

Физика

УДК 621.382

Е. Г. ЗАРГАРЯН, А. И. ВАГАНЯН, Н. П. АРУТЮНЯН, Э. В. АГАБАБЯН,
К. Г. БЕГОЯН, Э. А. МУГНЕЦЯН, А. Р. ОГАНЕСЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФТОРИРОВАНИЯ НА СВЕРХПРОВО- ДЯЩИЕ СВОЙСТВА $YBa_2Cu_3O_y$

Синтезированы сверхпроводящие керамические образцы в системе $Y-Ba-Cu-O$ с различным содержанием фтора. Установлено, что даже слабое допирование $YBa_2Cu_3O_{y-x}F_x$ фтором ($x=0,05$) повышает критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние на $10-12K$, что проявляется на температурной зависимости коэффициента теплопроводности $\lambda(T)$.

Полученные данные можно интерпретировать возникновением акцепторных уровней в запрещенной зоне и наличием дырок в валентной зоне $YBa_2Cu_3O_y$ при его легировании фтором, что повышает температуру «спаривания» носителей заряда.

Допирование высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) представляет большой интерес в связи с попыткой изменения их физико-химических свойств и для понимания механизма сверхпроводимости путем выявления различных структурных изменений.

Имеется большое количество работ, посвященных допированию ВТСП путем замещения ионов, находящихся в катионной подрешетке [1-3]. Гораздо меньше сведений имеется об исследованиях, в которых делаются попытки произвести допирование анионной подрешетки ВТСП. В работах [4, 5] изучено такое допирование путем галогенирования иттрий-бариевого купрата ($YBa_2Cu_3O_y$, $y \sim 6,8$) хлором, бромом и йодом. Было показано, что во всех синтезируемых соединениях при замене кислорода на галоген наблюдается понижение температуры перехода в сверхпроводящее состояние (T_c). Было также установлено, что в галогенированных соединениях происходит не замещение кислорода на галоген, а внедрение галогена в решетку $YBa_2Cu_3O_y$ в результате окислительно-восстановительной топотаксиальной реакции и локализации галогенов в системе связанных вакантных позиций в $Cu(1)$ -слое.

Интерес к изучению галогенсодержащих ВТСП обусловлен еще и тем, что предполагаемый в ряде работ [6, 7] механизм возникновения высокотемпературной сверхпроводимости в слоистых окисных системах был связан с появлением дырок в кислородной подрешетке $YBa_2Cu_3O_y$, в результате чего

появлялась возможность изменения T_C при изоморфном замещении атомов кислорода атомами галогена. Отметим, что под изоморфизмом понимается способность химически и геометрически близких атомов или ионов замещать друг друга в кристаллической решетке. Согласно критерию Гольдшмита, изоморфное замещение происходит тогда, когда разность ионных радиусов замещаемого и замещающего ионов не превышает 15%. Между тем, ионные радиусы хлора ($r_{Cl^-} = 1,81 \text{ \AA}$), брома ($r_{Br^-} = 1,96 \text{ \AA}$) и йода ($r_{I^-} = 2,2 \text{ \AA}$) примерно на 50% превышают ионный радиус кислорода ($r_{O^{2-}} = 1,36 \text{ \AA}$). Очевидно, по этой причине в вышеуказанных соединениях не имело место изоморфное замещение кислорода на галоген. Лишь фтор является единственным галогеном, для которого соблюдается необходимое условие изоморфного замещения (примерное равенство ионных радиусов и близкий характер химической связи).

Фторирование $YBa_2Cu_3O_y$ -керамики в ромбической, а также в тетрагональной фазе методом твердофазного синтеза изучено в работах [8–12]. Однако результаты этих исследований неоднозначны и невоспроизводимы. Так, например, в работе [8] сообщается о возрастании T_C до 155 K , а в работе [9] – о понижении на $20\text{--}25 \text{ K}$. Более или менее воспроизводимые результаты получены на образцах, синтезированных методом газофазного фторирования порошков $YBa_2Cu_3O_y$ [11, 12], но в этом случае возрастание T_C (выше 92 K) не наблюдалось.

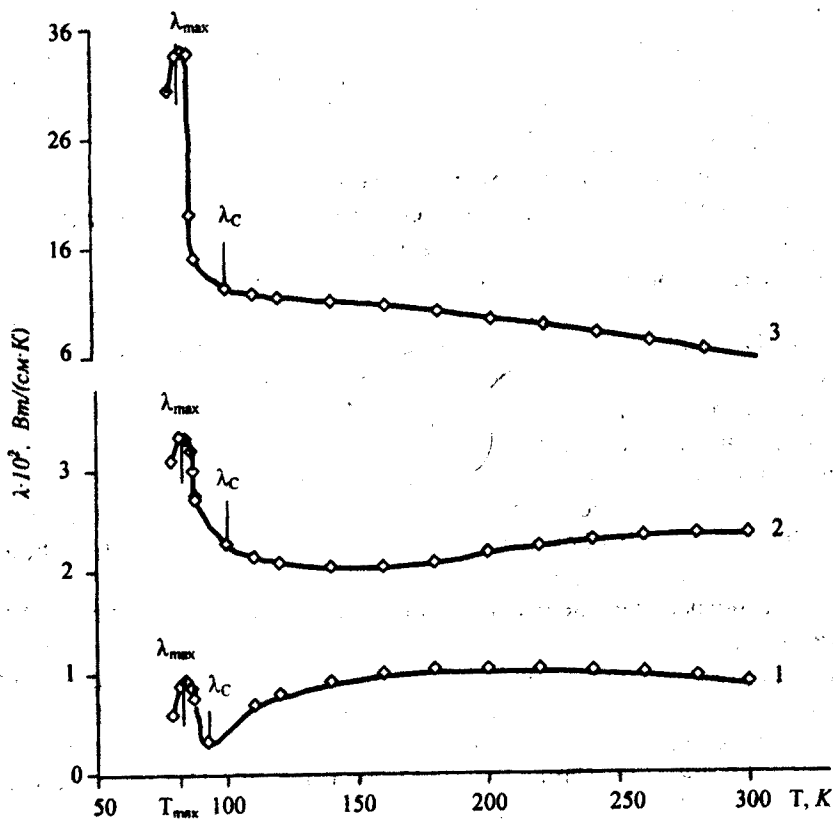
В связи с вышесказанным в настоящей работе предпринята попытка фторирования $YBa_2Cu_3O_y$ методом твердофазного синтеза и изучения сверхпроводящих свойств полученных образцов.

Образцы и методика измерений. Образцы $YBa_2Cu_3F_xO_y$ были приготовлены методом твердофазного синтеза в воздухе из смеси порошков Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO и BaF_2 . Первоначально исходные компоненты в соответствующих количествах тщательно перемешивались и затем подвергались кальцинированию при температуре 800°C в течение 15 часов. Далее образцы охлаждались до комнатной температуры в течение 14 часов. Кальцинированный порошок измельчался, из него спрессовывались таблетки, которые отжигались при разных температурах ($900\text{--}950^\circ \text{C}$) в зависимости от содержания фтора. Указанным способом были синтезированы образцы $YBa_2Cu_3F_xO_y$, где $x=0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$.

Рентгенографические исследования проводились на установке ДРОН-3. Идентификация образцов показала, что все они однофазны и имеют ромбическую кристаллическую структуру с параметрами элементарной ячейки (в \AA): $a=3,823 \pm 0,002$; $b=3,385 \pm 0,002$; $c=11,676 \pm 0,003$, как и у $YBa_2Cu_3O_y$.

T_C определялась из температурной зависимости коэффициента теплопроводности $\lambda(T)$. Измерение $\lambda(T)$ образцов ВТСП в интервале температур $77\text{--}300 \text{ K}$ проводилось стационарным методом одноосного теплового потока, точность и воспроизводимость которого обеспечивались строгим учетом тепловых потерь и падения температуры в приконтактных слоях [13, 14]. Перепад температур вдоль образца ($\approx 1 \text{ K}$) измерялся термопарой медь-константан. При целесообразном выборе размеров образца погрешность измерений составляла $3\text{--}5\%$.

Обсуждение результатов. Измерения коэффициента теплопроводности $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{F}_x\text{O}_y$ показали существование четко выраженного максимума на кривых $\lambda(T)$ при температуре $T_{\text{max}} < T_C$ (см. рисунок). Максимальное значение λ приходится на температуру $T_{\text{max}} \approx 88\text{K}$, причем это значение практически одинаково для всех образцов с различным содержанием фтора. Зависимости $\lambda(T)$ при $T > T_{\text{max}}$ можно условно разделить на два участка. На первом участке, где $T_{\text{max}} < T < T_C$, коэффициент теплопроводности убывает с ростом температуры. На втором участке при температурах $T > T_C$ он практически постоянен. Зависимость $\lambda(T)$ такого типа характерна для всех однофазных образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{F}_x\text{O}_y$. Кривая зависимости $\lambda(T)$ для нелегированного образца ($x=0$) по форме совпадает с большей частью кривых, известных в литературе [напр., 4], а что касается количественных оценок λ , то они значительно расходятся. Основная причина разброса данных – различная объемная пористость образцов. Известно, что с увеличением пористости теплопроводность убывает в связи с возникновением дополнительного механизма рассеяния фононов на порах [15].



Зависимость коэффициента теплопроводности $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{F}_x\text{O}_y$ от температуры:
1) $x=0$; 2) $x=0,1$; 3) $x=0,5$.

На рисунке видно также, что с увеличением содержания фтора в образце $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{F}_x\text{O}_y$ происходит возрастание более чем на порядок абсо-

лютой величины λ , что обусловлено, очевидно, уменьшением пористости образцов по мере увеличения в них содержания фтора. Нами установлено, что такое уменьшение пористости образцов $YBa_2Cu_3F_xO_y$ (от 30 до 18%) действительно имело место, и поэтому одной из главных среди прочих причин повышения роста теплопроводности следует считать это обстоятельство.

Кроме того, с ростом x наблюдается также увеличение высоты «пика» (λ_{\max}) на кривых $\lambda(T)$ (см. рисунок).

Возникновение максимума коэффициента теплопроводности ВТСП-керамики на основе иттрия при $T < T_C$ и высота «пика» обычно связаны с конкуренцией в процессах рассеяния фононов на носителях заряда, на точечных дефектах и на фононах (ангармонизм). В соответствии с наиболее распространенной гипотезой [15], рост λ при $T < T_C$ ($\lambda \sim T^{-n}$, $n=1, 2, 3$) и наличие его максимума можно, как и для $YBa_2Cu_3O_y$, интерпретировать уменьшением рассеяния фононов на носителях заряда вследствие их спаривания («вымерзания»).

Коэффициент теплопроводности при уменьшении температуры в интервале $T_{\max} < T < T_C$ растет за счет увеличения длины свободного пробега фононов. При $T < T_{\max}$ снижение λ происходит по степенному закону $\lambda \sim T^n$ в результате «вымораживания» фононов (за исключением длинноволновых) и наличия различных структурных дефектов. Средняя длина свободного пробега фононов в этом случае становится сравнимой с размерами частиц, составляющих образец, и коэффициент теплопроводности оказывается пропорциональным удельной теплоемкости c ($c \sim T^3$). При $T > T_C$ существенную роль в рассеянии длинноволновых фононов, ответственных за перенос тепла, играют коротковолновые и оптические фононы, а также дефекты кристаллической решетки и носители заряда. Поэтому зависимость λ от температуры может иметь весьма сложный характер.

Многочисленные исследования [15–18] явлений переноса носителей в диэлектрических сверхпроводниках позволили сделать вывод о том, что решеточная составляющая теплопроводности в них является преобладающей, а вклад электронной компоненты невелик (порядка 10%). В зависимости от вклада последней величины в общее тепловое сопротивление сверхпроводящей керамики высота «пика» на кривой $\lambda(T)$ может быть различной (тем большей, чем сильнее рассеяние фононов на носителях заряда).

Выше было отмечено, что с увеличением содержания фтора в иттриевой сверхпроводящей керамике высота «пика» растет (см. рисунок). Это обстоятельство можно интерпретировать как увеличение вклада фононного рассеяния на носителях заряда, концентрация которых растет по мере допирования фтором $YBa_2Cu_3O_y$.

Анализ полученных данных позволяет заключить, что при допировании $YBa_2Cu_3O_y$ фтором кристаллическая структура и параметры решетки последней не претерпевают изменений, а происходит лишь изменение энергетического спектра синтезируемых соединений.

В заключение можно высказать некоторые соображения по механизму сверхпроводимости $YBa_2Cu_3F_xO_y$. При изоморфном замещении кислорода фтором атомы фтора располагаются упорядоченно в $Cu(1)$ -слое. Являясь сильными акцепторами электронов, атомы фтора осуществляют перенос

электронов с Cu(2)-слоя на позиции, занимаемые O²⁻ в Cu(1)-слое. Перенос заряда приводит к образованию дырок в Cu(2)-слое, что разрушает «двумерное» антиферромагнитное упорядочение.

Благодаря высокой электроотрицательности фтора и оптимальному соотношению между его ионным радиусом и размером вакансий в Cu(1)-слое атомы фтора создают определенную концентрацию дырок, разрушают антиферромагнитное упорядочение, переводя слой в парамагнитное состояние.

ЕГУ, Иджеванский филиал ЕГУ,
Международный научно-образовательный центр НАН РА

Поступила 18.03.2005

ЛИТЕРАТУРА

1. Rodriguez M.A., Navrotsky A., Licci F. – Physica, C 329, 2000, p. 88–94.
2. Li A., Ying X.N., Qi Y.B. et al. – Physica, C 341–348, 2000, p. 669–670.
3. Марков Л.К., Орлова Т.С., Песчанская Н.Н. и др. – ФТТ, 2003, т. 45, вып. 9, с. 1551–1555.
4. Немудрый А.П., Павлюхин Ю.Т., Хайновский Н.Г., Болдырев В.В. – Сверхпроводимость: физика, химия, техника, 1990, т. 3, № 7, с. 1528.
5. Mokhtari M., Perrin C., Sergent M., Furet E., Halet J.-F., Saillard J.-Y., Ressouche E., Burllet P. – Solid state Communications, 1995, v. 93, № 6, p. 487–492.
6. Yu. R.S., Yan X. et al. – Rev. Sol. State Sci., 1987, v. 1, p. 181.
7. Presslhaus M.S. – Phys. Today, 1984, v. 37, p. 60.
8. Ovchinsky S. et al. – Phys. Rev. Lett., 1987, v. 58, № 24, p. 2579–2581.
9. Vanderah T. et al. – Mat. Res. Bull., 1989, v. 24, p. 121–129.
10. Petrisor T., Giurgiu A., Pop I. – I. Of Magnetism and Magnet. Mater, 1989, v. 78, p. 427–429.
11. Tressaund A. et al. – Solid State Ionics, 1989, v. 32/33, p. 1109–1114.
12. Пуляева И.В., Ковтун Е.Д., Хирный В.Ф., Козловский А.А., Гайдук О.В. – Неорганические материалы, 1998, т. 34, № 7, с. 867–869.
13. Ваганян А.И. – Ученые записки ЕГУ, 1976, № 2, с. 60–64.
14. Ефимов В.Б., Левченко А.А., Межов–Деглин Л.П. – ФНТ, 1988, т. 14, с. 12.
15. Мерисов Б.А., Ходжай Г.Я., Обоменский М.А., Гавренко О.А. – Сверхпроводимость: физика, химия, техника, 1989, т. 2, № 4, с. 19.
16. Freeman I.I., Friedmann T.A. et al. – Phys. Rev. B, 1987, v. 36, № 16, p. 8786–8787.
17. Iezowski A., Mucha I. et al. – Phys. Lett., 1987, v. 122A, № 8, p. 431.
18. Morell D.T. et al. – Phys. Rev. B, 1987, v. 36, № 7, p. 3917–3919.

Ե. Գ. ԶԱՐԳԱՐՅԱՆ, Ա. Ը. ՎԱՀԱՆՅԱՆ, Ն. Պ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Է. Վ. ԱՂԱԲԱՐՅԱՆ,
Կ. Հ. ԲԵԳՈՅԱՆ, Է. Ա. ՄՈՒՂՆԵՅՅԱՆ, Հ. Ռ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

ՖՏՈՐԱՑՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ YBa₂Cu₃O_y-Ի ԳԵՐՀԱՂՈՐԴԻՉ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ամփոփում

Միմթեզվել են ֆտորի տարրեր քանակություններով լեգիրացված գերհաղորդիչ կերամիկական նմուշներ Y–Ba–Cu–O համակարգում:

Ցույց է տրված, որ նույնիսկ ֆտորի աննշան քանակությունը ($x=0,05$) $YBa_2Cu_3F_xO_y$ մմուշներում հանգեցնում է գերհաղորդիչ վիճակին անցման կրիտիկական ջերմաստիճանի տեղաշարժ բարձր ջերմաստիճանների տիրույթ 10–12K-ով:

Ստացված արդյունքները մեկնաբանվում են այն ենթադրությամբ, որ ֆտորով լեգիրացնելիս արգելված գոտում ակցեպտորային մակարդակների, հետևաբար և վալենտական գոտում խոռոչների առաջացումը, բարձրացնում է լիցքակիրների «զուգավորման» ջերմաստիճանը:

Y. M. ZARGARYAN, A. I. VAHANYAN, N. P. HARUTYUNYAN, E. G. AGHABABYAN,
K. H. BEGOYAN, E. A. MUGHNETSYAN, H. R. HOVHANNISYAN

THE EFFECT OF DOPING ON THE SUPERCONDUCTIVITY OF THE $YBa_2Cu_3O_y$

Summary

The superconducting ceramic samples in Y–Ba–Cu–O system with various content of fluorine are synthesized.

It is found, that even slight doping of $YBa_2Cu_3O_yF_x$ by fluorine ($x=0,05$) shifts of the superconducting transition towards high temperatures by 10–12K.

The obtained data are interpreted suggesting the generation of acceptor levels in a forbidden band and presence of holes in $YBa_2Cu_3O_y$ when doping by fluorine, that enhances the temperature of charge carrier «pairing».