

Низкотемпературный спинодальный распад в нестехиометрическом соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

С.В. Сударева, Е.П. Романов, Е.И. Кузнецова, Т.П. Криницина, И.Б. Бобылев, Ю.В. Блинова
Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург

Согласно теории [1], нестехиометрическое соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta > 0,2$) с орторомбической решеткой нестабильно по отношению к низкотемпературному (200-300°C) спинодальному распаду. Распад происходит сначала на две ортофазы, обогащенную и обедненную кислородом по сравнению с исходным состоянием соединения (расслоение по кислороду). Затем после длительного отжига, согласно теоретической диаграмме состояний, должны образоваться две фазы: орторомбическая и тетрагональная. Наличие спинодального распада было подтверждено экспериментально на поликристаллических образцах методами рентгенографии, позитронной аннигиляции, ИК поглощения, измерения электросопротивления, мейснеровского отклика. Электронно-микроскопические исследования распада отсутствовали.

Мы провели подробное электронно-микроскопическое исследование распада монокристаллов (скол по плоскости 001) нестехиометрического соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в интервале $0,2 \leq \delta \leq 0,6$. Показано, что в исходном закаленном состоянии монокристалл $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,8}$ имеет крупнодвойниковую по плоскостям (110) и $(1\bar{1}0)$ структуру. Ширина двойников (домены двойниковой ориентации) 50-70 нм (рис.1а). После отжига 200°C, 100ч двойниковая структура монокристалла исчезает. На соответствующих электронограммах исчезает и расщепление рефлексов, которое соответствует орторомбической фазе и ее двойниковой структуре. На этой стадии распада матрицы образца заметно обедняется кислородом и становится тетрагональной, а в ней появляются выделения богатой кислородом орторомбической фазы размером 50-100Å.

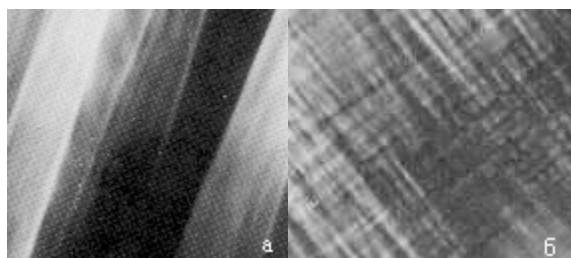


Рис.1, увеличение 146000.

Исчезновение двойниковой структуры сопровождается появлением мелкой твидовой структуры (рис.1б). Показано, что она формируется поперечно-поляризованными волнами атомных смещений,

которые распространяются в направлениях $[110]$ и $[1\bar{1}0]$ и имеет векторы поляризации $[1\bar{1}0]$ и $[110]$, соответственно, а также частицами богатой кислородом ортофазы, которые выстраиваются вдоль направлений смещений атомов $[110]$ и $[1\bar{1}0]$, образуя сетку. Волны атомных смещений появляются в результате релаксации упругих напряжений, которые возникают около частиц орто-фазы, выделяющихся в тетрагональной матрице. Картины распределения упругих напряжений около частиц можно наблюдать на рис.2.



Рис.2 Оптическая микрофотография. Увеличение 500.

Сравнительное исследование оптических характеристик монокристалла с содержанием кислорода 6,8 в исходном состоянии и после отжига 200°C, 100ч показало, что распад сопровождается изменением электронной структуры образца, а именно, уменьшается вклад свободных носителей в ИК области спектра.

Предложенную схему распада соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,8}$ подтверждают измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости (рис.3). Видно, что в исходном состоянии диамагнитный отклик выше, а T_c ниже (73К) – кривая 1. В результате отжига 200°C, 100ч величина диамагнитного отклика заметно падает, а T_c повышается до 90К – кривая 2. Это означает, что диамагнитный отклик после отжига обеспечивается уже не матрицей, которая обеднилась кислородом и потеряла свою орторомбичность, а малыми частицами (50-100Å) выделившейся орто-фазы, которая более обогащена кислородом, чем исходная фаза.

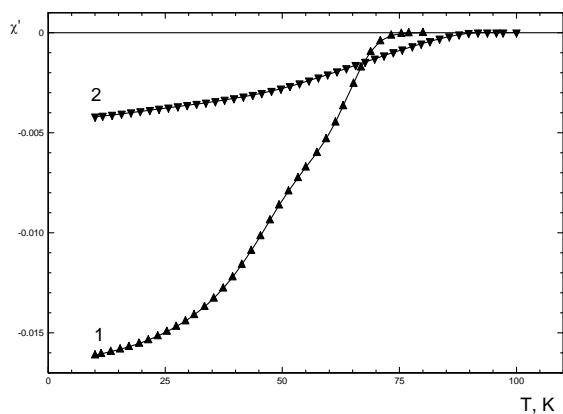


Рис.3

С уменьшением содержания кислорода в исходном монокристалле постепенно уменьшаются размеры двойников и понижается устойчивость соединения к спиновому распаду. Для образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,4}$ распад на две фазы (тетрагональная матрица + малые выделения орто-фазы) с образованием твидовой структуры происходит уже во время охлаждения от температуры синтеза (рис.4).

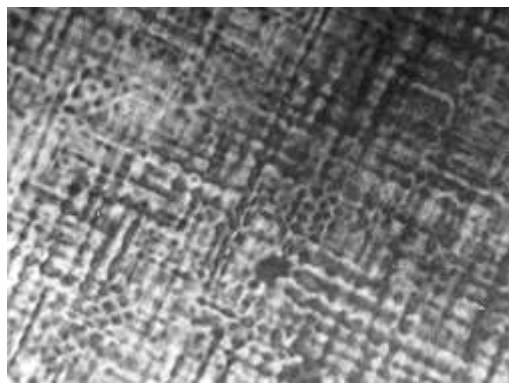


Рис.4 Увеличение 146000.

С увеличением температуры отжига до 300°C изменяется морфология частиц выделяющейся орто-фазы: классическая периодическая структура, ламельная структура, упорядоченная по вакансиям фаза в виде очень тонких пластинок.

Для повышения стабильности соединения 123 по отношению к низкотемпературному распаду использовали полную замену Y на Eu и Nd. Европий не увеличил стабильность соединения. Монокристаллы $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,8}$ повели себя аналогично монокристаллам $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,8}$ во время отжига при 200 и 300°C . Неодим сделал соединение полностью устойчивым к распаду.

1. Khachatryan A.G., Morris J.W. Ordering and Decomposition in the high-temperature Superconducting compound $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // Phys. Rev. Lett. – 1987 – v.59 – №24 – 2776-2779.