

## Механизм термического распада нестехиометрического соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$

© Ю.В. Блинова, С.Г. Титова\*, С.В. Сударева, Е.П. Романов

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

\* Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

E-mail: jml@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 21 мая 2008 г.)

В окончательной редакции 6 ноября 2008 г.)

Рентгенографически методом полнопрофильного анализа дифракционных линий исследован процесс распада нестехиометрического высокотемпературного сверхпроводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  при  $200^\circ\text{C}$  на воздухе. Найдены два механизма течения распада. Первый — расслоение на две фазы с различным содержанием кислорода — протекает непрерывно. Второй — разупорядочение тяжелых атомов Y, Ba, Ba, Y в направлении кристаллографической оси  $c$  — начинается после 20–35 h отжига и прогрессирует при дальнейшем отжиге.

Работа выполнена по плану РАН (тема № г.р. 01.2.006 13392) при частичной поддержке грантов РФФИ № 06-03-33039а и НШ-556.226.3.

PACS: 74.72.Bk, 61.05.cp

В настоящее время композиты на основе высокотемпературного соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (123) показывают наиболее высокие значения критической плотности тока. По мнению специалистов, этим композитам принадлежит будущее в отношении их практического использования. В связи с этим возникает проблема устойчивости структуры фазы 123 при нормальной и несколько повышенной ( $100\text{--}200^\circ\text{C}$ ) температурах. Как известно, структура напрямую определяет критическую плотность тока. Из теоретической работы [1] следует, что в нестехиометрическом соединении  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  при отжиге ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ) должно происходить расслоение по кислороду на две фазы: сначала на две ортофазы, обогащенную и обедненную кислородом по сравнению с исходным состоянием, затем (на более поздних стадиях) на орто- и тетрафазы. В наших предыдущих работах [2,3] показано, что при температуре  $200^\circ\text{C}$  распад происходит по более сложной схеме: расслоение по кислороду порождает разупорядочение тяжелых атомов Y, Ba, Ba, Y.

Задачей настоящей работы является изучение термического распада нестехиометрического соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  методом полнопрофильного анализа рентгеновских дифракционных линий.

Остановимся более подробно на наших прежних результатах, касающихся распада. В работе [2] при электронно-микроскопическом исследовании в плоскости (001) очень тонких монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  (исходное состояние — ортофаза с параметрами  $a \approx 3.82 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 3.88 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 11.67 \text{ \AA}$ ) после отжига при  $200^\circ\text{C}$  на воздухе было обнаружено, что распад этого соединения действительно осуществляется путем расслоения по кислороду на две фазы с разными параметрами решетки. При этом матрица образца обедняется кислородом, степень ромбичности решетки

$\gamma = (b - a)/(a + b)$  постепенно уменьшается, сверхпроводящие свойства ухудшаются. После 100 h отжига в матрице с  $\gamma \rightarrow 0$  присутствуют в большом количестве частицы размером  $\sim 100 \text{ \AA}$  и выше с повышенным содержанием кислорода ( $\rightarrow \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ) и большой величиной  $\gamma$ . Монокристаллы соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ , пролежавшие 10 лет при комнатной температуре в эксикаторе, оказались в состоянии аналогичного распада [4].

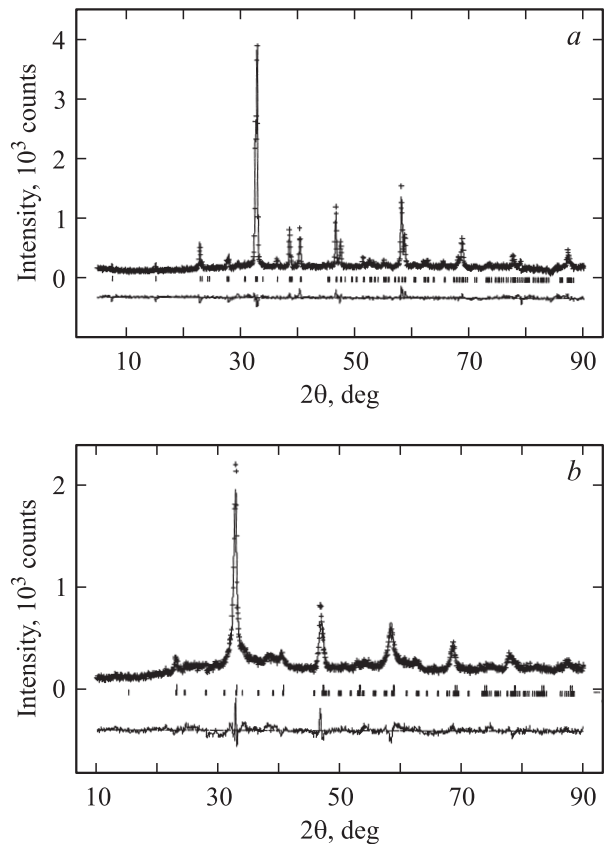
При электронно-микроскопическом исследовании [3] крупных монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8} + 1.5 \text{ wt.}\% \text{ Ce}$  в плоскостях, содержащих ось  $c$ , после отжига ( $200^\circ\text{C}$ , 10 h на воздухе) была обнаружена стадия распада, сопровождающаяся разупорядочением тяжелых атомов Y, Ba, Ba, Y в направлении оси  $c$ . Сравнение образцов с церием и без него показало, что присутствие церия замедляет распад, что оказалось благоприятным при изучении этого процесса в электронном микроскопе. Установлено, что процесс разупорядочения осуществляется с помощью образования пакетов из дефектов упаковки по плоскостям (001). Конечным результатом нарушения порядка в направлении оси  $c$  является образование кубической решетки. Это проявляется в том, что на электронограммах, содержащих ось  $c^*$ , усиливается каждый третий рефлекс в направлении [001]\*. В исходном состоянии монокристалла также были обнаружены дефекты упаковки по плоскостям (001) в небольшом количестве, т. е. надо полагать, что энергия образования такого дефекта в оксиде достаточно низка. После отжига ( $200^\circ\text{C}$ , 100 h на воздухе) на всех электронных микрофотографиях соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  (Ce) одновременно наблюдались упорядоченные области с параметром  $c \sim 3a$  и разупорядоченные области кубической фазы с параметром  $c \sim a$ . На электронограммах при этом одновременно присутствовали рефлексы от фазы 123, упорядоченной

по тяжелым атомам, и рефлексы разупорядоченной кубической фазы (усиление каждого третьего рефлекса в направлении  $c^*$ ).

В некоторых участках образца наряду с дефектами упаковки наблюдалось выделение частиц фаз  $Y_2Ba_4Cu_7O_x$  и  $Y_4Ba_4Cu_8O_x$  в виде белых пятнышек, располагающихся на дефектах упаковки; на электронограмме в этом случае присутствовали дебаевские кольца от фаз  $Y_2Ba_4Cu_7O_x$  и  $Y_2Ba_4Cu_8O_x$ . Примечательно, что эти фазы формируются в 123 с помощью образования дефекта упаковки по (001), т.е. в принципе они должны сопровождать пакеты из большого количества дефектов упаковки. Однако на порошковых рентгеновских дифрактограммах нелегированного оксида  $YBa_2Cu_3O_{6.8}$  после отжига ( $200^\circ\text{C}$ , 100 h на воздухе) обнаружена только одна линия (001) фазы 248 ( $2\theta = 6.5^\circ$ ). Это означает, что количество фаз  $Y_2Ba_4Cu_7O_x$  и  $Y_2Ba_4Cu_8O_x$  мало и/или области когерентного рассеяния для них малы.

В настоящей работе исследование механизма термического распада фазы 123 после отжига при  $200^\circ\text{C}$  на воздухе выполнено с помощью рентгеноструктурного анализа порошковых образцов. В качестве объектов исследования были использованы керамические таблетки  $YBa_2Cu_3O_{6.8}$ , приготовленные с помощью стандартного твердофазного метода [5]. Керамические таблетки были подвергнуты отжигу при  $200^\circ\text{C}$  в течение 2, 4, 10, 20, 35, 100 h на воздухе. Контроль содержания кислорода в образцах до и после отжига осуществляли методами иодометрического титрования и гравиметрии. Потери кислорода после отжига при  $200^\circ\text{C}$  практически отсутствовали. Образцы исследовали рентгенографически с помощью высокочувствительного порошкового дифрактометра STADI-P STOE в излучении  $CuK\alpha_1$  (Ge-монохроматор, диапазон  $2\theta = 10-90^\circ$ , шаг сканирования  $0.02^\circ$ ).

Полнопрофильный анализ выполнен с помощью программного комплекса GSAS [6]. Фон аппроксимировали с помощью полинома Чебышева с восьмью параметрами, тепловые факторы рассчитывали в изотропной форме  $U_{iso} = \exp(-8\pi^2 B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ , использовали функцию профиля линии псевдо-Войта с 8–12 профильными коэффициентами. В качестве исходной использована следующая модель решетки [7]: пространственная группа  $R\bar{3}m$ , координаты атомов Y ( $1/2\ 1/2\ 1/2$ ), Ba ( $1/2\ 1/2\ z$ ),  $z \sim 0.184$ , Cu1 (0 0 0), Cu2 (0 0  $z$ ),  $z \sim 0.356$ , O1 ( $0\ 1/2\ 0$ ), O2 ( $1/2\ 0\ z$ ),  $z \sim 0.378$ , O3 ( $0\ 1/2\ z$ ),  $z \sim 0.379$ , O4 (0 0  $z$ ),  $z \sim 0.159$ . При анализе структуры предполагали, что общее содержание Y и Ba в процессе отжига не меняется, но возможно их перераспределение. Экспериментальная, расчетная и разностная дифрактограммы для образца  $YBa_2Cu_3O_{6.8}$  в исходном состоянии и после отжига ( $200^\circ\text{C}$ , 100 h), полученные с помощью полнопрофильного анализа, приведены на рис. 1. Достигнутые факторы достоверности составляли:  $\chi^2 \sim 1.3-2.9$ ,  $R_B \sim 10\%$ ,  $\omega R_p \sim 4-11\%$ ,  $R_p \sim 3-8\%$ ; будучи минимальными для исходного образца, они возрастают при увеличении

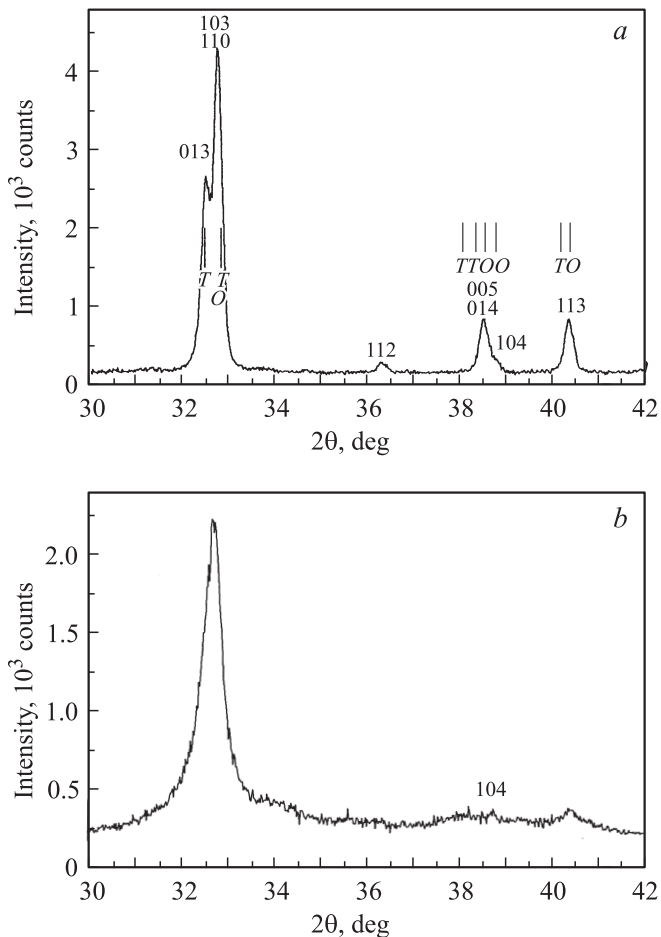


**Рис. 1.** Экспериментальная, расчетная и разностная дифрактограммы  $YBa_2Cu_3O_{6.8}$ . *a* — исходное состояние, *b* — отжиг при  $200^\circ\text{C}$  в течение 100 h на воздухе.

времени отжига и соответственно степени дефектности. Данные рассчитаны в предположении ромбической структуры для исходного состояния образца и ромбической структуры в сочетании с кубической (продукт разупорядочения тяжелых атомов) для образца после низкотемпературного отжига. На рис. 1, *b* верхний ряд штрихов соответствует кубической фазе, ее содержание  $\sim 52\text{ mol.}\%$ .

На начальном этапе термического ( $200^\circ\text{C}$ ) распада керамики 123 происходит расслоение по кислороду. Линии (020, 006) и (200) (угловой интервал  $2\theta = 46-48^\circ$ ) исходной ромбической фазы ( $a \neq b$ ,  $c \approx 3a$ ) уже после 4 h отжига начинают приобретать асимметрию, которая постепенно нарастает по мере отжига (10, 20 h) в сторону нахождения предполагаемого пика (200) тетрагональной фазы, что свидетельствует о постепенном обеднении матрицы кислородом.

После 20–35 h отжига начинается и затем прогрессирует процесс разупорядочения тяжелых атомов. На дифрактограмме это проявляется в следующем. Рассмотрим область углов  $2\theta = 30-42^\circ$ , где находятся линии (013, 103–110), (112), (005–014, 104) и (113) (рис. 2). В исходном состоянии это довольно узкие линии, причем первый триплет расщеплен (рис. 2, *a*). После отжига ( $200^\circ\text{C}$ , 20 h) они мало изменяются,



**Рис. 2.** Фрагменты рентгеновских дифрактограмм  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ . *a* — исходное состояние, *b* — отжиг при  $200^\circ\text{C}$  в течение 100 h на воздухе.

возрастает только относительная интенсивность линии (013). После 35 h отжига исчезают расщепление триплета (013, 103–110) и пик (112), резко уменьшается высота триплета (005–014, 104). После отжига в течение 100 h (рис. 2, *b*) практически исчезает триплет (005–014, 104), на его месте остается слабое превышение интенсивности над фоном. При этом линии (013, 103–110) и (113) также испытывают заметные изменения: помимо исчезновения расщепления с обеих сторон у основания линии (013, 103–110) появляются наплывы интенсивности (возможно, они связаны с присутствием большого количества дефектов упаковки либо фаз 247, 248); высота пика (113) уменьшается, и линия расширяется.

Этот результат нельзя связать с наличием больших упругих напряжений за счет расслоения по кислороду, так как рассматриваемые триплеты и одиночные линии находятся в области меньших углов ( $2\theta = 30\text{--}42^\circ$ ), чем триплет (006–020, 200),  $2\theta = 46\text{--}48^\circ$ , который в целом немного расширяется (рис. 1). В соответствии с теорией [1], на рис. 2, *a* вертикальными отрезками (с буквенными обозначениями *T* и *O*) показаны воз-

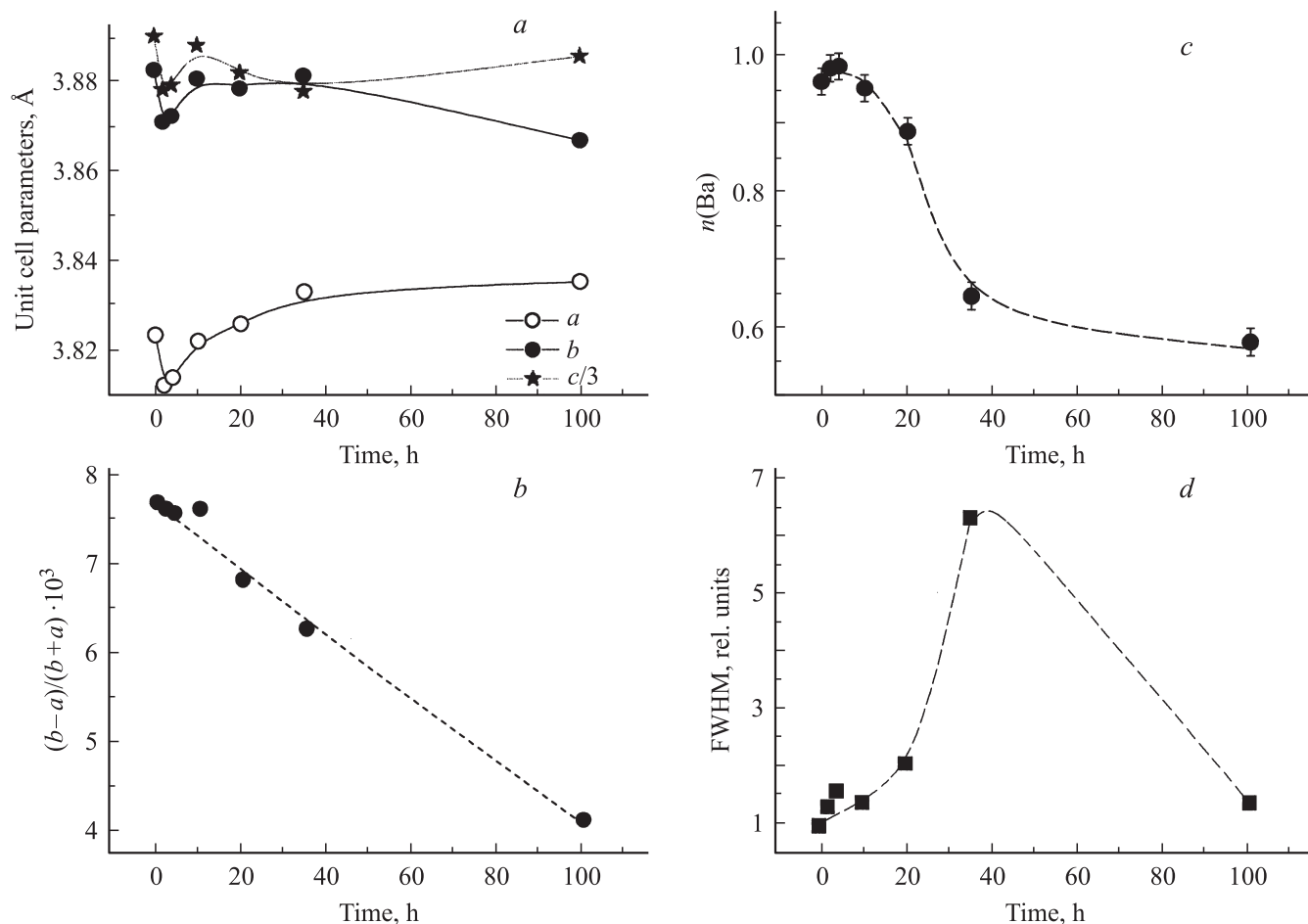
можные пределы расширения линий за счет расслоения по кислороду на две конечные фазы: с тетрагональной (*T*-фаза  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ) и ромбической структурой (*O*-фаза  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ). Видно, что эти пределы малы. Поэтому объяснить наблюдаемые после отжига ( $200^\circ\text{C}$ , 100 h) сильные изменения дифракционных линий (исчезновение расщепленности, расширение некоторых линий, уменьшение интенсивности вплоть до исчезновения) расслоением соединения по кислороду также не представляется возможным.

Как показал анализ всей дифрактограммы в целом, после отжига ( $200^\circ\text{C}$ , 100 h на воздухе) практически исчезли все линии *O*-фазы с индексами  $l \neq 3n$  (которые принадлежат только *O*-фазе с параметром  $c \approx 3a$ ); исчезло расщепление групп линий, содержащих линии *O*-фазы с  $l = 3n$ : 003–010, 100; 013, 103–110; 006–020, 200; 116–123, 213; 026, 206–220. В первом приближении можно заключить, что указанные группы линий превратились в одиночные расширенные линии фазы с кубической структурой: 010, 110, 020, 121, 202. Параметр этой кубической фазы  $a \sim 3.86 \text{ \AA}$ . Сохранение линий 010 и 111 (в исходном состоянии это линия 112 *O*-фазы) свидетельствует о том, что образовавшаяся кубическая фаза имеет структуру типа CsCl. Этот результат можно объяснить разупорядочением тяжелых атомов Y, Ba, Ва, Y в направлении оси *c* и исчезновением в связи с этим утроения периода *a* в указанном направлении. Как отмечалось в [3], этот процесс осуществляется путем образования пакетов из дефектов упаковки по плоскостям (001).

В полном соответствии с приведенными выше данными расчет по программе GSAS [6] показал следующие результаты: после 20 h отжига кубической фазы в образце еще нет; после 35 h отжига она составляет  $\sim 11 \text{ mol.}\%$  от матрицы образца, после 100 h отжига содержание кубической фазы составляет уже  $\sim 52 \text{ mol.}\%$ .

При появлении в образце большого количества кубической фазы ( $\sim 50\%$ ) диамагнитный отклик системы падает приблизительно в 4 раза [2]. Однако температура начала сверхпроводящего перехода повышается с 80 K (в исходном состоянии  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ ) до 90 K после отжига ( $200^\circ\text{C}$ , 100 h), что мы связываем с присутствием в образце большого количества мелких частиц фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{\sim 7}$  (результат расслоения по кислороду), которые образуют единую систему сверхпроводящих нитей. Дальнейшее увеличение времени отжига приводит к еще большему падению диамагнитного отклика.

Сравнительное исследование оптической проводимости  $\sigma(\omega)$  монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  в исходном состоянии и после отжига ( $200^\circ\text{C}$ , 100 h на воздухе) [10,11] подтверждает факт фазового расслоения. После указанного отжига в образце появились следующие фазы: одна — с хорошей металлической проводимостью (можно полагать, что эта фаза  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  в виде скоррелированных частиц), другая — со свойствами изолятора (обедненная кислородом матрица с пониженной орторомбичностью + кубическая фаза).



**Рис. 3.** Результаты полнопрофильного анализа дифракционных линий  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  в зависимости от времени отжига при  $200^\circ\text{C}$ .  $a$  — параметры элементарной ячейки  $a$ ,  $b$  и  $c/3$ ;  $b$  — степень ромбичности  $\gamma = (b - a)/(a + b)$ ;  $c$  — степень заполнения барием собственных позиций;  $d$  — относительная ширина на полувысоте дифракционных линий (значение FWHM в начале отжига принято за единицу). Линии проведены произвольно, погрешности указаны в том случае, если они превышают размер символа.

Изменения параметров ячейки  $O$ -фазы в зависимости от времени отжига показаны на рис. 3,  $a$ . Обращает на себя внимание небольшая особенность при малых (2–4 h) временах отжига, возможно, связанная с релаксированными процессами. Однако можно отметить следующую интересную взаимосвязь: уменьшение всех параметров решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  в первые 2–4 h отжига совпадает по времени с небольшим увеличением степени порядка в расположении атомов Y, Ba (ср. рис. 3,  $a$ ,  $b$ ). Возможно, некоторое повышение степени порядка обуславливает отмеченную особенность в поведении параметров решетки в самом начале отжига. Увеличение времени выдержки свыше 35 h приводит к резкому уменьшению разницы  $(b - a)$ , связанному с уменьшением параметра ячейки  $b$ , и к росту параметра  $c$  (рис. 3,  $a$ ), что соответствует литературным данным [7] о поведении параметров ячейки при уменьшении содержания кислорода. Все это указывает на то, что основная фаза с ромбической структурой обедняется кислородом при отжиге, при этом зависимость степени ромбичности  $\gamma$  от

времени отжига (рис. 3,  $b$ ) имеет практически линейный характер.

Из рис. 3,  $b$  видно, что увеличение времени отжига свыше 20 h приводит к резкому уменьшению  $n(\text{Ba})$  — заполнения барием собственных позиций, т.е. к разупорядочению Y и Ba, и к стабилизации при больших временах отжига (100 h) величины  $n(\text{Ba}) \sim 0.6$ . Заметим, что при полностью (100%) разупорядоченном состоянии атомов иттрия и бария  $n(\text{Ba}) = 1/3$ , т.е. полного разупорядочения матрицы после 100 h отжига не достигается. Обратим внимание на то, что зависимости  $\gamma$  и  $n(\text{Ba})$  от времени отжига имеют различный характер. Это свидетельствует о параллельно протекающих двух различных процессах — обеднении орторомбической фазы кислородом и разупорядочении тяжелых атомов. Можно предположить, что возникновение кубической фазы также сопровождается перераспределением кислорода в пользу малых частиц  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

Независимо определенная ширина дифракционных линий (FWHM — ширина на полувысоте) демонстри-

рует немонотонный ход: при малом времени отжига, как и на всех остальных зависимостях, наблюдается слабая аномалия; увеличение времени отжига до 35 h сопровождается ростом ширины дифракционной линии, дальнейший отжиг (100 h) приводит к ее уменьшению почти до исходного состояния. Увеличение ширины дифракционных линий может быть связано в первую очередь с неоднородным состоянием материала: расслоением по кислороду, образованием дефектов упаковки и фаз  $Y_2Ba_4Cu_7O_x$  и  $Y_2Ba_4Cu_8O_x$  на их основе. Другой причиной увеличения ширины линий могут быть упругие напряжения, которые возникают между обедненной кислородом матрицей и включениями фазы с высоким содержанием кислорода. Уменьшение ширины дифракционных линий при больших временах отжига (100 h) можно объяснить релаксацией упругих напряжений при перестройке структуры, сопровождающейся разупорядочением тяжелых атомов, появлением кубической решетки.

Таким образом, механизм распада соединения  $YBa_2Cu_3O_{6.8}$  при 200°C (на воздухе) включает два процесса. Первый — расслоение по кислороду на две фазы с разными параметрами решетки — протекает непрерывно (вплоть до 100 h отжига). Второй — разупорядочение тяжелых атомов Y, Ba, Ba, Y в направлении оси  $c$  в основном под действием упругих напряжений. Процесс разупорядочения начинается после  $\sim 20$ –35 h отжига, прогрессирует при дальнейшем отжиге и проявляется в образовании кубической фазы с параметром  $a \sim c/3 \approx 3.8 \text{ \AA}$ . Количество кубической фазы нарастает по мере отжига. После 100 h отжига ее содержание начинает превышать содержание исходной фазы с ромбической структурой, степень ромбичности и содержание кислорода в которой линейно уменьшаются в процессе отжига.

## Список литературы

- [1] A.G. Khachatryan, S.V. Semenovskaya, J.W. Morris. Phys. Rev. B **37**, 4, 2243 (1988).
- [2] S.V. Sudareva, E.I. Kuznetsova, T.P. Krinitsina, I.B. Bobylev, E.P. Romanov. Physica C **331**, 263 (2000).
- [3] С.В. Сударева, Е.П. Романов, Т.П. Криницина, Е.И. Кузнецова, Ю.В. Блинова, И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева, А.М. Бурханов. ФММ **106**, 4, 378 (2008).
- [4] Е.И. Кузнецова, Ю.В. Блинова, С.В. Сударева, Т.П. Криницина, И.Б. Бобылева, Е.П. Романов. ФММ **102**, 2, 229 (2006).
- [5] Е.И. Кузнецова, Т.П. Криницина, С.В. Сударева, И.Б. Бобылев, Е.П. Романов. ФММ **81**, 4, 113 (1996).
- [6] A.C. Larson, R.B. Von Dreele, M.Lujan, jr. GSAS — Generak crystal structure refinement program. Neutron Scattering Center. MS-H805. Los Alamos, USA (1994). NM 87545.
- [7] J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H. Claus, W.K. Kwok. Phys. Rev. B. **41**, 1863 (1990).
- [8] С.В. Сударева, Е.П. Романов, Е.И. Кузнецова, Т.П. Криницина, И.Б. Бобылев, Ю.В. Блинова. Первая Международная конференция „Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости“. Сб. расширенных тезисов. М. — Звенигород (2004). 180 с.
- [9] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева, С.В. Сударева, Е.П. Романов. ФММ **103**, 4, 420 (2007).
- [10] А.А. Махнев, Л.В. Номерованная, М.М. Кириллова, Н.М. Чеботарев, С.В. Наумов, М.А. Коротин. Сверхпроводимость: физика, химия, техника **4**, 4, 700 (1991).
- [11] Е.И. Кузнецова, Л.В. Номерованная, А.А. Махнев, С.В. Сударева, Е.П. Романов. ФММ **88**, 1, 38 (1999).