

НАБЛЮДЕНИЕ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ В СОЕДИНЕНИИ $YBa_2Cu_3O_6Cl_x$

Ю.А.Осипьян, О.В.Жариков, Н.С.Сидоров, В.И.Кулаков,
Д.Н.Мозиланский, Р.К.Николаев, В.Ш.Шехтман,
О.А.Волегова¹⁾, И.М.Романенко¹⁾

Керамические образцы состава близкого к $YBa_2Cu_3O_6$, имеющие тетрагональную структуру с отсутствием сверхпроводящего перехода вплоть до 0,35 К, были термически обработаны в атмосфере газообразного хлора. Полученные образцы оказались устойчивыми при нормальных условиях и демонстрировали зафиксированный по скачку магнитной восприимчивости сверхпроводящий переход с началом при 90 – 92 К.

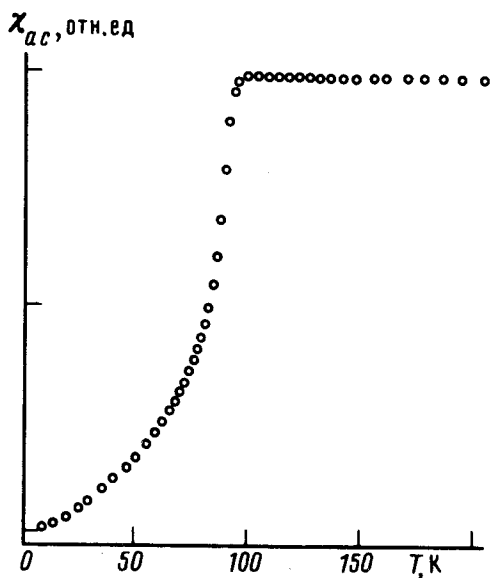
Одним из возможных направлений изучения кристаллохимических аспектов природы высокотемпературной сверхпроводимости в сложных оксидах металлов могут служить эксперименты с полной или частичной заменой кислорода на атомы других элементов, проявляющих в соединениях отрицательную валентность. В течение последнего времени опубликованы работы, в которых предпринимались попытки замены в системе $Y-Ba-Cu-O$ кислорода на фтор, например,¹ и кислорода на серу, например,². Для реализации подобного замещения проводилась процедура синтеза искомого соединения из смеси оксидов иттрия, бария и меди, в которых один из оксидов в требуемой пропорции заменялся на фторид или сульфид. В полученных соединениях типа $YBa_2Cu_3(O, F)_x$ и $YBa_2Cu_3(O, S)_x$ по данным измерения проводимости отмечались особенности температурного хода выше 100 К, которые интерпретировались авторами как сверхпроводящий переход^{1, 2}. Остается полагать, что синтезированные таким образом образцы были, по-видимому, нестабильны, поскольку при повторных измерениях эффект исчезал, а попытки других авторов воспроизвести результаты^{1, 2} оказались безуспешны. К сожалению, в^{1, 2} не приводились какие-либо свидетельства происшедшей замены части атомов кислорода на фтор или серу, а также данные о кристаллографическом расположении введенных атомов.

В настоящей работе сообщается о попытке осуществить замещение части атомов кислорода в системе $Y-Ba-Cu-O$ на хлор, используя иную процедуру опыта, а также – данные низкотемпературных измерений магнитной восприимчивости и структурных характеристик полученных соединений. Идея проведенных нами экспериментов заключалась в использовании образцов несверхпроводящей тетрагональной фазы $YBa_2Cu_3O_6$ и последующей обработки в газообразном хлоре с целью получения соединения $YBa_2Cu_3O_6Cl_x$.

Исходные, синтезированные и отожженные в кислороде керамические образцы $YBa_2Cu_3O_{6,9}$, обладали следующими свойствами: начало сверхпроводящего перехода $T_{c1} = 93 - 94$ К, середина перехода $T_c \approx 90$ К, ширина $\Delta T_c \approx 6$ К. Данные получены с помощью измерения магнитной восприимчивости на переменном токе χ_{ac} (частота модулирующего поля 111 Гц, амплитуда 0,5 Гс). Содержание кислорода O_y измерялось методом иодометрического титрования, а состав – с помощью рентгеновского микроанализатора "Camebax". Кристаллическая структура соответствовала орторомбической фазе с параметрами: $a = 3,81$ Å, $b = 3,88$ Å, $c = 11,64$ Å. После аттестации образцы подвергались высокотемпературному отжигу в вакууме, в результате которого они теряли свои сверхпроводящие свойства (переход

¹⁾ ИЭМ АН СССР.

не зафиксирован при охлаждении вплоть до 0,35 К), а температурная зависимость электропроводности приобретала ярко выраженный полупроводниковый характер. Содержание кислорода в образцах уменьшалось до $O_{6,0} \div O_{6,1}$, а кристаллическая структура отвечала тетрагональной симметрии с параметрами: $a = b = 3,864 \text{ \AA}$, $c = 11,818 \text{ \AA}$. Затем подготовленные образцы помещались в вакуумированную систему, где подвергались обработке чистым газообразным хлором при различных температурах²⁾. В течение всего периода термообработки осуществлялась непрерывная подача хлора, очищенного от следов влаги пропусканием через раствор концентрированной серной кислоты. После хлорирования образцы без контакта с воздухом переносились в жидкий азот. Далее без отогрева выше 120 К проводились электрические и структурные измерения. Однако, как показали, дальнейшие эксперименты, указанные предосторожности (отсутствие контакта с воздухом, хранение при низких температурах) были излишними.



Температурная зависимость магнитной восприимчивости на переменном токе $\chi_{ac}(T)$ образцов соединения $YBa_2Cu_3O_6Cl_x$

На рис. 1 приведены данные измерения $\chi_{a,c}$ образца $YBa_2Cu_3O_6Cl_x$. Видно, что наблюдается скачок восприимчивости, который мы интерпретируем, как переход в сверхпроводящее состояние. Величина скачка (сигнал магнитной экранировки) при разных условиях термической обработки составляла 10 – 100 % от величины диамагнитного отклика образца свинца близкой формы и размеров. Начало перехода соответствует $T_{c1} = 90 - 92 \text{ К}$, середина колеблется в разных образцах в пределах $T_c = 70 - 80 \text{ К}$, переход размыт до гелиевых температур.

Данные рентгеновского микроанализа демонстрируют наличие в образцах значительного количества хлора, однако, мы не имели возможности различить хлор, вошедший непосредственно в состав химического соединения, от адсорбированных атомов или молекул хлора, находящихся в порах и микротрещинах и т. д. Поэтому значение x в формуле $YBa_2Cu_3O_6Cl_x$ не конкретизируется.

Исследование кристаллической структуры хлорированных образцов дало следующие результаты. Параметры решетки в различных образцах составляют: $a = 3,83 \div 3,84 \text{ \AA}$, $b = 3,87 \div 3,88 \text{ \AA}$, $c = 11,65 \div 11,75 \text{ \AA}$, т. е. получившаяся структура является ромбической, но с меньшей разницей параметров ($b - a$), чем это характерно для сверхпроводящей девяностоградусной орторомбической "кислородной" фазы. Таким образом, хлорирование об-

²⁾ Детальные сведения о параметрах термической обработки в хлоре (температура, давление, кинетика и др.) будут сообщены в следующей работе.

разцов тетрагональной фазы привело в наших опытах к фазовому превращению и переходу к ромбической структуре.

Отогрев хлорированных образцов до комнатной температуры и выдержка при нормальных условиях не приводит, как правило, к сколь-нибудь заметной деградации сверхпроводящих свойств и изменению структуры, что может указывать на устойчивость системы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6\text{Cl}_x$ по крайней мере при 300 К. В отдельных случаях отмечалось незначительное уменьшение T_c (на 3 – 5 К) после суточной выдержки образцов при 300 К, в дальнейшем T_c не изменялась.

Таким образом, суммируя экспериментальные результаты, приведенные в настоящей работе, можно утверждать, что при газофазном хлорировании образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ получено соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6\text{Cl}_x$ с орторомбической структурой, но со значениями параметров решетки, отличными от соответствующих значений кислородной орторомбической фазы.

Указанное соединение является сверхпроводящим с $T_{c1} = 90$ К, т. е. практически не отличается по величине T_c от соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Что касается трактовки кристаллохимических аспектов полученного результата, то наиболее очевидными представляются две модели:

1) вошедший в кристаллическую структуру исходного соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ хлор, располагаясь в определенных узлах решетки, возможно упорядочиваясь, сам по себе участвуя в химической связи, обуславливает возникновение сверхпроводящих носителей тока (спаренные дырки). В этом случае орторомбичность определяется упорядочением атомов хлора;

2) хлор замещает часть кислорода в структуре $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ и вытесняет эту часть кислорода в иные кристаллографические позиции (в те, где он расположен при большем содержании кислорода близком к $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$). В этом случае орторомбичность связана с упорядочением избыточного по отношению к $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ кислорода. Формирование сверхпроводящей электронной подсистемы (спаренные дырки) в этом случае, как и во всех случаях $\text{MeBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, связано с кристаллохимией избыточного кислорода (цепочки — $\text{Cu}-\text{O}-$ и т. д.).

Очевидно, что для разделения этих двух моделей требуются новые эксперименты с полученными образцами. Постановка многих из них ясна уже сейчас и проведение их начато. Начаты также эксперименты по определению кристаллографических позиций атомов хлора, их динамике, по более точному определению суммарного содержания хлора в образцах.

В заключение отметим, что авторы³ пытались обрабатывать образцы системы $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ газообразным фтором. Ими также отмечается появление диамагнитного отклика в несверхпроводящих образцах после фторирования, что, по-видимому, может коррелировать и с данными нашей работы. Кроме того, как нам стало известно при направлении статьи в печать, в работе⁴ проводились измерения статической магнитной восприимчивости в нормальном состоянии в керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, обработанной в атмосфере газообразной HCl . Авторы⁴ высказывают предположение о возможности замещения в определенных условиях части атомов кислорода на хлор в образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

Литература

1. *Ovshinsky S.R., Young R.T., Allred D.D. et al. Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 2579.*
2. *Taylor K.N.R., Matthews D.N., Russell G.J. J. of Crystal Growth, 1987, 85, 628.*
3. *Perrin C., Pena O., Sergent M. et al. Physica C, 1988, 153 – 155, 934.*
4. *Suzuki M., Kardiawarman J., Sampere S.M., Burr C.R. Phys. Rev. B, 1988, 37, 5175.*