

## Сверхпроводимость в системе $Ba_{1-x}La_xPbO_3$

© А.П. Менушенков, А.В. Цвященко\*, Д.В. Еременко, К.В. Клементьев,  
А.В. Кузнецов, В.Н. Трофимов\*\*, Л.Н. Фомичева\*

Московский государственный инженерно-физический институт,  
115409 Москва, Россия

\*Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук,  
142092 Троицк, Московская обл., Россия

\*\*Объединенный институт ядерных исследований,  
141980 Дубна, Московская обл., Россия

E-mail: menushen@htsc.mephi.ru

(Поступила в Редакцию 12 июля 2000 г.  
В окончательной редакции 2 октября 2000 г.)

В рамках эмпирической модели взаимосвязи локальной кристаллической и электронной структуры перовскитных систем  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$  и  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ , построенной на основе результатов EXAFS спектроскопии указанных соединений, сделан вывод о возможности сверхпроводимости в системе  $Ba_{1-x}La_xPbO_3$ . Обнаружено, что в многофазном соединении  $Ba_{1-x}La_xPbO_3$ , синтезированном при давлении 6.7 ГПа, присутствует сверхпроводящая фаза с критической температурой  $T_c \simeq 11$  К.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 99-02-17343 и 99-02-17897) и программой Миннауки РФ "Фундаментальные аспекты физики конденсированного состояния" (грант № 99010).

Соединение  $BaBiO_3$  относится к классу кубических перовскитов с общей формулой  $ABO_3$ , основу которых составляют октаэдрические комплексы  $BO_6$ .  $BaBiO_3$  является диэлектриком, а при замещении части ионов висмута в позиции В на свинец или ионов бария в позиции А на калий или рубидий образуются твердые растворы замещения  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$  (ВКВО) и  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  (ВРВО), в которых с ростом концентрации допирующей примеси наблюдается фазовый переход металл-диэлектрик. После фазового перехода указанные соединения становятся металлическими сверхпроводниками с  $T_c \simeq 13$  К в  $BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O_3$  [1] и  $T_c \simeq 30$  К в  $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$  [2]. Для выявления механизмов влияния допирования по А- и В-позициям на свойства висмутатов в нормальном и сверхпроводящем состояниях были предприняты попытки синтеза новых сверхпроводников на основе  $BaBiO_3$ , имевшие целью поиск соединений с более высокими критическими температурами [3]. При этом было обнаружено, что химические модификации, не образующиеся в нормальных условиях, успешно синтезируются при высоких давлениях. В результате была синтезирована новая сверхпроводящая фаза:  $(K_{1-x}Bi_x)BiO_3$  с  $T_c \simeq 10.2$  К при  $x = 0.1$  [3].

В отличие от слоистых высокотемпературных сверхпроводников твердые растворы на основе  $BaBiO_3$  имеют слабоискаженную кубическую структуру. Они характеризуются изотропией физических свойств и отсутствием магнитных взаимодействий. Более простая структура  $6s-2p$  валентной зоны висмутатов по сравнению с  $3d-2p$  зоной высокотемпературных сверхпроводников и отсутствие резервуаров заряда вне  $BO_6$  октаэдрических комплексов существенно облегчают анализ электронной структуры висмутатов. На основе такого анализа была предложена эмпирическая модель, увязывающая

особенности локальной кристаллической и локальной электронной структуры висмутатов и объясняющая причину появления фазового перехода диэлектрик-металл и возникновения сверхпроводимости [4–6]. Далее в рамках данной модели сделан вывод о возможности возникновения сверхпроводимости в соединении  $Ba_{1-x}La_xPbO_3$ , не содержащем ионов висмута.

Исходное для перечисленных выше систем соединения  $BaBiO_3$  имеет моноклинно искаженную кубическую решетку. Данное искажение является комбинацией статического поворота  $BiO_6$  октаэдров вокруг осей типа [110] — вращательное искажение — и чередования октаэдров большего и меньшего размеров — искажение "дыхательной" моды. Изначально неэквивалентность октаэдров связывалась с диспропорционированием валентности висмута  $2Bi^{4+} \rightarrow Bi^{3+} + Bi^{5+}$ , вызывающим волну зарядовой плотности, приводящую к удвоению объема элементарной ячейки и появлению диэлектрической щели [7]. Допирование калием или свинцом уменьшает оба типа искажений и разрушает волну зарядовой плотности. Например, металлическая сверхпроводящая фаза  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$  при  $x > 0.37$  имеет неискаженную кубическую структуру [8]. На основании данных рентгеноструктурного анализа и упругого рассеяния нейтронов [8,9] принято считать, что неэквивалентность валентных состояний висмута, характерная для  $BaBiO_3$ , исчезает при допировании, и в сверхпроводящей фазе ВКВО или ВРВО все ионы висмута находятся в одном состоянии. В результате утверждалось, что неэквивалентность состояний висмута обуславливает диэлектрические свойства  $BaBiO_3$  и не связана со сверхпроводимостью [10].

Отметим, что упомянутые выше методы дают картину структуры, усредненную по объему образца. Исследования структуры систем ВКВО–ВРВО локально

чувствительным методом EXAFS и прецизионные измерения фотоэмиссионных спектров обнаружили, что неэквивалентность состояний висмута сохраняется и в сверхпроводящих составах ВКВО. Это экспериментально проявляется в виде сильно ангармонических колебаний ионов кислорода в двухъямном потенциале вдоль связей Bi–O–Bi [5,11] и расщеплении Bi 4*f* линий фотоэмиссионных спектров [12]. Поэтому на основе экспериментальных данных EXAFS была предложена новая модель электронной структуры и транспортных свойств висмутатов [4–6].

Было показано, что кристаллическая структура ВаВиО<sub>3</sub> описывается упорядоченным чередованием октаэдрических комплексов ВиО<sub>6</sub> и ВиL<sup>2</sup>О<sub>6</sub>, где L<sup>2</sup> означает присутствие пары дырок в гибризированной антисвязывающей 6*s*ВиО<sub>2</sub>*p*<sub>σ\*</sub> орбитали комплекса. Электронная структура ВаВиО<sub>3</sub> характеризуется системой локальных электронных и дырочных пар, разделенных энергетически диэлектрической щелью  $2E_a = 0.48$  eV. Пары разделены и пространственно, так как принадлежат различающимся комплексам: электронные — ВиО<sub>6</sub>, а дырочные — ВиL<sup>2</sup>О<sub>6</sub>. Свободных носителей заряда в системе нет, и проводимость обусловлена двухчастичным переносом заряда при динамическом обмене ВиL<sup>2</sup>О<sub>6</sub> ↔ ВиО<sub>6</sub>.

Замещение части ионов Ва<sup>2+</sup> ионами К<sup>+</sup> уменьшает число электронов и переводит часть комплексов ВиО<sub>6</sub> в состояние ВиL<sup>2</sup>О<sub>6</sub>. С ростом числа ВиL<sup>2</sup>О<sub>6</sub> комплексов при их пространственном перекрытии создается непрерывный ВиL<sup>2</sup>О<sub>6</sub> кластер, в котором из свободных L<sup>2</sup> уровней образуется зона проводимости, поэтому происходит фазовый переход диэлектрик–металл. При этом диэлектрическая щель исчезает и локальные электронные пары с комплексов ВиО<sub>6</sub> свободно перемещаются через ВиL<sup>2</sup>О<sub>6</sub> кластеры, обуславливая переход в сверхпроводящее состояние при  $T < T_c$ .

Полное замещение ионов Ва на ионы К соответствует соединению КВиО<sub>3</sub>, состоящему только из комплексов ВиL<sup>2</sup>О<sub>6</sub>, которое должно быть несверхпроводящим металлом, так как в нем отсутствуют комплексы ВиО<sub>6</sub>, содержащие электронные пары. Для появления сверхпроводимости необходимо создать пары, преобразовав часть комплексов ВиL<sup>2</sup>О<sub>6</sub> в ВиО<sub>6</sub>. Это было недавно достигнуто при легировании КВиО<sub>3</sub> в позиции А трехвалентными ионами Ви<sup>3+</sup> [3].

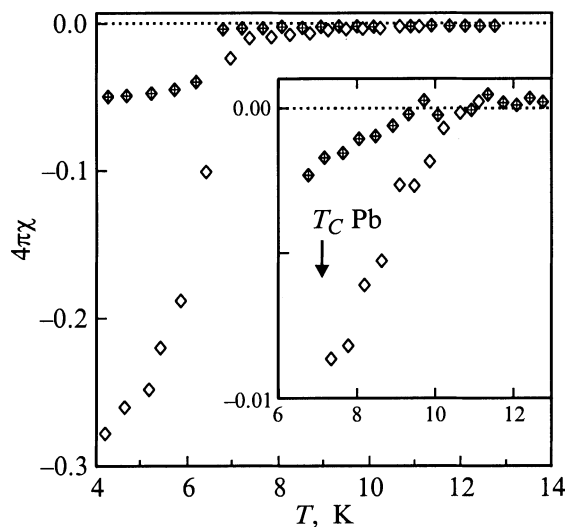
Соединение ВаРвО<sub>3</sub> является электронным аналогом КВиО<sub>3</sub>. Оно состоит из эквивалентных комплексов РвL<sup>2</sup>О<sub>6</sub> [4–6] и имеет металлические свойства. Сверхпроводимость отсутствует в ВаРвО<sub>3</sub>, но появляется при легировании висмутом в ВаРв<sub>1-x</sub>Ви<sub>x</sub>О<sub>3</sub> и наблюдается в достаточно узком диапазоне допирования  $0.05 < x < 0.35$  [1]. Появление сверхпроводимости связано с появлением локальных электронных пар на ВиО<sub>6</sub> комплексах. Электронная структура октаэдров РвL<sup>2</sup>О<sub>6</sub> с ионами свинца в центре идентична структуре ВиL<sup>2</sup>О<sub>6</sub> комплексов. Поэтому металлические свойства ВаРв<sub>1-x</sub>Ви<sub>x</sub>О<sub>3</sub> обусловлены наличием зоны проводимости из свободных L<sup>2</sup> уровней в непрерывном кластере,

состоящем как из РвL<sup>2</sup>О<sub>6</sub>, так и из комплексов ВиL<sup>2</sup>О<sub>6</sub>, а сверхпроводимость объясняется когерентным переносом пар при динамическом обмене ВиL<sup>2</sup>О<sub>6</sub> ↔ ВиО<sub>6</sub> и РвL<sup>2</sup>О<sub>6</sub> ↔ ВиО<sub>6</sub>.

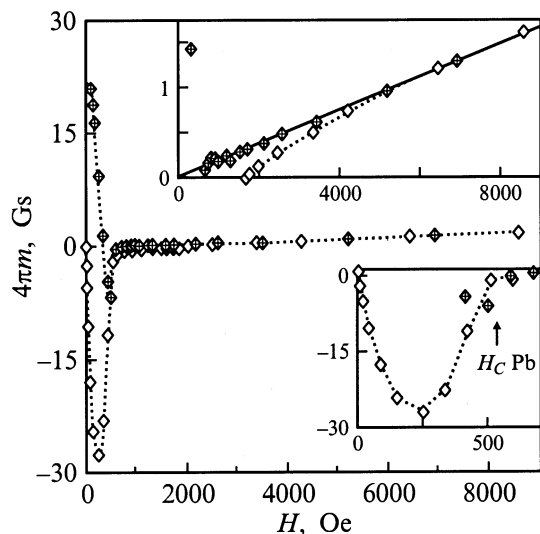
Из приведенного выше следует, что сверхпроводимость в ВаРвО<sub>3</sub> можно получить путем замены части октаэдров РвL<sup>2</sup>О<sub>6</sub> на РвО<sub>6</sub> за счет электронного легирования при замещении части ионов Ва<sup>2+</sup> трехвалентными ионами, так как такое легирование должно приводить к формированию локальных электронных пар в комплексах РвО<sub>6</sub>. Мы попытались проверить данное предположение экспериментально.

Среди трехвалентных ионов La<sup>3+</sup> имеет ионный радиус 1.17 Å, наиболее близкий к 1.49 Å для Ва<sup>2+</sup>. Столь большая разница ионных радиусов препятствует образованию соединения Ва<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>РвО<sub>3</sub> при нормальном давлении. Наши неоднократные попытки получить соединение методом твердофазного синтеза в атмосфере кислорода или на воздухе закончились неудачно, что обусловило необходимость проведения синтеза под высоким давлением.

Образцы номинального состава Ва<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>РвО<sub>3</sub> синтезировались из оксидов ВаО<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, РвО и РвО<sub>2</sub> чистой 99.9%. В аргоновой атмосфере стехиометрическая смесь хорошо перемещенных оксидов прессовалась и закладывалась в цилиндрическую платиновую ампулу объемом 90 мм<sup>3</sup>, которая затем монтировалась в тороидальную камеру высокого давления [13]. При давлении 6.7 GPa ампула за 12 min разогревалась до 1000°C, выдерживалась при данной температуре в течение 20 min и за несколько секунд охлаждалась до комнатной температуры. Синтезированная керамика имела черный цвет, а на свежем изломе наблюдался металлический блеск. Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что синтезировано многофазное соединение. Одна из фаз



**Рис. 1.** Температурная зависимость намагниченности. На вставке в увеличенном масштабе приведена зависимость вблизи критической температуры. Стрелкой помечена критическая температура свинца.



**Рис. 2.** Полевая зависимость намагниченности при гелиевой температуре. На вставках в увеличенном масштабе приведена зависимость в слабых и сильных полях. Стрелкой помечено критическое поле свинца.

соответствует перовскитной структуре с параметрами решетки, близкими к  $BaPbO_3$ . Идентификация остальных фаз не проводилась.

Намагниченность синтезированного соединения измерялась на магнитометре СКВИД [14]. Приведенная на рис. 1 температурная зависимость намагниченности свидетельствует о наличии в образце двух сверхпроводящих фаз. Фаза с большим объемом, который при  $T = 4.2$  К не превышает 28%, имеет критическую температуру  $T_c \approx 7.2$  К, однако в малой доли образца,  $\sim 1\%$ , сверхпроводимость сохраняется вплоть до  $T_c \approx 11$  К.

Существование двух сверхпроводящих фаз с различающимися параметрами подтверждает и представленная на рис. 2 полевая зависимость намагниченности, измеренная при  $T = 4.2$  К. В слабых полях  $H \lesssim 520$  Ое наблюдается значительный полевой гистерезис, связанный с пиннингом потока в образце. В больших полях как сама намагниченность, так и ее гистерезис малы. При  $H \gtrsim 5000$  Ое сверхпроводимость подавляется, намагниченность становится обратимой и линейно растет с полем. Наклон обратимой кривой намагничивания соответствует парамагнитной восприимчивости  $\chi = 1.14 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

Наличие в образце сверхпроводящей фазы с критической температурой, близкой к  $T_c$  металлического свинца, может быть связано с возможным восстановлением части свинца в химической реакции под высоким давлением. В пользу такого предположения говорит также тот факт, что гистерезис кривой намагничивания возникает в полях меньших критического поля свинца.

Очень малую величину объема сверхпроводящей фазы с  $T_c \approx 11$  К можно объяснить тем, что она, по-видимому, возникает лишь на границах зерен синтезируемой керамики, где вследствие напряженного состояния решетки

создаются более благоприятные условия для стабилизации фаз с большой разницей радиусов ионов, формирующих решетку. Можно надеяться, что оптимизация давления и температуры синтеза, режима охлаждения и состава шихты позволят увеличить объем сверхпроводящей фазы  $Ba_{1-x}La_xPbO_3$  до величины, достаточной для идентификации ее стехиометрии и кристаллической структуры. В заключение необходимо подчеркнуть, что в системе  $Ba-La-O$  и  $Ba-Pb-O$  сверхпроводимость ранее не наблюдалась.

## Список литературы

- [1] A.W. Sleight, J.L. Gillson, P.E. Bierstedt. *Solid State Commun.* **17**, 27 (1975).
- [2] R.J. Cava, B. Batlogg, J.J. Krajewski, R. Farrow, L.W. Rupp, jr., A.E. White, K. Short, W.F. Peck, T. Kometani. *Nature* **332**, 814 (1988).
- [3] N.R. Khasanova, A. Yamamoto, S. Tajima, X.-J. Wu. *Physica C* **305**, 275 (1998).
- [4] А.П. Менушенков. *Поверхность* **3**, 14 (1999); **12**, 58 (1999).
- [5] А.П. Менушенков, К.В. Клементьев. *J. Phys.: Condens. Matter.* **12**, 3767 (2000).
- [6] M.Yu. Kagan, А.П. Менушенков, К.В. Клементьев, А.В. Кuznetsov (to be published).
- [7] D.E. Cox, A.W. Sleight. *Acta Crystallogr.* **B35**, 1 (1989).
- [8] S. Pei, J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, D.G. Hinks, D.R. Richards, A.W. Mitchell, J.M. Newsam, S.K. Sinha, D. Vaknin, A.J. Jacobson. *Phys. Rev.* **B41**, 4126 (1990).
- [9] J.P. Wignacourt, J.S. Swinnea, H. Steinfink, J.B. Goodenough. *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1753 (1988).
- [10] M. Shirai, N. Suzuki, K. Motizuki. *J. Phys.: Condens. Matter.* **2**, 3553 (1990).
- [11] А.П. Менушенков, К.В. Клементьев, П.В. Конарев, А.А. Мешков. *Письма в ЖЭТФ* **67**, 977 (1998).
- [12] M. Qvarford, V.G. Nazin, A.A. Zakharov, M.N. Mikheeva, J.N. Anderson, M.K.-J. Johansson, T. Rogelet, S. Söderholm, O. Tjernberg, H. Nylén, I. Lindau, R. Nyholm, U.O. Karlsson, S.N. Barilo, S.V. Shiryayev. *Phys. Rev.* **B54**, 6700 (1996).
- [13] L.G. Khvostantsev, L.F. Vereshchagin, А.П. Novikov. *High Temp. High Press.* **9**, 637 (1977).
- [14] V.N. Trofimov. *Cryogenics* **32**, 513 (1992).