Физика низких температур, 1996, т. 22, № 5, с. 590–592 УДК 38.955

Влияние условий синтеза и отжига на сверхпроводящие свойства Hg-ВТСП

Р. В. Луцив, Ю. Н. Мясоедов, М. В. Матвиив

Львовский государственный университет, Украина, 290005, г. Львов, ул. Драгоманова, 50

В рамках ионной модели установлена корреляция между изменением температуры перехода T_c, степенью заполнения кислородом позиций в плоскости HgO_δ и энергиями связи медь — кислород в плоскости CuO_2 и медь — апикальный кислород для высокотемпературных соединений ряда $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$. Показано, что T_c соединения $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ с частичным замещением Hg^{2+} на Pb^{4+} изменяется в зависимости от степени легирования кислородом прекурсора $Ba_2Ca_2Cu_3O_\delta$ и условий отжига образцов.

В рамках іонної моделі встановлено кореляцію між зміною температури переходу T_c, мірою заповнення киснем позицій в площині HgO_δ і енергіями зв'язку мідь — кисень в площині CuO_2 і мідь — апікальний кисень для високотемпературних сполук ряду $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$. Показано, що T_c сполуки $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ з частковим заміщенням Hg^{2+} на Pb^{4+} змінюється в залежності від ступеня легування киснем прекурсора $Ba_2Ca_2Cu_3O_\delta$ і умов відпалу зразків.

Известно, что в соединениях ртутного гомологического ряда $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ для $n = 1, 2, 3$ коэффициент заполнения позиций в плоскости HgO_δ атомами кислорода отличается от единицы [1–4]. Увеличение количества слоев CuO_2 на элементарную ячейку влияет на заполнение кислородом плоскости HgO_δ и для оптимально легированных Hg-ВТСП с $\delta = \delta^{opt}$ изменяется от $\delta = 0{,}06$ для Hg-1201 до $\delta = 0{,}41$ для Hg-1223. При этом существенно возрастает температура сверхпроводящего перехода от $T_c = 92$ K для Hg-1201 до $T_c = 135$ K для Hg-1223. Кроме дефектов по кислороду, в позициях ½, ½, 0 существует возможность дополнительного легирования дырками при заполнении кислородом позиций ½, 0, 0. Это вызвано частичным замещением Hg на Cu в плоскости HgO_δ [5]. Замещение Hg^{2+} на Pb^{4+} также должно повышать концентрацию дырок, так как ион свинца связывает два дополнительных атома кислорода [6]. Кроме того, Pb стабилизирует образование более высокотемпературных фаз с $n \geq 1$, по аналогии с Bi-ВТСП.

В данной работе исследована динамика кислородной подсистемы и ее влияние на температуру перехода. Метод синтеза фазы Hg-1223 отличается от известных [7,8] созданием условий, необходимых для получения перелегированных образцов. С этой целью прекурсор $Ba_2Ca_2Cu_3O_\delta$ был синтезирован на протяжении 72 ч при температуре $T = 920$ °C в атмосфере кислорода. Твердофазная реакция между $Ba_2Ca_2Cu_3O_\delta$ и HgO проводилась при замещении 20% оксида ртути (Hg^{2+}) на тетраоксид свинца (Pb^{4+}). Кроме того, после вакуумирования сырья в кварцевой ампуле создавалось давление кислорода $P = 10^5$ Па. Синтез был проведен при температуре 840 °C за шесть часов. По данным рентгенофазового анализа, количество фазы Hg-1223 с параметрами элементарной ячейки $a = b = 3{,}856$ Å и $c = 15{,}89(2)$ Å составляет в образцах $f_g \approx 30\%$. Это хорошо согласуется с данными, полученными из температурно-полевых зависимостей магнитной восприимчивости $\chi_1'(T, H)$, где оценка f_g дает значение ≈ 32–40%. Несверхпроводящая фаза идентифицирована как $BaCuO_2$.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ_{DC}, измеренной по методу Фарадея, в нормальном состоянии описывается законом Кюри—Вейса с константой Кюри $C = 8{,}1 \cdot 10^4$ эме/кг. Эффективный магнитный момент на атомах меди составляет $\mu_{eff} = 1{,}4\mu_B$, где μ_B — магнетон Бора, что отличается от значения для Cu^{2+}. Предполагая, что парамагнетизм Кюри определяется наличием несверхпроводящей примеси $BaCuO_2$ с эффективным магнитным моментом $\mu_{eff} = 1{,}8\mu_B$ на атом меди, в результате простых расчетов получаем количество фазы Hg-1223 в образцах $f_g \approx 30\%$.

© Р. В. Луцив, Ю. Н. Мясоедов, М. В. Матвиив, 1996

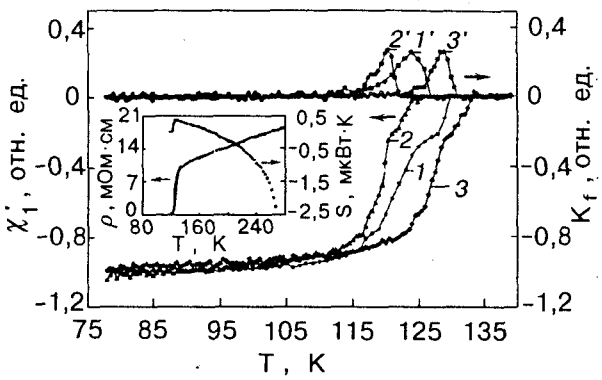

Рис 1. Температурные зависимости первой гармоники магнитной восприимчивости χ_1' и коэффициента гармоник K_f для образца номинального состава $(Hg_{0,8}Pb_{0,2})Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$: *1, 1'* — непосредственно после синтеза; *2, 2'* — после отжига 13 ч в O_2 при $T = 450$ °C; *3, 3'* — после отжига 7 ч в Ar при $T = 450$ °C. На вставке: температурные зависимости приведенного электросопротивления ρ и термоэдс S.

Непосредственно после синтеза переход из парамагнитного в диамагнитное состояние для образцов наблюдается при температуре $T \approx 130$ K.

О получении перелегированной фазы Hg-1223 свидетельствуют увеличенная длина связи медь — кислород в плоскости CuO_2, равная $d_p(Cu-O_p) = 1{,}928$ Å; высокое отрицательное значение термоэдс при $T > 180$ K (вставка на рис. 1) и низкое значение температуры перехода $T_c = 129$ K (рис. 1, кривые *1* и *1'*). Более того, отжиг в атмосфере кислорода (13 ч при $T = 450$ °C) приводит к уменьшению T_c до 124 K, а зависимость $\chi_1'(T)$ параллельно сдвигается в низкотемпературную область с незначительным увеличением ΔT_c. Последующий отжиг в атмосфере Ar ($T = 450$ °C, 7 ч) восстанавливает избыточный кислород в образцах, и T_c повышается до 133 K. Линейная зависимость электросопротивления $\rho(T)$ в области температур больше 135 K и уменьшение ширины перехода до значения $\Delta T_c = 3$ K (см. вставку на рис. 1) указывают на достижение оптимального уровня легирования. Однако при этом не происходит изменение знака термоэдс $S(T)$ в области комнатных температур, как наблюдалось в работе [6]. Это может означать, что существует возможность дальнейшего повышения T_c, что подтверждается экспериментами по гидростатическому сжатию аналогичных образцов [9].

Мы установили универсальную корреляцию между T_c, с одной стороны, и изменением степени легирования δ, с другой стороны, во взаимосвязи с разностью потенциалов Маделунга на позициях кислорода в плоскости CuO_2 ΔV_m^p и апикального кислорода ΔV_m^a. Участие апикального кислорода в механизме обеспечения дырками проводящих медных плоскостей является, возможно, определяющим для существования сверхпроводимости в слоистых купратах [10]. Вычисление потенциалов Маделунга проводилось в соответствии с формулой

$$P_i = \sum C_{ij} Q_j \,, \qquad (1)$$

где коэффициенты C_{ij} получены с использованием метода Эвьена. Избыточный заряд кислорода δ компенсировался «введением» дырок в плоскость HgO_δ. В ходе вычислений были использованы структурные данные, полученные как нами, так и различными авторами на протяжении 1993–1995 гг. [3,4,11–19]. Изменение T_c в пределах ряда $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$, и для каждого члена этого ряда для $n = 1, 2, 3$ может быть описано приведенным параметром

$$E = \varepsilon\Delta_m = \frac{2}{q}\left(\frac{\Delta V_m^p}{a}\,\frac{c}{\Delta V_m^a}\right), \qquad (2)$$

где ε — нормированное среднее расстояние между плоскостями в элементарной ячейке; q — количество плоскостей CuO_2 на элементарную ячейку; a и c — параметры решетки (в Å); $\Delta V_m^p = V_m(Cu) - V_m(O_p)$, $\Delta V_m^a = V_m(Cu) - V_m(O_a)$ — разности потенциалов Маделунга между дырками на позициях меди и «плоскостного» кислорода и меди и апикального кислорода соответственно (в эВ). В отличие от данных, полученных в [20], где T_c оптимально легированного сверхпроводника увеличивается с уменьшением ΔV_m^p, мы получили преимущественный рост T_c с увеличением ΔV_m^p при разных степенях легирования δ каждого члена Hg-ряда. Нормированное среднее расстояние между плоскостями почти линейно уменьшается от $\varepsilon \approx 4{,}9$ для Hg-1201 до $\varepsilon \approx 2{,}7$. Анализ зависимости T_c от приведенного параметра E для разной степени легирования Hg-ВТСП показал, что наблюдаемая колоколообразная зависимость $T_c(E)$ является следствием разности энергий взаимодействия между кислородом в плоскости CuO_2 и апикальным кислородом. На рис. 2 показано изменение температуры перехода T_c с приведенным отношением потенциалов Маделунга $\Delta V_{a-p} = \Delta V_m^p/\Delta V_m^a$ для соединений Hg-1201, Hg-1212 и Hg-1223 с различной степенью легирования кислородом. Такая температурная зависимость анало-

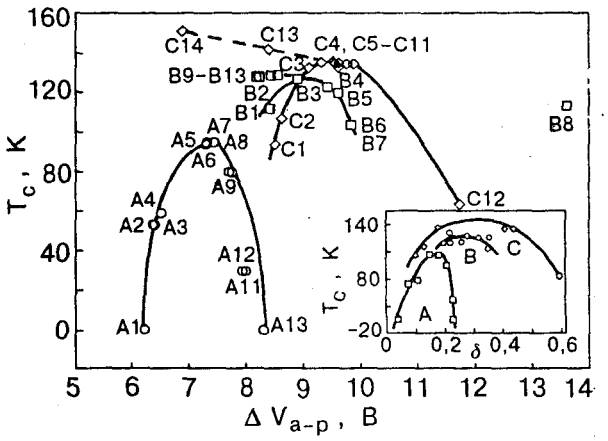

Рис. 2. Корреляция между T_c и разностью потенциалов Маделунга ΔV_{a-p} для дырки на позиции апикального кислорода и кислорода в плоскости CuO_2 для соединения Hg-1201 (*A*), Hg-1212 (*B*), Hg-1223 (*C*) с разной степенью легирования δ. Цифры при *A*, *B*, *C* указывают литературную ссылку. На вставке: зависимость $T_c(\delta)$ для этих соединений.

гична колоколообразной зависимости $T_c(\delta)$ (см. вставку на рис. 2, а также работы [11,21]).

Максимальной T_c соответствует оптимальное значение $\Delta V_{a-p}(\delta) = \Delta V_{a-p}^{opt}(\delta^{opt})$, коррелирующее с оптимальным уровнем легирования для всех рассматриваемых Hg-ВТСП. Увеличение количества CuO_2-плоскостей ведет соответственно к уменьшению ΔV_{a-p}^{opt} от 0,87 для Hg-1201 до 0,83 для Hg-1223. Следует отметить, что для оптимально легированных ртутьсодержащих ВТСП $\Delta V_{a-p}^{opt}(T_c)$ подчиняется той же закономерности, которая установлена ранее в работе [10] для других ВТСП.

Таким образом, показано, что непосредственно после синтеза Hg-содержащие ВТСП с одинаковой T_c могут находиться как в недолегированном $\delta < \delta^{opt}$, так и в перелегированном $\delta > \delta^{opt}$ состоянии, что зависит от предыстории изготовления прекурсора и замещении ионов Hg^{2+} на ионы с большей валентностью.

1. S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. Chmaissem, and M. Marezio, *Nature* 362, 18 (1993).
2. M. Itoh, A. Tokiwa-Yamamoto, S. Adachi, and H. Yamauchi, *Physica* C212, 270 (1993).
3. S. N. Putilin, E. V. Antipov, and M. Marezio, *Physica* C212, 266 (1993).
4. J. L. Wagner, P. C. Radaelli, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, J. F. Mitchell, B. Dabrowski, G. S. Knapp, and M. A. Beno, *Physica* C210, 447 (1993).
5. Yu. N. Myasoedov, R. V. Lutciv, I. V. Kityk, V. N. Davydov, and Ya. V. Bojko, *Radiation Effects and Defects in Solid* 133 (1995).
6. K. Isawa, A. Tokiwa-Yamamoto, M. Itoh, S. Adachi, and H. Yamauchi, *Physica* C217, 11 (1993).
7. E. V. Antipov, S. M. Loureiro, C. Chaillout, J. J. Capponi, P. Bordet, J. L. Tholence, S. N. Putilin, and M. Marezio, *Physica* C215, 1 (1993).
8. Z. J. Huang, R. L. Meng, X. D. Qiu, Y. Y. Sun, J. Kulik, Y. Y. Xue, and C. W. Chu, *Physica* C217, 1 (1993).
9. A. I. D'yachenko, V. Yu. Tarenkov, A. V. Abalioshev, R. V. Lutciv, Yu. N. Myasoedov, and Ya. V. Bojko, *Physica* C251, 207 (1995).
10. Y. Ohta, T. Tohyama, and S. Maekawa, *Phys. Rev.* B43, 2968 (1994).
11. Q. Huang et al., submitted to *Phys. Rev.* B
12. B. A. Hunter, J. D. Jorgensen, J. L. Wagner, P. G. Radaelli, D. G. Hinks, and H. Shaked, *Physica* C221, 1 (1994).
13. Q. Huang, J. W. Lynn, R. L. Meng, and C. W. Chu, *Physica* C218, 356 (1993).
14. E. V. Antipov, J. J. Capponi, C. Chaillout, O. Chmaissem, S. M. Loureiro, M. Marezio, S. N. Putilin, A. Santoro, and J. L. Tholence, *Physica* C218, 348 (1993).
15. O. Chmaissen, Q. Huang, E. V. Antipov, S. N. Putilin, M. Marezio, S. M. Loureiro, J. J. Capponi, J. L. Tholence, A. Santoro, *Physica* C217, 265 (1993).
16. S. M. Loureiro, E. V. Antipov, J. L. Tholence, J. J. Capponi, O. Chmaissem, Q. Huang, and M. Marezio, *Physica* C217, 243 (1993).
17. J. L. Wagner, B. A. Hunter, D. G. Hinks, and J. D. Jorgensen, *Phys. Rev.* B (submitted for publication).
18. E. M. Kopnin, E. V. Antipov, J. J. Capponi, B. Bordet, C. Chaillout, S. de Brion, M. Marezio, A. P. Bobylev, and G. Van Tendelo, *Physica* C243, 222 (1995).
19. S. M. Loureiro, E. T. Alexandre, E. V. Antipov, J. J. Capponi, S. de Brion, B. Souletie, J. L. Tholence, M. Marezio, Q. Huang, and A. Santoro, *Physica* C243, 1 (1995).
20. Muroi Michihito, *Physica* C219, 129 (1994).
21. A. Bertinotti, D. Colson, and J. Hammann, *Physica* C250, 213 (1995).

Influence of annealing and sintering conditions on superconducting properties of the Hg-HTSC

R. V. Lutciv, Yu. N. Myasoedov, and M. V. Matviiv

Within the framework of the ionic model the correlation between the changes of the superconduction transition temperature T_c, occupation rate of oxygen of the sites in the HgO_δ plane and energies of copper-oxygen and copper-apical oxygen coupling in the CuO_2 plane for high-temperature compounds of $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ series have been found. It is shown, that T_c of $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ compound depends on the doping level of the precursor $Ba_2Ca_2Cu_3O_\delta$ and specimen treatment conditions, when Hg^{2+} ions are partially replaced by Pb^{4+}.