Физика низких температур, 1996, т. 22, № 5, с. 572–576

Метастабильность $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ соединения при комнатной температуре

А. П. Бродянский, И. М. Дмитренко, А. И. Эренбург,
А. В. Фомин, О. Л. Попивненко, А. С. Гарбуз

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47

Зафиксировано в тонких пленках YBaCuO зависящее от времени структурное превращение орторомбической $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($T_c \approx 90$ K) в $YBa_2Cu_3O_8$ при температуре 300 K и атмосферном давлении кислорода. Показано, что структурная трансформация идет по схеме $YBa_2Cu_3O_{7-x} \rightarrow Y_2Ba_4Cu_7O_{14+y} \rightarrow YBa_2Cu_4O_8$. Представленные результаты являются первым прямым экспериментальным доказательством метастабильности температурной сверхпроводящей фазы $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($x \approx 0$).

Зафіксовано в тонких плівках YBaCuO залежне від часу структурне перетворення орторомбічної $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($T_c \approx 90$ K) в $YBa_2Cu_3O_8$ при температурі 300 K та атмосферному тиску кисня. Показано, що структурна трансформація проходить за схемою $YBa_2Cu_3O_{7-x} \rightarrow Y_2Ba_4Cu_7O_{14+y} \rightarrow YBa_2Cu_4O_8$. Представлені результати є першим безпосереднім експериментальним доказом метастабільності низькотемпературної надпровідної фази $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($x \approx 0$).

Введение

В семействе $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$ ($n = 0, 1, 2, \ldots$) к настоящему времени были синтезированы в чистом виде три фазы: $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (1-2-3), $Y_2Ba_4Cu_7O_{14+x}$ (2-4-7) и $YBa_2Cu_4O_8$ (1-2-4). Все эти фазы обладают родственной слоистой перовскитоподобной структурой и при высоких значениях кислородного индекса являются высокотемпературными сверхпроводниками. Структурно эти фазы отличаются количеством Cu-O-Cu цепочечных слоев, приходящихся на один структурный фрагмент $BaO\text{-}CuO_2\text{-}Y\text{-}CuO_2\text{-}BaO$ элементарной ячейки. При этом 2-4-7 структура может быть представлена как суперпозиция элементарных блоков структур 1-2-3 и 1-2-4 (с одной или двумя плоскостями Cu-O) (рис. 1) [1]).

Исследованию высокотемпературной ($T \geq 700$ °C) части P–T-диаграммы этого семейства посвящена обширная литература [2–5]. Можно считать установленным [3–5], что вблизи линии плавления (или границы распада) при средних и низких давлениях кислорода ($P_{O_2} \leq 10$ атм) термодинамически стабильной является структура 1-2-3. На основе экстраполяции высокотемпературной части линии фазового равновесия структур 1-2-4/1-2-3 в область низких температур авторы [4,5] высказали предположение, что при $T < 600$ °C при всех давлениях кислорода устойчивой должна быть фаза 1-2-4. Однако до настоящего времени трансформация фазы 1-2-3 в более медьобогащенные структуры YBaCuO при температурах ниже 850 °C никто не наблюдал. Существенным также является тот факт, что вся имеющаяся по данному вопросу экспериментальная информация касается термодинамической стабильности тетрагональной фазы $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ с $x > 0{,}5$. Таким образом, вопрос о том, является ли орторомбическая сверхпроводящая $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($x \approx 0$) истинно метастабильной, остается открытым.

Принципиальность этого вопроса видна из следующих достаточно общих соображений. Если орторомбическая структура 1-2-3 действительно является метастабильной при низких температурах, то к ней не применима теорема Нернста. Это означает, что полный порядок в расположении атомов в кристалле $YBa_2Cu_3O_7$ не должен *a priori* отвечать глобальному минимуму термодинамического потенциала структуры 1-2-3, а может соответствовать лишь одному из возможных локальных минимумов. В последнем случае какие-либо дефектные состояния кристалла (точечные дефекты, частичное катионное разупорядочение, упорядочение по типу локального порядка и др.) могут оказаться термодинамически более выгодными и реализуемыми в реальных образцах $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Поэто-

© А. П. Бродянский, И. М. Дмитренко, А. И. Эренбург, А. В. Фомин, О. Л. Попивненко, А. С. Гарбуз, 1996

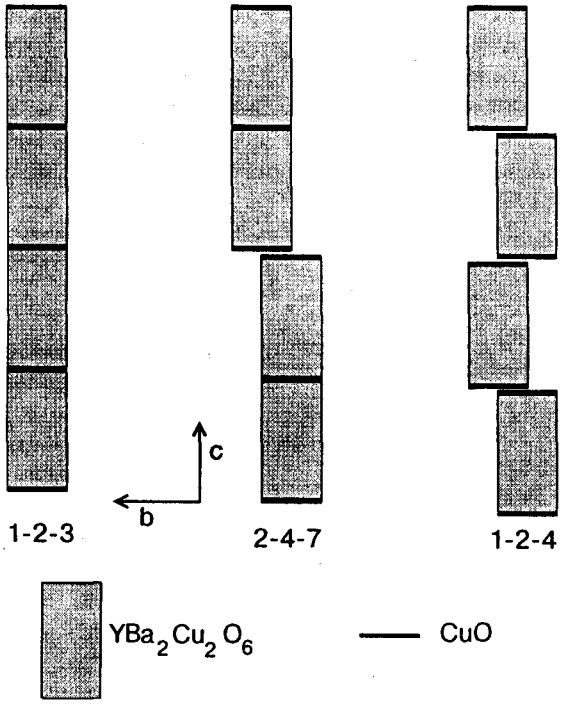

Рис. 1. Схематическое представление кристаллической структуры фаз семейства $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$ для $n = 0, 1, 2$ [1].

му прояснение вопроса о термодинамической устойчивости орторомбической структуры 1-2-3 при низких температурах существенно как с точки зрения кристаллохимических аспектов формирования этого класса соединений, так и для понимания природы высокотемпературной сверхпроводимости в них.

В настоящей работе мы сообщаем о наблюдении в тонких пленках YBaCuO зависящего от времени структурного превращения орторомбической $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($T_c \approx 90$ K) в $YBa_2Cu_4O_8$ при температуре 300 K. Эти результаты являются первым прямым экспериментальным доказательством метастабильности низкотемпературной сверхпроводящей структуры 1-2-3.

Эксперимент

В качестве образцов использовались сверхпроводящие ($T_{c0} = 88$–90 K, $j_c(77\ \text{K}) = (0{,}8-2)\cdot 10^6$ А/см^2, T_{c0} — температура обращения в нуль электросопротивления) монокристаллические тонкие пленки YBaCuO толщиной ~ 2 000 Å с номинальным катионным составом 123, полученные методом импульсного лазерного испарения. Структурное состояние образцов контролировалось методами рентгеноструктурного анализа в CuK_α-излучении на дифрактометре ДРОН-3. Экспозиция образцов осуществлялась при комнатной температуре в сухом воздухе (влажность ≤ 40%) в течение двух лет.

Результаты

В исходном состоянии пленки имели орторомбическую структуру 1-2-3 с преимущественной ориентацией оси *c* перпендикулярно поверхности подложки ($c = 11{,}67$–$11{,}69$ Å). Рентгенограмма одного из образцов приведена на рис. 2,*а*.

После годичной экспозиции в образцах наряду с дифракционными максимумами от структуры 1-2-3 были обнаружены рефлексы, отвечающие отражениям семейства (001) для структуры 2-4-7 (рис. 2,*б*): (004), (00,14) и (00,30). Параметр *c* кристаллической решетки фазы 2-4-7, восстановленный по угловому положению этих линий с использованием стандартной методики экстраполяции вычисленных значений $c_{2-4-7}(\theta)$ к $\theta = 90°$, оказался равным 50,75(6) Å. Соотношение интенсивностей наблюдаемых рефлексов было характерно для структуры 2-4-7 с $T_c \approx 90$ K [6]. Присутствие на рентгенограммах отражений только типа (001) от структуры 2-4-7 свидетельствовало о том, что новая фаза также растет с осью *c*, перпендикулярной поверхности подложки. Одновременно с отражениями от фазы 2-4-7 на рентгенограммах появился широкий колоколообразный максимум в области углов $2\theta \approx 31{,}5°$. Анализ известных структурных данных для фаз, которые могли бы сопутствовать превращению 1-2-3 → 2-4-7 ($BaCuO_2$, $BaCu_2O_2$, Y_2BaCuO_5, $Y_2Cu_2O_5$, CuO, Cu_2O, $YCuO_2$, $YBa_4Cu_3O_{8,5+z}$ ($z \le 0{,}5$) и т.п.), показал, что только две структуры имеют самые сильные единичные отражения в области углов 31,2–31,6 — это $YCuO_2$ (1-0-1) и $YBa_4Cu_3O_{8,5+z}$ (1-4-3).

Таким образом, наблюдаемое нами фазовое превращение описывается уравнением

$$6YBa_2Cu_3O_{7-x} \rightarrow 2Y_2Ba_4Cu_7O_{14+y} + \\ + YCuO_2 + YBa_4Cu_3O_{8,5+z}. \qquad (1)$$

Отметим, что фазами, сопутствующими низкотемпературному превращению 1-2-3 в более медьобогащенные структуры YBaCuO, являются $YCuO_2$ и $YBa_4Cu_3O_{8,5+x}$, в отличие от Y_2BaCuO_5 (2-1-1) и $BaCuO_2$ (0-1-1), наблюдаемых при высокотемпературном распаде $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ при высоком (≥ 35 атм) давлении кислорода [7,8]. Различие может объясняться либо тем, что смесь (2-1-1) + + 3(0-1-1) фаз, отвечающих химическому составу $Y_2Ba_4Cu_4O_{11+\delta}$, является термодинамически невыгодной при низких температурах и атмосфер-

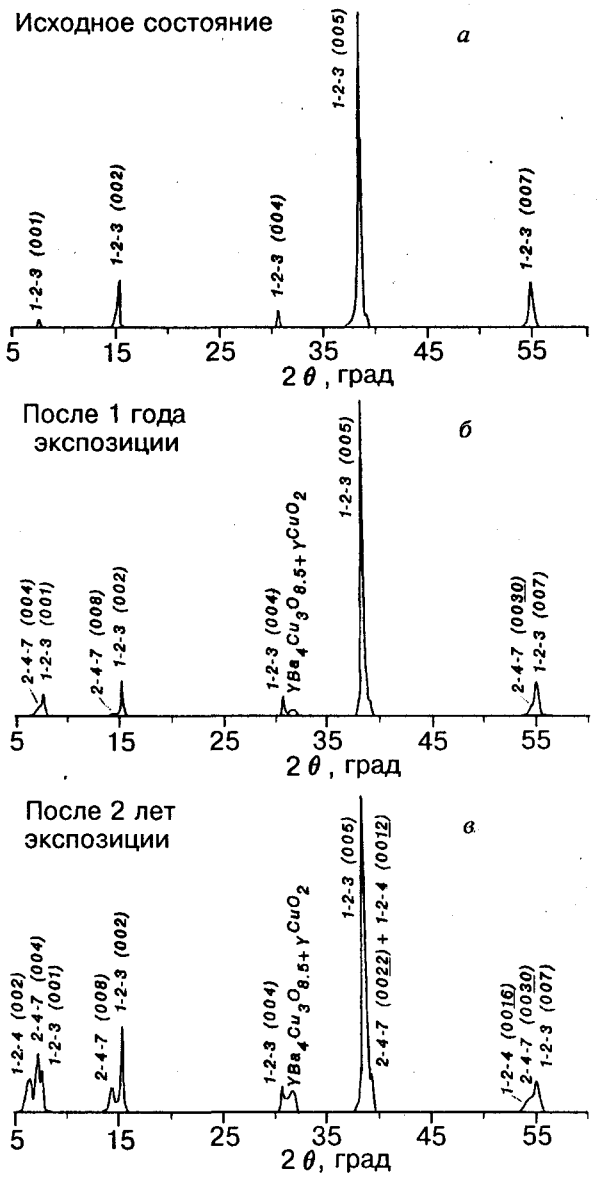

Рис. 2. Экспериментальные рентгенограммы YBaCuO тонкой пленки в исходном состоянии (*а*), после одного года (*б*) и двух лет (*в*) экспозиции при комнатной температуре и атмосферном давлении кислорода.

ном давлении кислорода, либо существенной разницей в кинетике образования фаз, сопутствующих структурной трансформации $YBa_2Cu_3O_{7-x} \rightarrow Y_2Ba_4Cu_7O_{14+y}$ при высоких и при низких температурах.

Дальнейшая экспозиция образцов привела к усилению отражений от фаз 2-4-7, 1-0-1, 1-4-3 и появлению рефлексов типа (001), отвечающих структуре 1-2-4 с параметром решетки $c \simeq 27{,}4$ Å. Рентгенограмма образца после двухлетней экспозиции показана на рис. 2,*в*.* Учитывая, что фаза 1-2-4 появилась существенно позже 2-4-7, можно предположить, что наблюдаемая нами при 300 K структурная трансформация $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ протекает по схеме

$$YBa_2Cu_3O_{7-x} \rightarrow Y_2Ba_4Cu_7O_{14+y} \rightarrow YBa_2Cu_4O_8 , \quad (2)$$

которая обратна известной последовательности структурных переходов при нагреве фазы 1-2-4 на воздухе, когда термодинамически более выгодными становятся поочередно структуры 2-4-7 и 1-2-3 [3,4].

Реакция образования фазы 1-2-4 при комнатной температуре описывается уравнением аналогичным (1):

$$4Y_2Ba_4Cu_7O_{14+y} \rightarrow 6YBa_2Cu_4O_8 + \\ + YCuO_2 + YBa_4Cu_3O_{8,5+z} . \quad (3)$$

Временная динамика изменения решеточных параметров фаз семейства $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$ (для образца, рентгенограмма которого показана на рис. 2) приведена в табл. 1.

Таблица 1

Временная динамика изменений параметров (в Å) кристаллической решетки фаз 1-2-3, 2-4-7 и 1-2-4 в процессе экспозиции при 300 K

	1-2-3			2-4-7	1-2-4
	a	*b*	*c*	*c*	*c*
Исходное состояние	3,83	3,89	11,692 (4)	—	—
После 1 года экспозиции	3,83	3,89	11,698 (2)	50,75 (6)	—
После 2 лет экспозиции	3,83	3,89	11,681 (4)	50,3 (7)	27,4

При количественном анализе изменений фазового состава образцов в процессе экспозиции мы использовали литературные данные о структуре фаз $Y_2Ba_4Cu_7O_{14+y}$ [6], $YBa_2Cu_4O_8$ [9], $YCuO_2$ [10], $YBa_4Cu_3O_{8,5+x}$ [11] и наши данные о структуре фазы $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, восстановленные на основе детального анализа распределения интенсивностей брэгговских рефлексов от структуры 1-2-3 в исследуемых образцах. Результаты количествен-

* В образцах после двухлетней экспозиции рентгенографически наблюдается также небольшое ($\approx 10\%$) количество $BaCO_3$, обусловленное процессами химического взаимодействия материала пленки с атмосферным CO_2. Вследствие малой интенсивности рефлексы от $BaCO_3$ на рис. 2,*в* не показаны.

ного рентгенофазного анализа представлены в табл. 2 (общее количество фаз, участвующих в превращениях (2), принято за 100%). Видно, что к концу второго года экспозиции трансформировалось уже более 20% исходной фазы $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

Таблица 2

Изменения фазового состава образца, связанные с превращением $YBa_2Cu_3O_{6+x} \rightarrow Y_2Ba_4Cu_7O_{14+x} \rightarrow YBa_2Cu_4O_8$

	Молярное содержание, %			
	1-2-3	1-2-3,5	1-2-4	1-4-3 + 1-0-1
Исходное состояние	100,0	—	—	—
После 1 года экспозиции	94,0	3,8	—	2,2
После 2 лет экспозиции	78,7	9,1	4,2	8,0

Обсуждение

Сформулировав выше основные экспериментальные результаты, обсудим кинетические аспекты наблюдаемого низкотемпературного превращения 1-2-3 в структуру 1-2-4.

Учитывая, что новые фазы YBaCuO растут с плоскостью *ab*, параллельной плоскости *ab* исходной структуры 1-2-3, и по аналогии с атомным механизмом высокотемпературного превращения 1-2-4 → 1-2-3 [12,13], обратного наблюдаемому, естественно предположить, что начальному этапу превращения (1) отвечает появление в матрице 1-2-3 планарных дефектов в виде фрагментов структуры 1-2-4 и возрастание со временем концентрации этих специфических дефектов. По нашему мнению, именно стадию превращения (1) и наблюдали в работе [14], исследуя методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения процесс временной деградации $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в различных средах при комнатной температуре. В этих исследованиях было также показано, что скорость возрастания плотности таких специфических планарных дефектов практически не изменяется при вариации внешних условий в широких пределах (степень влажности, вид газовой среды и т.п.). Таким образом, превращение (1) отражает внутреннюю нестабильность структуры 1-2-3 при умеренных и низких температурах.

Анализ уравнения (1) показывает, что для $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ с $x \le 0{,}17$, т.е. при кислородном индексе большем 6,83, реакция распада орторомбической структуры 1-2-3 идет с выделением кислорода. Аналогичная ситуация имеет место для реакции (3), описывающей образование структуры 1-2-4 при кислородном индексе $Y_2Ba_4Cu_7O_{14+y}$, большем 14,75. Рафинирование структуры 1-2-3, проведенное на основе анализа интенсивностей отражений семейства (001) (в лучших образцах наблюдались все отражения этого типа вплоть до (00,15)) с использованием программы «Поликристалл», показало, что, как в исходном состоянии, так и после годичной экспозиции, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ имеет кислородный индекс ≥ 7. Сопоставление соотношения интенсивностей, наблюдаемых в пленках после первого года экспозиции брегговских рефлексов от структуры 2-4-7, с данными [6] показало, что появившаяся фаза отвечает $Y_2Ba_4Cu_7O_{14+y}$ с кислородным индексом $\approx 14{,}86$, т.е. обе наблюдаемые реакции ((1) и (3)) идут с выделением кислорода. Тогда для поддержания этих превращений необходим уход избыточного кислорода из зоны реакции. Учитывая замедленность диффузии при низких температурах, можно утверждать, что стремление системы к уменьшению степени локального пересыщения по кислороду является физической мотивацией двухступенчатого характера структурной трансформации орторомбической 1-2-3 в 1-2-4 через промежуточную структуру 2-4-7.

В заключение обсудим вопрос о физических механизмах, обусловливающих возможность протекания реакций (1), (3) в реальном масштабе времени при комнатных температурах. В соответствии с высокотемпературными (500–800 °C) измерениями [15], коэффициент диффузии меди в $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

$$D = 3 \exp\left(-19730/T\right) \text{ см}^2/\text{с} ; \qquad (4)$$

при экстраполяции к температуре 300 K получаем D (300 K) $= 3 \cdot 10^{-4}$ Å^2/год. При столь малых коэффициентах диффузии за годичный период невозможно даже образование зародышей новой фазы. Поэтому так же, как и в случае стареющих сплавов [16], для реализации наблюдаемого превращения необходимо существование в исходной фазе 1-2-3 достаточно высокой плотности структурных дефектов, способствующих значительному (на 8–10 порядков) увеличению коэффициента диффузии. Структурной причиной облегченного перемещения атомов в $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ могут быть многочисленные дислокации. Дислокационный механизм старения характерен на стадии предвыделения для плоских образований типа зон Гинье—Престона [17]. Аналогом таких зон в нашем случае являются планарные дефекты в виде фрагментов наиболее термодинамически устойчивой фазы 1-2-4. Прямым подтверждением дислокационного механизма наблюдаемого превращения являются результаты работы [14], в которой появление специфических планарных дефектов

наблюдали именно в местах скопления дислокаций.

Выводы

1. Впервые получены прямые экспериментальные доказательства метастабильности низкотемпературной сверхпроводящей структуры 1-2-3 и показано, что с течением времени происходит трансформация фазы 1-2-3 в более медьобогащенные 2-4-7 и 1-2-4 семейства YBaCuO.

2. Показано, что низкотемпературное структурное превращение орторомбической $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($x \approx 0$) является двухступенчатым и идет по схеме $YBa_2Cu_3O_{7-x} \rightarrow Y_2Ba_4Cu_7O_{14+y} \rightarrow YBa_2Cu_4O_8$.

3. Предложены физические механизмы, непротиворечиво объясняющие наблюдаемые экспериментальные результаты.

1. G. F. Voronin and S. A. Degterov, *Physica* C176, 387 (1991).
2. J. Karpinski, S. Rusiecky, E. Kaldis, B. Bucher, and E. Jilek, *Physica* C160, 449 (1989).
3. T. Wada, N. Suzuki, A. Ichinose, Y. Yeagashi, H. Yamauchi, and S. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* 57, 81 (1990).
4. D. E. Morris, A. G. Markelz, B. Fyan, and H. Y. Nickel, *Physica* C168, 153 (1990).
5. H. Murakami, T. Suga, T. Noda, Y. Shiohara, and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, 2720 (1990).
6. H. Schwer, E. Kaldis, J. Karpinski, and C. Rossel, *Physica* C211, 165 (1993).
7. J. Karpinski, S. Rusiecky, E. Kaldis, and E. Jilek, *Less-Common Met.* 1010, 3 (1990).
8. N.-L. Wu, H.-D. Yu, and S.-H. Lin, *Physica* C204, 21 (1992).
9. P. Fisher, J. Karpinski, E. Kaldis, E. Jilek, and S. Rusiecky, *Solid State Commun.* 69, 531 (1989).
10. B. U. Köhler and M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 534, 73 (1986).
11. D. M. de Leeuw, C. A. H. A. Mutsaers, and R. A. Steaman, *Physica* C158, 391 (1989).
12. K. Char, M. Lee, R. W. Barton, A. F. Marshall, I. Bozovic, R. H. Hammond, M. R. Beasley, T. H. Geballe, A. Kapitulnik, and S. S. Laderman, *Phys. Rev.* B38, 834 (1988).
13. M. Fendorf, C. P. Burmester, L. T. Wille, and R. Gronsky, *J. Less-Common Met.* 1010, 84 (1990).
14. O. Wada, T. Odaka, M. Wakata, T. Ogama, and A. Yosidome, *J. Appl. Phys.* 68, 5283 (1990).
15. С. Ф. Гафаров, Т. Д. Джафаров, Г. С. Куликов, Р. Ш. Малкович, Е. А. Скорятина, В. П. Усачев, *Письма в ЖТФ* 15, 66 (1989).
16. Б. С. Бокштейн, С. З. Бокштейн, А. А. Жуховицкий, *Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах*, Металлургия, Москва (1974).
17. A. Guinier, *Heterogeneities in Solid Solutions*, Academic Press, New York-London (1959).

Metastability of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ compound at room temperature

A. P. Brodiansky, I. M. Dmitrenko, A. I. Erenburg, A. V. Fomin, O. L. Popivnenko, and A. S. Garbuz

We report the XRD observation of the $YBa_2Cu_3O_7/YBa_2Cu_3O_8$ structural isothermal transformation at room temperature and atmospheric oxygen pressure. It is shown that this structural transformation runs according to the scheme: $YBa_2Cu_3O_{7-x} \rightarrow Y_2Ba_4Cu_7O_{14+y} \rightarrow YBa_2Cu_4O_8$. These results are the first straightforward experimental evidence that the superconducting orthorhombic $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($x \approx 0$) is metastable under the ambient pressure at moderate temperature.