

05.4

© 1990

НЕОБЫЧНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ ВЕЛИЧИНАМИ y , T_c
И ПАРАМЕТРАМИ РЕШЕТКИ $YBa_2Cu_3O_y$
ПОСЛЕ ХИМИЧЕСКОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ
КИСЛОРОДА ВОДОРОДОМ

Ю.М. Байков, С.К. Филатов,
В.В. Семиин, С.Л. Шохор,
М.Г. Горская

Варьирование кислородной подструктуры открывает новые проявления высокотемпературной сверхпроводимости оксидными материалами. В [1] мы сообщали об обнаружении необычного эффекта — неизменности (или слабых изменениях) величины параметра решетки с $YBa_2Cu_3O_y$ при химическом извлечении кислорода восстановительным агентом (дводородом) при относительно низкой температуре (443–473 К) в широких интервалах y от 6.9 до 6.15 в случае использования в качестве исходного материала ромбического образца и от 6.3 до 5.98 при извлечении кислорода из тетрагональной фазы. Отмечалось также сохранение такими образцами сверхпроводящих свойств до аномально низких значений y . В частности, образец ромбической фазы с $y = 6.28$, по данным диамагнитных измерений, характеризуется величиной $T_c = 70$ К, его отжиг в вакууме при $T > 600$ К и постоянном y приводит к резкому возрастанию параметра c до обычного значения [2 и др.], соответствующего столь малому y , и потере сверхпроводимости.

В настоящей работе приводятся новые сведения о последствиях низкотемпературного химического извлечения кислорода из купрата бария-иттрия. Описаны изменения параметров a и b кристаллической решетки. Помимо экспериментов с порошками производственного синтеза выполнены опыты на керамиках (таблетках), синтезированных из других реактивов марки ЧДА. Проведены систематические измерения комплексной диамагнитной восприимчивости ($\chi = \chi' + i\chi''$) [3]. Даны возможные объяснения обнаруженных эффектов.

Опыты по воздействию H_2 на образцы описаны в [1]. Рентгенографическое исследование проводилось на дифрактометре ДРОН-2 в $CuK\alpha$ -излучении с германием в качестве внутреннего эталона. Параметры элементарной ячейки (см. рисунок) определялись методом НК по 5–12 пикам.

Из рисунка видно, что химическое извлечение кислорода при относительно низких температурах 443–473 К влияет на решетку иначе, чем высокотемпературная обработка. Основное отличие состоит в том, что при низкотемпературном извлечении кислорода в первом приближении можно говорить о неизменности параметра

решетки c как ромбической, так и тетрагональной модификаций. Этот вывод, сделанный в [1] на основании результатов изучения порошков (см. рисунок, а), подтвержден в данной работе исследованиями керамики (см. рисунок, б), синтезированных в иных условиях. Последнее обстоятельство позволяет исключить технологический фактор как причину наблюдаемого эффекта.

Влияние низкотемпературного извлечения кислорода из порошкового материала на параметры решетки a и b в меньшей степени отличается от воздействия высокотемпературной обработки. Как видно из рисунка, а, по мере уменьшения содержания кислорода y в ромбической фазе параметр a возрастает, параметр b уменьшается, т.е. наблюдается традиционное сближение величин a и b . Отличие состоит в том, что это сближение происходит медленнее, вследствие чего ромбическая фаза сохраняется до более низких значений y (6.28 вместо обычного 6.4–6.5 [5, 6 и др.]). Последующий отжиг таких материалов приводит к их необратимому переходу в стабильное в данных условиях тетрагональное состояние, например ромбическая фаза обр. 6 ($y = 6.28$) переходит в тетрагональную фазу обр. 12, без изменения y , аналогично для обр. 4 ($y = 6.35$) и обр. 11.

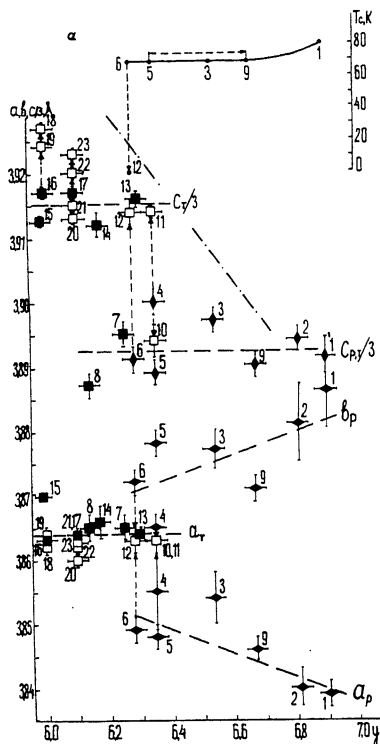
Воздействие H_2 на керамики при 520–530 К выявило аномальное поведение параметра b (см. рисунок, б) – его неизменность при химическом извлечении кислорода от 6.85 до 6.22. При этом параметр a также мало изменяется в интервале 6.85–6.40 и лишь при $y < 6.40$ круто возрастает.

Различия в изменении параметра решетки b при химическом извлечении кислорода, обнаруженные для двух серий исследуемых образцов (см. рисунок, а, б), могли быть вызваны разной температурой взаимодействия с диводородом, разной дисперсностью материала, использованием исходных образцов разного синтеза (см. выше).

Параметр a тетрагональной фазы, содержащей разное количество кислорода ($y = 6.60–5.98$), близок к константе 3.864 Å, что согласуется с известными данными для образцов, подвергнутых высокотемпературной обработке [5 и др.].

Очевидно, что изменения размеров решетки отражают преобразования кристаллической структуры. Фактом является то, что соединение теряет кислород. Неопределенности связаны прежде всего с типом позиций, из которых выходит кислород, и позиций, между которыми он, по-видимому, перераспределяется. Рассмотрим две возможные структурные модели процесса.

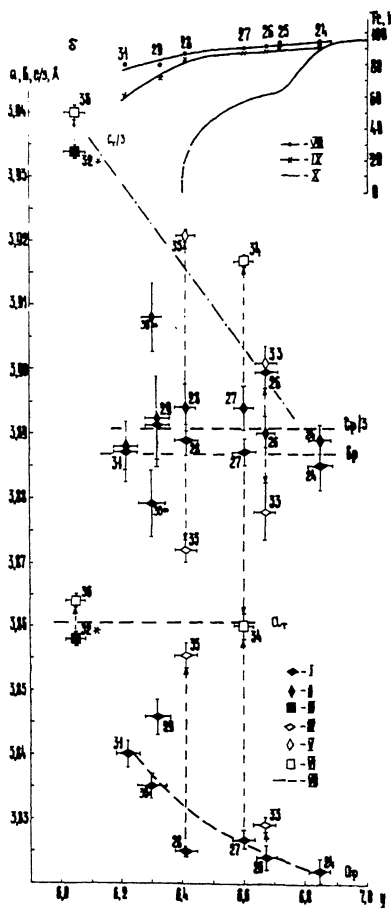
1. Модель кинетической заторможенности. Кислород выходит из цепочек $Si(1)-O$ (позиции $(0\ 1/2\ 0)$). Сохранение высоких значений T_c (см. рисунок) может быть объяснено тем, что остаются неизменными малые значения c вследствие заторможенности перестройки структуры при относительно низкой температуре. На этом основании, сопоставляя условия проявления этим соединением высокотемпературной сверхпроводимости, можно говорить о приоритете условия малого параметра c (малых межслоевых расстояний) по сравнению с условием



Зависимость параметров элементарной ячейки a , c и $c/3$ и критической температуры T_c соединения $YBa_2Cu_3O_y$ от содержания кислорода y после химического извлечения кислорода диводородом, а также последующего отжига образцов.

а) Опыты при 443–473 К на порошках ромбической фазы с исходным $y = 6.9$ (точки 1–8) и тетрагональной фазы с $y = 6.3$ (точки 13–17); образцы после отжига в вакууме без изменения состава ромбических (точка 10 получена по обр. 4 при 643 К, точка 11 – по 4 при 773 К, 12 – по 6 при 793 К) и тетрагональных (18 и 19 – по 6 при 673 и 773 К соответственно, 20–23 – по 17 при 573, 588, 633 и 823 К соответственно) образцов; обр. 9 получен отжигом обр. 5 на воздухе при 523 К.

б) Опыты при 520–530 К на керамиках ромбической фазы с исходным $y = 6.85$ (точки 24–32); образцы после отжига в вакууме без изменения химического состава (33 – по 26 при 723, 34 – по 27 при 723 К, 35 – по 28 при 723 К, 36 – по 32 при



Продолжение

957 K). 1 - образцы после реакции с H_2 , ромбическая фаза, параметры a, b ; II - то же, параметр $c/3$; III - то же, тетрагональная фаза, параметры a и $c/3$; 1У - образцы типа 1-III после отжига без изменения химического состава, ромбическая фаза, параметры a, b ; У - то же, параметр $c/3$; У1 - то же, тетрагональная фаза, параметры $a, c/3$; УП - зависимость c от y по [2]; УШ - T_c начала возникновения сверхпроводимости по χ ; 1X - T_c начала возникновения объемной сверхпроводимости по χ'' ; X - T_c , литературные данные по 10% от максимального значения χ [4]; звездочкой помечены номера двухфазных образцов.

высокого общего содержания кислорода \mathcal{U} . Последующий отжиг образцов при температуре >600 К приводит к релаксации структуры, в частности к увеличению c и потере сверхпроводимости.

2. Модель автономного перераспределения кислорода. Высокие T_c образцов, потерявших значительные количества кислорода в реакции с H_2 , могут быть объяснены сохранением кислорода в цепочках $Cu(1^2)-O$ и его выходом из вершины (OOZ) или основания ($1/2 OZ$, $O 1/2 Z$) пирамиды $Cu(2)O_5$. Последующий отжиг приводит к переходу части атомов кислорода из цепочек в освободившиеся при реакции с H_2 позиции, что сопровождается снижением T_c вплоть до потери сверхпроводимости. В качестве решающего условия проявления высокотемпературной сверхпроводимости здесь выступает высокая степень заселенности цепочек атомами кислорода.

Возможны комбинированные модели, включающие одновременно несколько компонентов, например заторможенность перестройки и перераспределение кислорода. Различное соотношение компонентов может вызвать разные изменения параметров решетки (см., например, параметр b на рисунке, а, б).

Таким образом, обнаруженное в [1] явление сохранения высоких T_c после химического извлечения кислорода из $YBa_2Cu_3O_y$ характеризуется гораздо меньшей, чем обычно [5, 6 и др.], анизотропией деформаций решетки: фактически неизменностью параметра c ромбической и тетрагональной фаз, слабым уменьшением или неизменностью величины b и меньшим, чем обычно, возрастанием параметра a ромбической фазы. Такой характер деформаций позволяет объяснить сохранение высокотемпературной сверхпроводимости как кинетической заторможенностью перестройки структуры при относительно низкой температуре, так и выходом под действием восстановительного агента тех атомов кислорода, которые в обычных условиях оказывались ненадежными, с сохранением кислорода в цепочках. Определение реальной кристаллической структуры соединения $YBa_2Cu_3O_y$, в котором содержание кислорода уменьшено в результате взаимодействия с восстановительным агентом, является принципиальным для дальнейшего развития теории высокотемпературной сверхпроводимости.

Авторы благодарят В.Н. Андреева и Ф.А. Чудновского за обсуждение методики и результатов электрофизических измерений и представленные образцы керамики.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Байков Ю.М., Филатов С.К., Семинов В.В., Горская М.Г., Шохор С.Л. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 3. С. 76-79.
- [2] Смоллин Ю.И., Шепелев Ю.Ф., Левин А.А. // Ж. неорг. хим. 1989. Т. 34. В. 10. С. 2451-2468.
- [3] Maxwell E., Strongin M. // Phys. Rev. Lett. 1963. V. 10. P. 212.

- [4] Джонстон Д.К. и др. // Высокотемпературные сверхпроводники. М.: Мир, 1988. С. 163-181.
- [5] Оно А., Яхизава Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. Part 2. N 6. P. L2043-L2045.
- [6] Jorgensen J.D., Beno M.A., Hinks D.G. e.a. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 7. P. 3608-3616.

Поступило в Редакцию
17 марта 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 14
05.3; 11

26 июля 1990 г.

© 1990

О ФОРМЕ И ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ
КРИТИЧЕСКОГО ДВУМЕРНОГО ЗАРОДЫША
НА ПОВЕРХНОСТИ [001] КРИСТАЛЛА A_3B_5
ПРИ ЭПИТАКСИАЛЬНОМ РОСТЕ

И.Л. А л е й н е р, Р.А. С у р и с

Обычно считают, что критический зародыш (КЗ), возникающий на поверхности при эпитаксиальном росте кристалла, имеет форму диска и на основании этого оценивают энергию его активации [1]. Однако для В-стабилизированной поверхности [001] кристаллов с решеткой цинковой обманки это не так. Ниже мы покажем, что КЗ, состоящий из двух последовательных слоев А и В, сильно вытянут по оси (110), а энергия его активации существенно меньше, чем у круглого зародыша.

Типичная форма КЗ приведена на рис. 1. Искривленная граница зародыша образуется за счет изломов на атомарно гладкой ступени [2]. Поскольку граница замкнута, изломы должны образовываться как на ступени (110), так и на ступени ($1\bar{1}0$) (рис. 1). На вставке рис. 1 видна неравноценность этих изломов. Это связано с ярко выраженной направленностью химических связей, характерной для кристаллов A_3B_5 . Именно эта неравноценность приводит к КЗ, существенно вытянутому в направлении (110). На ступени (110) образование излома сопряжено, во-первых, с разрывом двух дополнительных химических связей АВ, во-вторых, - с переходом одного атома В в газовую фазу (рис. 2, а). Образование излома на ступеньке ($1\bar{1}0$) (рис. 3, а) не требует ни изменения числа атомов, ни разрыва химических связей. Лишь взаимодействие оборванных связей атомов 1 и 2 (рис. 3, а), а также разница в заполнении электронных оболочек атомов 3 и 4 (рис. 3, а) обуславливают отличие в энергии, которое, очевидно, много меньше, чем энергия химической связи.