

НАБЛЮДЕНИЕ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ В Y–Ba–Cu–O КЕРАМИКЕ, ДОПИРОВАННОЙ БРОМОМ И ИОДОМ

*Ю.А.Осипьян, О.В.Жариков, Г.В.Новиков¹⁾,
Н.С.Сидоров, В.И.Кулаков, Л.В.Сипавина¹⁾,
Р.К.Николаев, А.М.Громов*

В несверхпроводящих тетрагональных образцах керамики $YBa_2Cu_3O_{6,1}$, термообработанных газообразным бромом или иодом, наблюдался переход в сверхпроводящее (диамагнитное) состояние с началом при $T_{c0} \approx 75$ К и $T_{c0} \approx 50$ К, соответственно.

В последнее время широко обсуждается роль плоскостей Cu–O, как общего элемента структуры и возможного носителя свойства высокотемпературной сверхпроводимости в сложных

¹⁾ Институт экспериментальной минералогии АН СССР.

оксидах металлов. При этом центральными являются вопросы о связи плоскостей Cu—O с другими элементами структуры, определяющими как появление заряда на плоскостях (дырок в 2p-оболочке кислорода), так и устойчивость кристаллической решетки в целом ¹. В этой связи представляется важным изучение последствий полной или частичной замены элементов в катионной и анионной подрешетках сверхпроводников.

В нашей недавней работе ² мы предложили методику замещения кислорода в плоскостях Cu(I)—O на другие окислители, используя реакцию $YBa_2Cu_3O_6 + \text{газ}$. В частности, было продемонстрировано появление сверхпроводящего перехода с началом при $T_{c0} \approx 90 \div 92$ К в первоначально тетрагональных образцах керамики $YBa_2Cu_3O_6$, термообработанных газообразным хлором. Известна аналогичная работа и для замены кислород → фтор в керамике $Y-Ba-Cu-O$ ³.

В настоящей работе мы сообщаем о результатах экспериментов по допированию Y—Ba—Cu—O-керамики бромом и иодом, проведенных с использованием предложенной в ² процедуры.

В экспериментах исследовались образцы несверхпроводящей керамики с составом, близким к $YBa_2Cu_3O_{6,1}$. Содержание кислорода определялось методом иодометрического титрования. Кристаллическая структура исследовалась с помощью рентгеновского дифрактометра ТИР М-62. Температурная зависимость магнитной восприимчивости на переменном токе χ_{ac} измерялась бесконтактным индуктивным методом (частота модулирующего поля 111 Гц, амплитуда 0,5 Гс). Подготовленные образцы обрабатывались (без доступа кислорода) газообразным бромом при температурах $200 \div 300^\circ$ С и иодом при $300 \div 500^\circ$ С.

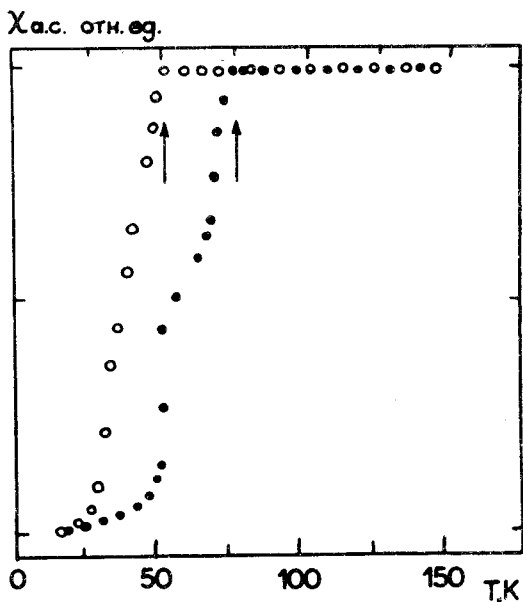


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi_{ac}(T)$, образцов керамики $YBa_2Cu_3O_{6,1}$, допированных бромом (•) и иодом (○)

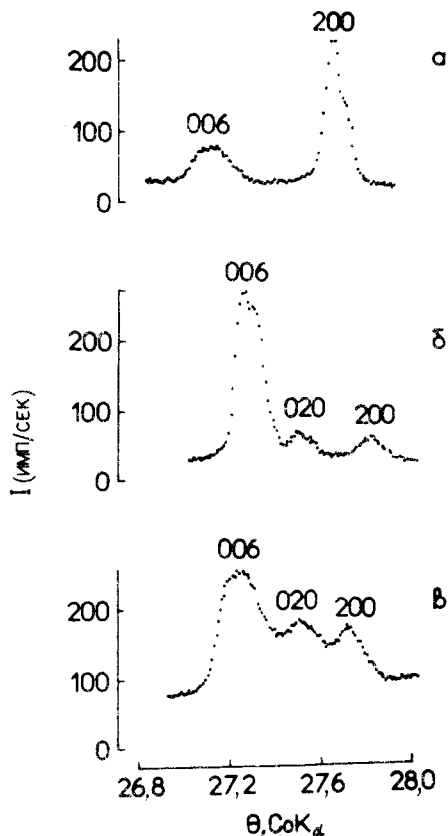


Рис. 2. Фрагменты порошковых рентгеновских дифрактограмм: а) исходный образец $YBa_2Cu_3O_{6,1}$; б) после обработки иодом; в) после обработки бромом

На рис. 1 приведены данные измерения $\chi_{ac}(T)$ для образцов, термообработанных бромом при 230°C и иодом при 450°C . Значительное изменение χ_{ac} мы интерпретируем как переход в сверхпроводящее (диамагнитное) состояние. Начало перехода T_{c0} соответствует $\approx 75\text{ K}$ в случае брома и $\approx 50\text{ K}$ иода. Следует отметить на кривой $\chi_{ac}(T)$, полученной для образца, допированного Вг, наличие резкого скачка восприимчивости при $50 - 55\text{ K}$. Во всех случаях переход в целом был растянут до гелиевых температур, начало для различных образцов находится в интервале $70 - 75\text{ K}$ (для Вг) и $35 - 55\text{ K}$ (для I). Переход в диамагнитное состояние отмечался для всех образцов (более 40), термообработанных в указанном интервале²⁾. Величина сигнала магнитной экранировки составляла обычно $5 \div 10\%$ от значения диамагнитного отклика образца свинца близкой формы и размеров.

На рис. 2 представлены характерные фрагменты порошковых рентгеновских дифрактограмм исходных образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,1}$ (а) и допированных иодом (б) и бромом (в). Исходная керамика имеет тетрагональную структуру с параметрами $a = b = 3,861\text{ \AA}$, $c = 11,791\text{ \AA}$. Допированные образцы соответствуют ромбической симметрии с параметрами³⁾ $a = 3,840\text{ \AA}$, $b = 3,881\text{ \AA}$, $c = 11,733\text{ \AA}$ для иода и $a = 3,850\text{ \AA}$, $b = 3,877\text{ \AA}$, $c = 11,736\text{ \AA}$ для брома. Заметим, что во всех случаях основная часть образца (не менее 90%) является однофазной, в отдельных образцах наблюдались незначительные количества неизвестных фаз (не более 5%), однако ни одна из них не встречалась постоянно. В некоторых образцах, допированных бромом, наблюдалась частичная аморфизация, однако выраженная значительно слабее, чем это характерно для обработанной хлором керамики. Специфической особенностью образцов, допированных иодом, была резко анизотропная форма частиц, образующихся при их измельчении. Это свойство обнаруживалось по выраженной склонности к образованию текстур и проявлялось на дифрактограммах в резком увеличении интенсивности базисных рефлексов (00l).

Таким образом, можно утверждать, что при допировании тетрагональной $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ -керамики иодом и бромом наблюдается переход в сверхпроводящее состояние с $T_{c0} \approx 50\text{ K}$ и $T_{c0} \approx 75\text{ K}$, соответственно и изменение ее структуры из тетрагональной в ромбическую.

В настоящее время мы не располагаем прямыми доказательствами того, что наблюдаемые эффекты обусловлены вхождением атомов брома или иода в вакантные кислородные позиции в плоскости $\text{Cu(I)}-\text{O}$. Возможен и более сложный процесс, связанный с ассимиляцией решеткой $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ -керамики брома или иода на иные позиции, сопровождающееся перемещением атомов кислорода в цепочки $\text{Cu(I)}-\text{O}$.

Для выяснения особенностей возникновения высокотемпературной сверхпроводимости в системе $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$, допированной бромом и иодом, а также хлором, необходимо ответить на следующие основные вопросы:

1. В какие кристаллографические позиции входят атомы Cl, Вг и I и какую они проявляют при этом валентность.
2. Каковы знак и величина заряда на плоскости $\text{Cu(II)}-\text{O}$ и концентрация носителей в этих случаях по сравнению с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.
3. Какие основные различия в структурах и фоновых спектрах $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ -керамики, допированной Cl, Вг и I, могут приводить к различным T_c (90, 75, 50 K).

В настоящее время получены предварительные результаты с использованием методов ядерного гамма-резонанса и нейтронной дифракции в $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ допированной керамике, также указывающие на факт вхождения атомов иода и брома в решетку и подтверждающих правомерность постановки этих вопросов.

2) Детальные сведения о кинетике, параметрах термической обработки в бромом и иодом и их влияние на структуру и свойства керамики $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ будут опубликованы.

3) Приведены средние значения; вариации значений параметров a и b значительны (0,002–0,004 Å). Результаты детального анализа особенностей структуры возникающей ромбической фазы будут опубликованы.

В заключение авторы выражают признательность сотрудникам аналитической группы ИФТТ АН СССР Кременской И.Н., Неведомской М.А., Попандопуло Н.В. за определение содержания кислорода в исходных образцах.

Литература

1. *Emery V.J., Reiter G.* Phys. Rev. B., 1988, 38, 4547.
2. *Осипьян Ю.А., Жариков О.В., Сидоров Н.С. и др.* Письма в ЖЭТФ, 1988, 48, 225.
3. *Davies P.K., Stuart J.A., White S. et al.* Sol. St. Commun., 1987, 64, 1441.

Институт физики твердого тела
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
19 декабря 1988 г.
