

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ЗАВИСИМОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА В СВЕРХПРОВОДЯЩЕМ СОЕДИНЕНИИ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

*И.В.Александров, А.Б.Быков, И.П.Зибров, И.Н.Макаренко,
О.К.Мельников, В.Н.Молчанов, Л.А.Мурадян, Д.В.Никифоров,
Л.Е.Свистов, В.И.Симонов, С.М.Чигишов, А.Я.Шапиро, С.М.Стишов*

Изучены сверхпроводящие и структурные свойства монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с различным содержанием кислорода. Характер перехода в сверхпроводящее состояние свидетельствует о неоднородности распределения кислорода в образцах с $x < 7$. Отмечено нерегулярное поведение зависимости $T_c(x)$ при $x < 6,5$.

В настоящей работе сообщается об исследовании сверхпроводящих и структурных свойств соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при различном содержании кислорода. В отличие от предшествующих работ (см., например, ¹) данное исследование выполнено на монокристаллических образцах.

Монокристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ выращивались из нестехиометрического расплава по методике ². Для экспериментов было отобрано около 200 кристаллов общей массой ~ 70 мг при средних размерах $1,5 \times 1,5 \times 0,03$ мм³. Все эти кристаллы обладали тетрагональной симметрией, значения параметров элементарной ячейки исходных образцов составляли $a = 3,860$ (2) и $c = 11,81$ (1) Å. Отобранные кристаллы помещались на весы термогравиметрической установки и отжигались до постоянной массы в атмосфере кислорода при $p \approx 1$ атм и $T \approx 723$ К. Затем образцы охлаждались со скоростью ~ 1 град/мин. Увеличение массы кристаллов в процессе их насыщения кислородом соответствовало изменению концентрации $\Delta x = 0,664 \pm 0,001$. Рентгеноструктурный анализ, включающий исследование заселенности позиций атомов, позволил установить химический состав исходных и насыщенных кислородом кристаллов: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,24(7)}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,97(4)}$, что находится в согласии с данными термогравиметрии. Поэтому было принято, что в случае "насыщенных" кристаллов $x = 7,0$.

Для получения образцов с промежуточным содержанием кислорода вся партия кристаллов выдерживалась при температуре 723 – 923 К в атмосфере гелия при непрерывном наблюдении за изменением массы; когда потеря массы кристаллов достигала величины, соответствующей $\Delta x = - (0,05 - 0,1)$, образцы быстро охлаждались до $T \approx 653$ К и отжигались при этой температуре в течение 2 часов. Затем из партии случайным образом отбирались 10 монокристаллов, и указанная процедура повторялась. В области $x \lesssim 6,4$ кислород удалялся из образцов в вакууме $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ торр. Рентгенографический анализ случайно выбранных "пробных" монокристаллов показал, что параметры элементарной ячейки отдельных образцов практически совпадают в пределах одной партии, и следовательно эти кристаллы содержат одинаковое количество кислорода. Параметры элементарной ячейки монокристаллов определялись на двукружном дифрактометре по положению рефлексов 200, 020 и 006.

Результаты термогравиметрического и рентгенографического исследования "пробных" кристаллов представлены на рис. 1. На этом же рисунке нанесены данные для двух "индивидуальных" кристаллов, последовательно прошедших все стадии описанной выше обработки. Заметим, что в области $x \lesssim 6,4$ удаление кислорода из "индивидуальных" образцов осуществлялось не в вакууме, а в токе гелия при более низкой, чем обычно, температуре. Как видно из рис. 1, это привело к расширению области существования ромбической фазы в сто-

рону меньших значений x . Отметим еще одно важное обстоятельство. Параметры элементарной ячейки, измеренные сразу же после насыщения кристаллов кислородом, имели значения $a = 3,822(2)$; $b = 3,888(2)$; $c = 11,703(6)$. Повторные измерения, выполненные через несколько дней, показали, что параметр $c = 11,688(6)$ существенно уменьшился, значения a и b практические не изменились. Подобные релаксационные эффекты не наблюдались при $x < 7$, по-видимому, из-за "старения" образцов в процессе удаления кислорода.

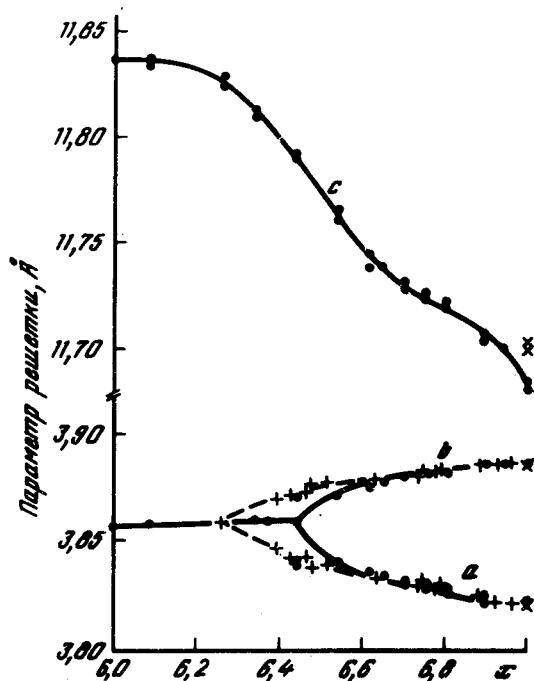


Рис. 1. Параметры элементарной ячейки монокристаллов $YBa_2Cu_3O_x$ в зависимости от концентрации кислорода x : ●, × – результаты исследования "пробных" кристаллов; содержание кислорода устанавливалось на основании термогравиметрических данных; × – результаты, полученные сразу же после насыщения образцов кислородом; + – данные для двух "индивидуальных" кристаллов; значения $x < 6,4$ получены путем отжига образцов в потоке гелия (см. текст); концентрация кислорода оценивалась по значениям параметра c

Сверхпроводимость монокристаллов $YBa_2Cu_3O_x$ исследовалась с помощью LC-генератора на частоте $\omega_0 \approx 10$ МГц. Введение образца в катушку индуктивности генератора приводило к сдвигу частоты $\Delta\omega$, который в случае малых размеров образца ($\Delta\omega \ll \omega_0$) связан с удельным сопротивлением последним соотношением $\rho \sim ((\Delta\omega_0 / \Delta\omega(T)) - 1)^{1/2}$, где $\Delta\omega_0$ – максимальный сдвиг частоты, имеющий место при полном вытеснении ВЧ-поля из образца. Исследуемые кристаллы ориентировались таким образом, чтобы индуцированные в них токи текли в плоскости (001). Катушка индуктивности с образцом находилась в парах жидкого гелия, температура измерялась с помощью медь-константановой термопары. Во избежание перегрева образца ВЧ-токами генератор работал в импульсном режиме. Типичные кривые $\Delta\omega(T)$, полученные на одном и том же кристалле, изображены на рис. 2.

На рис. 3 представлены результаты определения температуры сверхпроводящего перехода T_c при одновременном исследовании 10 "пробных" кристаллов, дающие усредненную картину поведения функции $T_c(x)$, а также аналогичные данные для двух "индивидуальных" кристаллов (см. рис. 1). Как видно из рис. 3, между этими системами данных в области $6,5 < x < 7$ не имеется принципиальных различий. Во всей этой области кроме точки $x = 7$ сверхпроводящий переход происходит в широком интервале температур, что, по-видимому, обусловлено неоднородным распределением кислорода даже в пределах одного монокри-

табл. 3, 4. В то же время следует отметить, что способ приготовления образцов оказывает заметное влияние на зависимость $T_c(x)$ при $x \lesssim 6,5$.

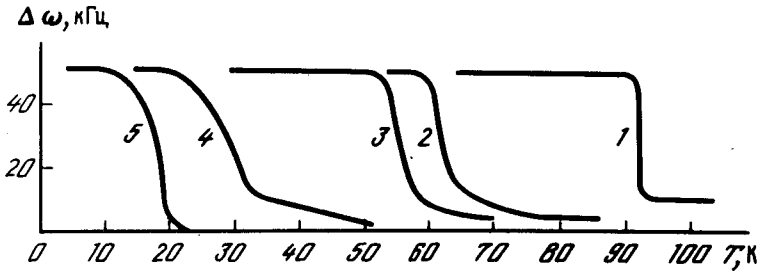


Рис. 2. Экспериментально наблюдаемая зависимость сдвига частоты $\Delta\omega$ LC-генератора при сверхпроводящем переходе в монокристаллических образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Кривые 1 – 5: x равно соответственно 7,0; 6,77; 6,62; 6,51 и 6,41

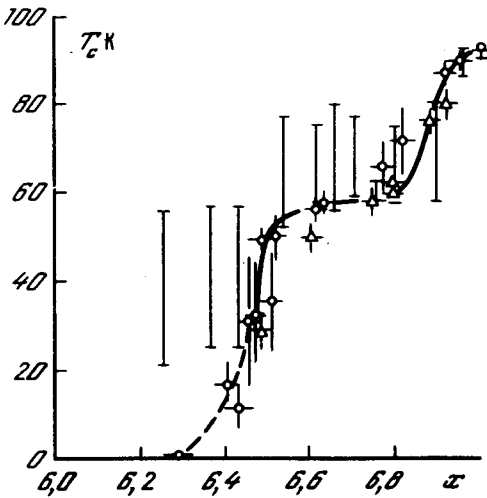


Рис. 3. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода в монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ от содержания кислорода x : I – результаты "групповых" измерений; при $x < 6,45$ кристаллы имеют тетрагональную симметрию; \circ, Δ – данные для "индивидуальных" кристаллов; исследовались те же кристаллы, что и в рентгенографическом эксперименте (рис. 1); при $x < 6,45$ кристаллы сохраняют ромбическую симметрию

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Концентрация кислорода, соответствующая переходу кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в тетрагональную фазу, зависит от деталей технологии получения образцов.

2. Распределение кислорода в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ во всем диапазоне концентраций за исключением точки $x = 7$ при описанном способе получения образцов является крайне неоднородным, о чем свидетельствует размытый характер сверхпроводящего перехода при $x < 7$.

3. Зависимость $T_c(x)$, найденная в настоящей работе, имеет достаточно ярко выраженное плато в диапазоне $6,5 \lesssim x \lesssim 6,85$ и $T_c = 55 - 65$ К. В общем случае вид функции $T_c(x)$ зависит от способа приготовления образцов (см. также ¹).

4. Сверхпроводящие свойства монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при $x \lesssim 6,5$ имеют нерегулярный характер и чрезвычайно чувствительны к предыстории образцов. Не исключено, что в этой области x сверхпроводимость $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ является "несобственной" и обязана своим существованием неоднородному распределению кислорода.

В целом, учитывая всю совокупность имеющихся наблюдений, можно заключить, что плато на кривой $T_c(x)$ при ~ 60 К не следует интерпретировать в духе существования некоторой специфической фазы в термодинамическом смысле этого слова. Об этом же говорят и результаты рентгеновских измерений⁴. Тем не менее, возможность получения при определенных условиях "ступенчатой" функции $T_c(x)$ свидетельствует о возникновении в области составов $6,5 \lesssim x \lesssim 6,85$ некоторой упорядоченности "квазимолекулярного" или кластерного типа в распределении атомов кислорода (см. также^{3, 4}).

Литература

1. Cava R.J., Batlogg B., Chen C.H. et al. Nature, 1987, 329, 423.
2. Быков А.Б., Демьянец Л.Н., Зибров И.П. и др. ДАН СССР, 1988, 300, 611.
3. Симонов В.И., Мурадян Л.А., Молчанов В.Н., Ковьев Э.К. Кристаллография, 1988, 33, 621.
4. Fleming R.M., Schneemeyer L.F., Gallagher P.K. et al. Phys. Rev. B, 1988, 37, 392.

Институт кристаллографии
им. А.В.Шубникова
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
22 сентября 1988 г.