

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. $R_{\text{сст}}$, $a = 13.065$, $b = 20.654$, $c = 11.431$ 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 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 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 CuO_2 и слои Cu_2O_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 попытке 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°C и выдерживалась при этой температуре в течение 24 h. Затем ампула нагревалась до 950°C со скоростью 50°C/h и после выдержки при этой температуре в течение 1 h охлаждалась до 850°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, BaCuO₂, Ca₂CuO₃, HgO, Ca₃Al₂O₆, 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 CaCuO_{2+x} [5]. Расположение и форма кристаллов 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 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 CuO_2 , но расстояния Cu-Cu и O-O вдоль цепочек существенно больше (2.82 вместо 2.75 \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 \AA , а вторая (параллельная цепочкам) равна или кратна $2.7\text{--}2.8 \text{ \AA}$ или 3.9 \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 \AA , либо 3.26 \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 \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 \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 GHz при мощности возбуждения до 50 mW . Экспериментально регистрировалась первая гармоника сигнала поглощения на частоте модуляции 100 kHz при амплитудах модуляции магнитного поля до 40 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 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 .

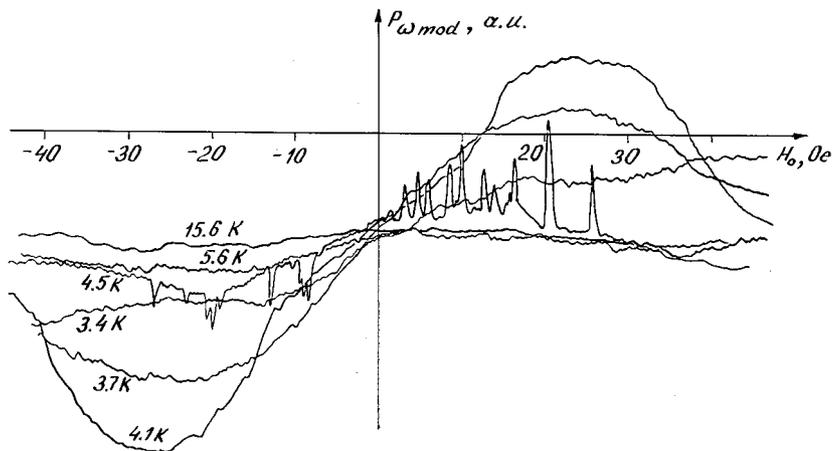


Рис. 1. Зависимость первой гармоники сигнала СВЧ поглощения на частоте модуляции $P_{\omega_{mod}}(H)$ от постоянного магнитного поля для кристалла $Ba_2Cu_3O_{6-x}$ (№ 2); $P_{СВЧ} = 20 \text{ мВт}$; $H_{mod} = 40 \text{ Ое}$.

На рис. 1 приведены полевые зависимости первой гармоники сигнала поглощения $P_{\omega_{mod}}(H)$ для второго образца $Ba_2Cu_3O_{6-x}$. 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 $Ba_2Cu_3O_{6-x}$ 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

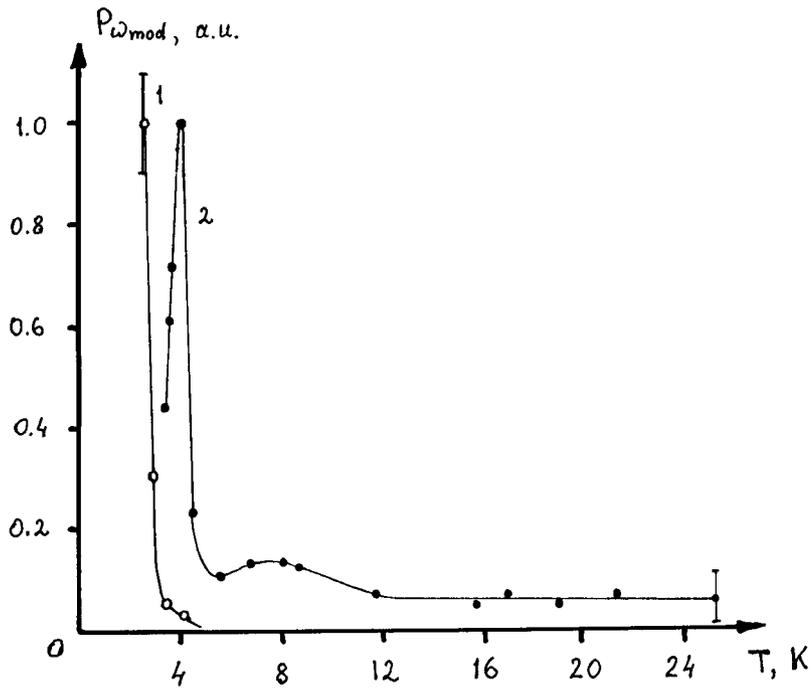


Рис. 2. Температурные зависимости первой гармоники сигнала СВЧ поглощения $P_{\omega_{mod}}$ для кристаллов $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$; 1 — образец № 1, 2 — образец № 2.

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 микрозондового 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.