводимости.

- [1] Cava R. J., Batlogg B., Chem C. H., Rietman E. A., Zahurak S. M., Werder D. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 10. P. 5719—5721.
- [2] Грабой И. Э., Зубов И. В., Илюшин А. С., Кауль А. Р., Метлин Ю. Г., Мощалков В. В., Муттик И. Г., Никанорова И. А., Самарин Н. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 11. С. 3436—3443.
- [3] Jorgensen J. D., Veal B. W., Paulikas A. P. // Nowicki L. J., Grabtree G. W., Claus H., Kwok W. K. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. N 4. P. 1863—1877.
- [4] Копелевич Я. В., Леманов В. В., Сонин Э. Б., Сырников П. П. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 8. С. 2432—2436.
- [5] Копелевич Я. В., Леманов В. В., Сырников П. П. // ФТТ. 1988. № 10. С. 3186—3188.
- [6] Grozier E. D., Alberding N. A., Bauchspiess K. R., Seary A. J., Gyga S. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 16. P. 8288—8293.
- [7] Sun L., Wang Y., Shem H., Cheng X. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 7. P. 5114—5117.
- [8] Гриднев С. А., Иванов О. Н., Лучанинов А. Г. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1989. Т. 53. № 7. С. 1349—1352.
- [9] Кисиль О. И., Круглов А. Б., Кузнецов А. В., Протасов Е. А., Соболев В. П. // ФНТ. 1989. Т. 15. № 9. С. 981—984.
- [10] Габович А. М., Мойсеев Д. П. // УФН. 1986. Т. 150. № 4. С. 599—623.
- [11] Белевцев Б. И. // УФН. 1990. Т. 160. № 1. С. 65—98.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
31 августа 1990 г.