

МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Н.Д. Жигadlo^{1,2}

¹Laboratory for Solid State Physics, ETH Zürich, CH-8093 Zürich, Switzerland

²Институт физики твердого тела и полупроводников НАНБ, П. Бровки 17, 220072, Минск, Беларусь

Введение. Метод высоких давлений и высоких температур очень эффективен для поиска новых перспективных материалов. В частности, большое количество гомологических серий высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) было стабилизировано под высоким давлением. Основным структурным элементом купратных ВТСП является последовательность $n=1,2,3 \dots$ CuO_2 слоев, которые разделены промежуточными слоями Са. Помимо этих «активных блоков» $(\text{CuO}_2/\text{Ca})_{n-1}\text{CuO}_2$ в структуру входят так называемые «зарядово-резервуарные блоки», которые в общем виде можно описать как $\text{AO}/(\text{MO}_x)_m/\text{AO}$ с $m=1,2$ монослоями обычных оксидов MO_x (где $M=\text{Bi}, \text{Pb}, \text{Tl}, \text{Hg}, \text{Au}, \text{Cu}, \text{Ca}, \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ и др.), прикрытых с обеих сторон монослоями щелочноземельных оксидов AO с $A=\text{Ba}, \text{Sr}$. ВТСП структура является результатом упаковки этих двух структурных блоков. Выбор BaO или SrO в качестве прикрывающих слоев зависит от MO_x , так как это позволяет добиться хорошего соответствия между CuO_2 и MO_x слоями. Общая химическая формула может быть представлена в виде обобщенной формулы $\text{M}_m\text{A}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+m+2+y}$ и обычно в более сокращенном виде может быть записана как $\text{M}-m2(n-1)n$ (т.е., например, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$: $\text{Bi}-2223\text{-Sr}$). Следуя вышеупомянутой классификационной схеме, несколько гомологических серий ВТСП, синтезированных под высоким давлением, будут кратко описаны и обсуждены. В отличие от обычного керамического метода, синтез под высоким давлением позволяет стабилизировать фазы с большим числом n и более широким набором зарядовых резервуаров. Более того, большинство из этих серий содержат члены, чьи $T_c > 100$ К. Помимо купратных ВТСП метод высокого давления очень эффективен для синтеза сверхпроводящих монокристаллов диборида магния.

Системы Sr-Ca-Cu-C-O и Sr-Ca-Cu-N-C-O. Мы провели систематическое исследование систем Sr-Ca-Cu-C-O и Sr-Ca-Cu-N-C-O под высоким давлением и обнаружили две серии сверхпроводников: $(\text{Cu,C})\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ [$(\text{Cu,C})-12(n-1)n\text{-Sr}$, $n=2,5$] и $(\text{Cu,N,C})\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ [$(\text{Cu,N,C})-12(n-1)n\text{-Sr}$, $n=1-6$]. Для первой серии существует только два гомологических члена с $n=2$ и 5, в то время как для второй системы обнаружено шесть новых фаз [1,2]. Все фазы являются сверхпроводящими и их T_c приведены в таблице 1. Анализ результатов электронной дифракции (ЭД) и электронной микроскопии высокого разрешения (ЭМВР) указывает на существование несколько типов упорядочения атомов Cu , C и N в зарядово-резервуарных блоках [2,3]. Установлено наличие трех типов упорядочения ($4a_0$ -тип, $2a_0$ -тип и случайное расположение, где a_0 -параметр идеальной перовскитной ячейки) в фазах $(\text{Cu,C,N})\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n=1-6$), хотя только два типа ($4a_0$ и случайное расположение) обнаружено в системе без азота. С увеличением межплоскостного расстояния (т.е. когда число (n) увеличивается), схема упорядочения в зарядовом блоке изменяется от $4a_0$ -типа сверхструктуры для фаз с $n=1-3$ к $2a_0$ -типу сверхструктуры для фаз с $n=3,4$ и к случайному расположению в случае фаз с $n=5$ и 6. ЭМВР-диаграммы указывают на то, что процентное содержание меди в (Cu,C,N) плоскости увеличивается с увеличением числа CuO_2 плоскостей. Никаких других типов сверхструктур, таких как $3a_0$ -тип не было обнаружено, даже в случае сильно разупорядоченных образцов. Результаты рентгеновских флуоресцентных измерений оксикарбонитратных ВТСП показали, что атомы C формируют искаженную CO_3 группу, в то время как, атомы N формируют NO_2 группу [4]. Механизм сверхпроводимости в данных фазах является таким же, как и для «классических» ВТСП (La-Sr-Cu-O), где трехвалентный La частично замещен двухвалентным Sr и инициирует дырочные носители.

Таблица 1. T_c (в Кельвинах) гомологических серий ВТСП синтезированных под высоким давлением.

Гомологические серии	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$
$(\text{Cu,C})\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y \Rightarrow [(\text{Cu,C})-12(n-1)n-\text{Sr}]$		92			70		
$(\text{C,N})\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y \Rightarrow [(\text{C,N})-12(n-1)n-\text{Sr}]$	33						
$(\text{Cu,N,C})\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y \Rightarrow [(\text{Cu,N,C})-12(n-1)n-\text{Sr}]$		91	90	113	65	52	
$(\text{Cu,V})\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y \Rightarrow [(\text{Cu,V})-12(n-1)n-\text{Sr}]$			98	107	75	75	73

Система Sr-Ca-Cu-V-O. В условиях высокого давления синтезировано семь соединений, относящихся к новому гомологическому ряду $(\text{Cu}_{0.5}\text{V}_{0.5})\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3+y}$ ($n=3-7$), где n представляет собой число слоев CuO_2 в элементарной ячейке [5]. Все эти соединения имеют тетрагональную структуру с периодами $a=0.39$ нм и $c=0.8+0.32(n-1)$ нм, $T_c=98, 107, 75, 75, 73$ К для $n=3, 4, 5, 6, 7$, соответственно. По данным ЭМВР кристаллографические слои (перпендикулярные оси c) чередуются в следующем порядке: $\text{SrO}-(\text{Cu}_{0.5}\text{V}_{0.5})\text{O}-\text{SrO}-\text{CuO}_2-(\text{Ca}-\text{CuO}_2)_{n-1}$. Атомы меди и ванадия в слоях $(\text{Cu,V})\text{O}$ распределены случайным образом без какого-либо упорядочения [5]. Сверхпроводящие свойства, такие как критическая плотность тока (J_c) и обратимое поле (B_{irr}) были определены для системы V-содержащих ВТСП и проведен их сравнительный анализ с другими сверхпроводящими системами [6,7]. Для областей температур ниже 55 К, температурные зависимости J_c от магнитного поля вполне пологие, что указывает на достаточное количество центров пиннинга. Мы полагаем, что кристаллические дефекты, образующиеся в результате случайного расположения атомов Cu и V в (Cu,V) плоскости работают как центры пиннинга. Фаза $(\text{Cu,V})-1223$ имеет очень высокое значение B_{irr} , которое сравнимо с величиной для фазы Y-123. Это объясняется тем, что $(\text{Cu,V})-12(n-1)n$ серия относится к M- $12(n-1)n$ -типу структур, в которой проводящие слои связаны вдоль оси c через химические связи Cu-O-V-O-Cu. Электронная анизотропия таких фаз существенно зависит от того, какого сорта элемент занимает M-позицию. Если M-позиция занята медью, т.е. тем же металлом, что и в проводящих слоях, то электронная проводимость вдоль оси c увеличивается, делая систему менее анизотропной. Установлено, что атомы кислорода окружающие атомы ванадия в данных фазах формируют $(\text{VO}_4)^{3-}$ тетраэдры и имеют пятивалентное состояние V^{5+} [8]. Для данной серии механизм сверхпроводимости является дырочным, так как замещение двухвалентной меди пятивалентным ванадием инициирует дырки.

Система Nd-Ce-Ca-Cu-O. Фазы $\text{R}_2\text{ACu}_2\text{O}_6$ (R-редкоземельный элемент, А-щелочноземельный элемент), относящиеся к 0212-типу структур привлекают огромное внимание исследователей, так как имеют довольно простую структуру с двойными CuO_2 слоями подобно сверхпроводнику $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Однако, фазы 0212-типа, синтезированные в условиях нормального давления, являются несверхпроводящими, в то время как обработка в условиях высокого давления кислорода приводит к возникновению сверхпроводимости в фазах таких, например, как $(\text{La,Sr})_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ [9]. Мы провели поиск соединений с 0212- типом структуры в системе Nd-Ce-Ca-Cu-O под высоким давлением и обнаружили новую фазу [10]. Она имеет нестехиометрический состав близкий к $\text{Nd}_{2.16}\text{Ce}_{0.225}\text{CaCu}_2\text{O}_{6+y}$. Рентгенофазовый анализ показал, что $(\text{Nd,Ce})0212$ фаза имеет тетрагональную кристаллическую структуру с параметрами решетки $a=3.845(1)$ Å и $c=19.349(5)$ Å. Однако, ЭД и ЭМВР-диаграммы указывают на то, что данная фаза имеет сложную несоизмеримо-модулированную структуру. Для окончательного описания структуры нужны монокристалльные дифракционные данные, но, на данный момент попытки вырастить монокристаллы данной фазы не привели к положительному результату. Магнитные измерения показали, что данная фаза претерпевает фазовый переход в слабое ферромагнитное состояние при 150 К, а ниже

40 К обнаружено сложное магнитное поведение указывающее на наличие второго магнитного перехода [10].

Диборид магния. Диборид магния привлекает внимание исследователей не только из-за высокой критической температуры и возможности чисто практического применения, но и из-за необычных эффектов, возникающих благодаря наличию двух типов связей. Два различных участка поверхности Ферми, фактически, дают две различные энергетические щели, которые можно рассматривать как два независимых канала сверхпроводимости. Для полного понимания и объяснения поведения данного материала необходимо выполнить эксперименты на качественных образцах, прежде всего-монокристаллах. Нами разработан метод выращивания монокристаллов диборида магния, в том числе, с замещением Al, Mn, Fe на позиции Mg и C на позиции B под высоким давлением [11,12]. Исходные компоненты помещались в контейнер из BN. Эксперименты выполнены при давлении 30 кбар и температурах 1960° С. Выдержка при данной температура составляла 0.5-1 час. После этого температура понижалась в течение 1 часа, а затем снималось давление. Монокристаллы имели пластинчатую форму с размерами вплоть до 1x1x0.1 мм³. Для недопированного диборида магния $T_c=38.6$ К, ширина перехода 0.5 К. Для всех замещенных монокристаллов наблюдается понижение T_c и увеличение ширины перехода. Замещение углеродом на позиции бора способствуют улучшению транспортных свойств [11]. Детальное описание влияния различных замещений на кристаллическую структуру и физические свойства диборида магния дано в наших оригинальных работах [11,12].

Заключение. В данной работе дан краткий обзор о применимости метода высоких давлений для поиска новых материалов. Обсуждаются особенности фазообразования, структуры и физических свойств новых сверхпроводящих и магнитных фаз на основе сложных оксидов меди и диборида магния.

Литература

1. N.D. Zhigadlo, A.T. Matveev, Y. Ishida, Y. Anan, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi. *Physica C* **307**, 3-4, 177 (1998).
2. N.D. Zhigadlo, A.T. Matveev, Y. Anan, T. Asaka, K. Kimoto, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi. *Supercon. Sci. Technol.* **13**, 8, 1246 (2000).
3. Y. Anan, T. Asaka, J. Hatano, N.D. Zhigadlo, E. Takayama-Muromachi, K. Kimoto, Y. Matsui. *J. Electron Microsc.* **50**, 6, 457 (2001).
4. E.Z. Kurmaev, A. Moewes, N.D. Zhigadlo, E. Takayama-Muromachi, Yu.M. Yarmoshenko, S.N. Shamin, I.A. Nekrasov, O.A. Bureev, D.L. Ederer. *Physica C* **363**, 1, 55 (2001).
5. N.D. Zhigadlo, Y. Anan, T. Asaka, Y. Ishida, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi. *Chem. Mater.* **11**, 2185 (1999).
6. S. Yu, N.D. Zhigadlo, E. Takayama-Muromachi. *Physica C* **335**, 259 (2000).
7. S. Yu, N.D. Zhigadlo, E. Takayama-Muromachi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 12, 6811 (2001).
8. E.Z. Kurmaev, A. Moewes, G.T. Woods, T.A. Callcott, N.D. Zhigadlo, E. Takayama-Muromachi, V.R. Galakhov, D.L. Ederer. *Journ. of Solid State Chem.* **170**, 1, 188 (2003).
9. R.J. Cava, B. Batlogg, R.B. van Dover, J.J. Krajewski, J.V. Waszczak, R.M. Fleming, W.F. Peck Jr., L.W. Pupp Jr., P. Marsh, A.C. W.P. James, L.F. Schneemeyer. *Nature* **345**, **602** (1990).
10. N.D. Zhigadlo, K. Kimoto, M. Isobe, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi. *Journ. of Solid State Chem.* **170**, 1, 24 (2003).
11. S.M. Kazakov, R. Puzniak, K. Rogacki, A.V. Mironov, N.D. Zhigadlo, J. Jun, Ch. Soltmann, B. Batlogg, J. Karpinski. *Phys. Rev.* **B 71**, 024533 (2005).
12. J. Karpinski, N.D. Zhigadlo, G. Schuck, S.M. Kazakov, B. Batlogg, K. Rogacki, R. Puzniak, J. Jun, E.Müller, P. Wägli, R. Gonnelli, D. Daghero, G.A. Ummarino, V.A. Stepanov. *Phys. Rev.* **B 71**, 174506 (2005).