

05.4

## Сверхпроводимость в монокристаллах неперовскитоподобного купрата $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$

© С.В. Мошкин, С.И. Голощапов, О.В. Франк-Каменецкая,  
И.И. Баннова, Т.И. Иванова, Т.Н. Каминская,  
М.А. Кузьмина, М.Ю. Власов

С.-Петербургский государственный университет  
Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 4 июля 1997 г.

Методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве при давлении  $(0.8-1) \cdot 10^{-3}$  Ра получены монокристаллы новой неперовскитоподобной сверхпроводящей фазы  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$  (пр. гр.  $P_{\text{сст}}$ ,  $a = 13.065$ ,  $b = 20.654$ ,  $c = 11.431$  Å). Сверхпроводящие свойства кристаллов исследованы методом модулированного микроволнового поглощения. Температура сверхпроводящих переходов: 5 К (обр. № 1) и 7 и 13 К (обр. № 2). Сверхпроводимость в кристаллах  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$  связана с наличием в исследуемой структуре  $\text{CuO}_2$ -цепочек из соединенных ребрами медькислородных квадратов. Неperовскитоподобные кристаллы  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$  — новый класс одномерных (1D) сверхпроводников.

Обнаружение сверхпроводящих свойств несоизмерной композитной фазы  $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+x}$  [1] показало, что перовскитоподобная кристаллическая структура, содержащая  $\text{CuO}_2$ -плоскости, образованные связанными вершинами медно-кислородными квадратами, не является необходимым условием для сверхпроводимости у купратов щелочноземельных металлов. В структуре  $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+x}$  присутствуют два типа медькислородных фрагментов из связанных ребрами плоских квадратов  $[\text{CuO}_4]$ : цепочки  $\text{CuO}_2$  и слои  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  из "двуногих лестниц" (two-legged ladders). С присутствием какого из них (одномерного или квазиодномерного) связан переход этой фазы в сверхпроводящее состояние при  $T_c = (12-9)$  К и давлении 3–4.5 GPa, пока не ясно.

В настоящей работе описывается новая сверхпроводящая неперовскитоподобная фаза  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$ . Соединения с подобным химическим составом известны в системе Ва–Cu–O, причем в литературе указыва-

Кристаллографические данные структурных модификаций  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$ 

Сингония	Пространств. группа	Параметры э. я., Å			Источник
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Кубическая	не опред.	18.28	<i>a</i>	<i>a</i>	[2]
Тетрагональная	$P4_2/mcm$	12.98	<i>a</i>	9.16	[6#40–312]
Тетрагональная	не опред.	16.19	<i>a</i>	12.38	[6#40–313]
Ромбическая	$C_{2v}$	4.23	7.3368	11.3863	[6#40–762]
–”–	не опред.	4.38	3.66	11.36	[2]
–”–	$P_{cm}$	13.065(15)	20.654(21)	11.431(8)	наши данные
Моноклинная	$P2$	8.48	7.33	12.154	[3]
				$\beta = 110.4^\circ$	

ется на наличие, по крайней мере, пяти полиморфных модификаций, см. таблицу. Данные о получении монокристаллов этих фаз не приводятся. Кристаллическая структура определена в первом приближении на основе данных порошковой дифрактометрии только для моноклинной модификации [3]. Сообщения об исследовании сверхпроводящих свойств модификаций  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$  отсутствуют.

Монокристаллы фазы  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$  были получены нами при попытках синтеза кристаллов ВТСП-фаз в системе Hg–Ba–Ca–Cu–O. Эксперименты проводились с использованием метода спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. В качестве растворителя служил избыток HgO + CuO. Состав шихты варьировался в диапазоне Hg:Ba:Ca:Cu = (2.0–3.5):2.0:(0–1.5):(3.0–6.0). Тигель (оксид алюминия) с шихтой объемом 20 ml запаивался в толстостенную кварцевую ампулу. Ампула помещалась в автоклав, в котором создавалось избыточное давление  $(0.8–1) \cdot 10^{-3}$  Pa, нагревалась до  $700^\circ\text{C}$  и выдерживалась при этой температуре в течение 24 h. Затем ампула нагревалась до  $950^\circ\text{C}$  со скоростью  $50^\circ\text{C/h}$  и после выдержки при этой температуре в течение 1 h охлаждалась до  $850^\circ\text{C}$  со скоростью  $4–15^\circ\text{C/h}$ . Потом печь отключалась.

Полученные в этих условиях слитки содержат по данным порошковой рентгеновской дифрактометрии в основном несверхпроводящие фазы: CuO, BaCuO<sub>2</sub>, Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>, HgO, Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, несоразмерную композитную фазу  $[\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_3]_x[\text{CuO}_2]$ , а также нестехиометричный по кислороду оксид  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$ , которому посвящена настоящая работа.

Кроме того, в небольших количествах образуются достаточно крупные кристаллы недавно открытой ВТСП-фазы  $\text{CaCuO}_{2+x}$  [5]. Расположение и форма кристаллов  $\text{HgO}$  свидетельствуют об их росте из газовой фазы, остальные фазы кристаллизуются из раствора.

Фазовый и химический состав слитка позволяет предположить, что растворимость ртути в оксидном расплаве при используемых параметрах эксперимента весьма мала. В пользу этой гипотезы свидетельствует и то, что избыточные давления, необходимые для предотвращения разрушения ампулы, оказываются близкими к давлению газа в ампуле ( $\text{Hg} - (4-6) \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$  и  $\text{O}_2 - (2-3) \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ ), рассчитанному в предположении о полном испарении и дислокации  $\text{HgO}$ . По-видимому, именно эти значения соответствуют условиям кристаллизации в наших экспериментах. Следует отметить, что нам не удалось получить фазу  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$  при атмосферном давлении.

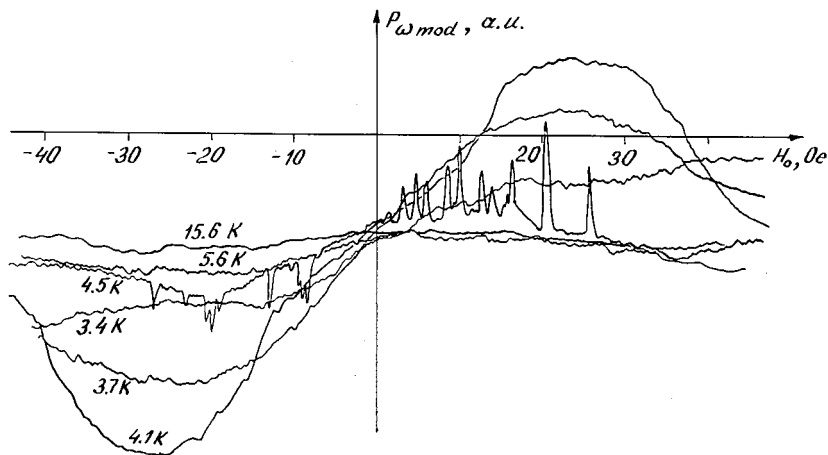
Выделенные из слитка кристаллы  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$  (размер до  $1.0 \times 0.5 \times 0.07 \text{ mm}$ ), по внешнему виду и механическим свойствам весьма напоминающие фазу Bi-2212, обладают высокой электропроводностью при комнатной температуре. Кристаллы, по данным рентгеноспектрального микроанализа, проведенного на растровом электронном микроскопе CAMSCAN-4DV, имеют состав  $\text{Ba}_{2.08-2.29}\text{Cu}_3\text{O}_y$ . Рентгеновское исследование показало, что полученная фаза является неизвестной ромбической модификацией  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$  (см. таблицу).

Как исследованная нами, так и описанные в литературе [2,6#40-762] ромбические модификации  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$  характеризуются параметром  $c \approx 11.4 \text{ \AA}$ , присутствующим в обеих подрешетках сверхпроводящей фазы  $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+x}$  [1], и отличаются по  $a$  и  $b$  параметрам, которые кратны значениям 4.2–4.4 и 3.4–3.7  $\text{ \AA}$  соответственно. В исследованной ромбической фазе  $a \approx 4.35 \times 3 \approx 13.06 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 3.44 \times 6 \approx 20.65 \text{ \AA}$ . В структуре моноклинной модификации  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  [3]  $a = 4.24 \times 2 = 8.48 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.67 \times 2 = 7.34 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.4 / \sin(\beta) = 12.15 \text{ \AA}$ , что несомненно указывает на близость структур этих модификаций  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$ . В структуре моноклинной модификации [3] вдоль оси  $a$  в плоскости  $ac$  расположены такие же, как в сверхпроводящей фазе  $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+x}$ , цепочки  $\text{CuO}_2$ , но расстояния Cu-Cu и O-O вдоль цепочек существенно больше (2.82 вместо 2.75  $\text{ \AA}$ ).

Анализ геометрических особенностей подструктур композитных фаз  $M_{14}Cu_{24}O_{41+x}$  (M-Bi, Sr, Ca) [7–9] и структуры моноклинной модификации [3] показывает, что присутствие слоев из несвязанных  $CuO_2$  цепочек и взаимодействующих ”двуногих лестниц” ( $Cu_2O_3$ -слоев) требует, чтобы в плоскости слоя одна из трансляций (или  $d/n$ ) была равна  $11.4 \text{ \AA}$ , а вторая (параллельная цепочкам) равна или кратна  $2.7\text{--}2.8 \text{ \AA}$  или  $3.9 \text{ \AA}$  соответственно. Если предположить существование таких одномерных или квазиодномерных фрагментов в структуре исследуемой ромбической фазы, то их направленность вдоль оси  $a$  не представляется возможной из-за соответствующих расстояний Cu-Cu или O-O, которые в этом случае должны быть равны либо  $2.61 \text{ \AA}$ , либо  $3.26 \text{ \AA}$  ( $2.61 \times 5 \approx 3.26 \times 4 \approx 13.065 \text{ \AA}$ ). Правдоподобные расстояния  $\sim 2.72 \text{ \AA}$  получаются, если цепочки  $CuO_2$  расположить вдоль периода [110], равного  $24.44 \text{ \AA}$  ( $2.72 \times 9 \approx 24.44 \text{ \AA}$ ). Направленность вдоль этого направления ”двуногих лестниц” представляется менее вероятной, так как расстояния Cu-Cu или O-O в этом случае равно  $\sim 4.1 \text{ \AA}$  ( $4.07 \times 6 \approx 24.44 \text{ \AA}$ ), что значимо больше  $3.9 \text{ \AA}$ . Присутствие в структуре новой сверхпроводящей фазы  $Ba_2Cu_3O_{6-x}$  непересекающихся  $CuO_2$ -цепочек в направлениях [110] и  $[\bar{1}10]$  подтверждается и результатами проводящегося в настоящее время детального структурного исследования.

Сверхпроводящие свойства образцов  $Ba_2Cu_3O_{6-x}$  были исследованы методом модулированного микроволнового поглощения (ММП) [10,11] на спектрометре ЭПР типа Varian E-112. Измерения проводились на частоте  $9.5 \text{ GHz}$  при мощности возбуждения до  $50 \text{ mW}$ . Экспериментально регистрировалась первая гармоника сигнала поглощения на частоте модуляции  $100 \text{ kHz}$  при амплитудах модуляции магнитного поля до  $40 \text{ Oe}$ . Температурные измерения проводились в диапазоне температуры  $3\text{--}300 \text{ K}$  с помощью проточного гелиевого криостата фирмы Oxford Instruments. Точность измерения температуры образца составляет  $0.1 \text{ K}$ .

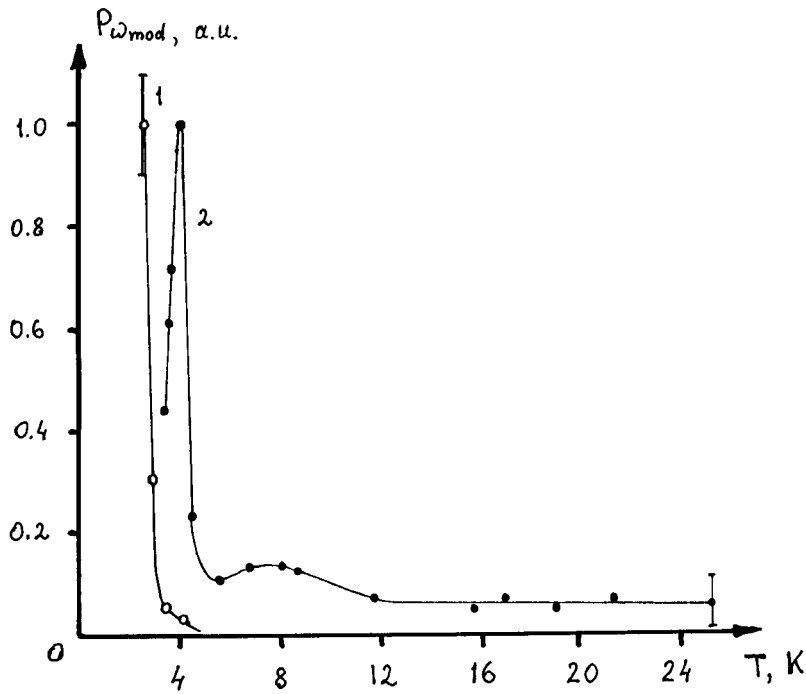
Были исследованы два пластичных монокристаллических образца  $Ba_2Cu_3O_{6-x}$ . Кристалл № 1 был выращен при  $pO_2 \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ , а кристалл № 2 — при  $pO_2 \approx 1.7 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ . Поверхность образца № 1 размером  $0.6 \times 0.3 \times 0.02 \text{ mm}$  была образована плоскостью спайности: образец № 2 размером  $1.0 \times 0.5 \times 0.03 \text{ mm}$  имел ростовую поверхность. Поверхности обоих кристаллов имели сложный профиль, связанный с их макроблочностью. Образцы помещались в ампулу из оргстекла так, что их плоскости были перпендикулярны постоянному магнитному полю  $H_0$ .



**Рис. 1.** Зависимость первой гармоники сигнала СВЧ поглощения на частоте модуляции  $P_{\omega_{mod}}(H)$  от постоянного магнитного поля для кристалла  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$  (№ 2);  $P_{\text{СВЧ}} = 20 \text{ мВт}$ ;  $H_{\text{mod}} = 40 \text{ Ое}$ .

На рис. 1 приведены полевые зависимости первой гармоники сигнала поглощения  $P_{\omega_{mod}}(H)$  для второго образца  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$ . Зависимость СВЧ поглощения в области слабых магнитных полей имеет вид, типичный для СВЧ поглощения в сверхпроводниках. Характерного гистерезиса в полевой зависимости СВЧ поглощения не наблюдается, что может быть связано с предельными значениями амплитуды модуляции магнитного поля, которая подавляет гистерезис. В полевой зависимости  $P_{\omega_{mod}}(H)$  образца № 2 при  $T \approx 4.5 \text{ К}$  наблюдается увеличение шумоподобной мезоструктуры, что объясняется проникновением "пачек" вихрей в сверхпроводящий объем исследуемого образца при увеличении магнитного поля. В образце № 1 аналогичная шумоподобная мезоструктура наблюдается при  $T < 3 \text{ К}$ . Для обоих образцов отсутствует зависимость сигнала микроволнового поглощения от угла между внешним магнитным полем и плоскостью образца.

Температурные зависимости сигнала микроволнового поглощения в кристаллах  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$  приведены на рис. 2. В образце № 1 сигнал резко уменьшается при увеличении температуры и исчезает при  $T_c = 5 \pm 1 \text{ К}$ . В образце № 2 можно выделить два сигнала. Первый



**Рис. 2.** Температурные зависимости первой гармоники сигнала СВЧ поглощения  $P_{\omega_{mod}}$  для кристаллов  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$ ; 1 — образец № 1, 2 — образец № 2.

имеет резкий максимум при  $T = 4$  К и исчезает при  $T_c = 7 \pm 1$  К. По-видимому, этот сигнал аналогичен сигналу в образце № 1, но его характеристическая температура на 2 К выше. Слабый сигнал, наблюдающийся до  $T \leq 13$  К, имеет на порядок меньшую амплитуду.

Описанные полевые и температурные зависимости сигнала СВЧ поглощения в монокристаллах  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$  являются типичными для монокристаллов сверхпроводников II рода. Однако отсутствие зависимости СВЧ поглощения от угла между  $H_0$  и плоскостью образца требует объяснения. Мы считаем, что отсутствие ориентационной зависимости может объясняться следующими причинами: во-первых, сложная форма поверхности исследуемых макроблочных монокристаллов нивелирует

влияние размагничивающего фактора образца; во-вторых, необходимость наблюдения микроволнового поглощения при предельных условиях возбуждения и усиления приемного тракта спектрометра косвенно свидетельствует о неполном переходе образца в сверхпроводящее состояние; это подтверждается как изменением  $T_c$  с изменением давления кислорода при синтезе образцов, так и существованием во втором образце областей с различными температурами перехода в СП состояние. Если случайно расположенные сверхпроводящие области не образуют бесконечного кластера, то размагничивающий фактор пластинчатого монокристалла становится пренебрежимо малым.

Существование сверхпроводимости в монокристаллах  $Ba_2Cu_3O_{6-x}$  может быть связано только с наличием в исследуемой структуре  $CuO_2$ -цепочек, образованных медькислородными квадратами, соединенными ребрами. Присутствие таких цепочек делает возможной реакцию диспропорционирования ионов меди:  $Cu^{1+} + Cu^{3+}$  аналогично тому, что происходит в двумерных слоях  $CuO_2$  в перовскитоподобных ВТСП материалах.

Появление носителей тока в цепочках  $CuO_2$  может быть связано с дефектностью барьерной или кислородной подрешеток. Как известно (см., например, [12]), дефектность редкоземельной подрешетки в соединениях типа 1:2:3 может служить источником носителей в слоях  $CuO_2$  и появления сверхпроводимости. Можно предположить, что отличия температурных зависимостей ММП в кристаллах  $Ba_2Cu_3O_{6-x}$  связаны, в первую очередь, с кислородной нестехиометрией, различной для исследованных образцов, синтезированных при отличающихся давлениях кислорода.

Синтез сверхпроводящих монокристаллов  $Ba_2Cu_3O_{6-x}$ , являющихся новым классом одномерных (1D) сверхпроводников, представляет фундаментальный интерес с точки зрения выяснения механизма сверхпроводимости в переменных по кислороду сверхпроводящих фазах.

Работа выполнена при поддержке INTAS (проект 94-2007) и госпрограммы "Актуальные направления в физике конденсированных сред" (проект "Поиск").

Авторы благодарны Ю.Л.Крейцеру за проведение микронзондового анализа монокристаллов, а также А.П.Ипатову и Е.Ф.Ефимовой за техническую поддержку экспериментов.

## Список литературы

- [1] *Maekawa S.* // Science. 1996. V. 273. P. 1515.
- [2] *Клинова Л.А.* // Журн. неорг. хим. 1991. Т. 36. № 5. С. 1102–1106.
- [3] *Thompson J.G., White T.J., Withers R.L.* et al. // Materials Forum. 1990. V. 14. P. 27–32.
- [4] *Пашин С.Ф., Антипов Е.В., Ковба Л.М., Сколис Ю.Я.* // СФХТ. 1989. Т. 2. № 7. С. 102–107.
- [5] *Karpinski J.* et al. // Physica C. 1994. V. 234. P. 10.
- [6] *Powder Diffraction File.* 1992. Swarthmore. PA. International Centre for Diffraction data.
- [7] *Jensen A.F., Larsen F.K., Johannsen I.B.* et al. // Acta Chem. Scand. 1993. V. 47. P. 1179–1189.
- [8] *Siegrist T., Schneemeyer L.F., Sunshine S.A.* et al. // Mat. Res. Bull. 1988. V. 23. P. 1429–1438.
- [9] *McCarron E.M., Subramanian M.A., Calabrese J.C.* et al. // Mat. Res. Bull. 1988. V. 23. P. 1355–1365.
- [10] *Романюха А.А., Швачко Ю.Н., Устинов В.В.* // УФН. 1991. Т. 161. В. 10. С. 37–78.
- [11] *Вейнгер А.И., Голощапов С.И., Конников С.Г., Хейфец А.С.* // СФХТ. 1992. Т. 5. № 11. С. 2102–2108.
- [12] *Усов О.А., Голощапов С.И., Кавтенко Н.Ф.* т др. // ФТТ. 1994. Т. 36. С. 2328–2338.