

Магнитные свойства монокристалла ВКВО, легированного свинцом

С. Н. Барило, В. И. Гатальская, С. В. Ширяев, Т. В. Смирнова

*Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси,
ул. П. Бровки, 17, г. Минск, 220072, Беларусь
E-mail: v_gatal@ifftp.bas-net.by*

Г. Шимчак, Р. Шимчак, М. Баран

*Институт физики ПАН, Польша, 02–688, г. Варшава, Ал. Лотников, 32/46
E-mail: baran@ifpan.edu.pl*

Статья поступила в редакцию 18 декабря 2001 г.

Исследован монокристалл $\text{Ba}_{0,65}\text{K}_{0,35}\text{Pb}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{O}_3$ (ВКРВО), выращенный методом электрохимического осаждения. Кристалл является однофазным со структурой кубического перовскита. Изотермы полевых зависимостей намагниченности для $0,1T_c \leq T \leq 0,72T_c$ хорошо описываются теорией коллективного пиннинга. Температурная зависимость длины коллективного пиннинга $L_c(T)$ согласуется с механизмом δl -пиннинга, обусловленного пространственными флуктуациями длины свободного пробега носителей заряда. Проведено сравнение магнитных свойств ВКРВО с кристаллами системы ВКВО.

Досліджено монокристал $\text{Ba}_{0,65}\text{K}_{0,35}\text{Pb}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{O}_3$ (ВКРВО), вирощений методом електрохімічного осадження. Кристал є однофазним зі структурою кубічного перовскіту. Ізотерми польових залежностей намагніченості для $0,1T_c \leq T \leq 0,72T_c$ добре описуються теорією колективного пінінгу. Температурна залежність довжини колективного пінінгу $L_c(T)$ узгоджується з механізмом δl -пінінгу, обумовленого просторовими флуктуаціями довжини вільного пробігу носіїв заряду. Проведено порівняння магнітних властивостей ВКРВО з кристалами системи ВКВО.

PACS: 74.60.Ge; 74.76.Db

Введение

В настоящее время довольно хорошо изучена кристаллическая структура и свойства оксидных сверхпроводников на основе BaBiO_3 , которая принадлежит классу искаженных кубических перовскитов ABO_3 , основу последних составляют неэквивалентные октаэдры BiO_6 . Искажение структуры обусловлено статическим поворотом октаэдров вокруг осей $[110]$ и чередованием октаэдров большего и меньшего размеров, связанных с различием длин Bi-O . Периодическое изменение длин связей Bi-O (усредненные значения отличаются на $0,16 \text{ \AA}$ [1] — так называемые искажения «дыхательной» фоновой моды) приводит к периодическому чередованию заряда на ионах висмута ($2\text{Bi}^{4+}(6s^1) \rightarrow \text{Bi}^{3+}(6s^2) + \text{Bi}^{5+}(6s^1)$).

Вследствие этого возникает волна зарядовой плотности (ВЗП), соединение BaBiO_3 проявляет диэлектрические свойства и величина оптической щели составляет $\sim 2 \text{ эВ}$ [1]. Парциальное замещение электрически неактивного Ba (в позиции А) калием или электрически активного Bi (в позиции В) свинцом при определенном уровне легирования приводит к появлению сверхпроводимости (СП) с $T_c = 30$ [2] и 12 [3] К в первом и втором случаях соответственно. При этом происходит уменьшение как вращательных искажений, так и искажений «дыхательной» моды и, следовательно, подавление ВЗП. В обеих системах СП возникает вблизи границы перехода металл—диэлектрик [4,5]. Однако до настоящего времени механизм СП в этих системах до конца не ясен.

Расчеты зонной структуры [6] показали, например, пренебрежимо малую степень переноса заряда между двумя различными ионами висмута. В работе [7] на основе результатов EXAFS-спектроскопии валентное состояние висмута в BaBiO_3 описывается как $\text{Bi}^{3+} + \text{Bi}^{3+L^2}$, где L^2 означает две дырки на $2p$ -орбиталях O, а электронная структура представляет собой систему локальных электронных (BiO_6) и дырочных (BiL^2O_6) пар, разделенных и пространственно, и энергетически. Частичное замещение ионов Ba на ионы K уменьшает число электронов, и часть комплексов BiO_6 переходит в состояние BiL^2O_6 . При оптимальном легировании возникает непрерывный кластер BiL^2O_6 , локальные электронные пары с комплексов BiO_6 свободно перемещаются через кластеры BiL^2O_6 и происходит переход в СП состояние [7]. Система BaPbO_3 , состоящая из дырочных комплексов PbL^2O_6 , не является СП, и только при легировании ее висмутом ($0,05 < x < 0,35$) возникают электронные пары на комплексах BiO_6 , которые свободно перемещаются через кластеры $\text{BiL}^2\text{O}_6 + \text{PbL}^2\text{O}_6$, что приводит к появлению СП [7].

Известно [4], что зависимость T_c от содержания калия в системе ВКВО имеет куполообразный вид с максимумом при $x \approx 0,35-0,4$. Для $x > 0,4$ заметно уменьшается T_c , что можно связать с ростом количества дырочных комплексов BiL^2O_6 и отсутствием электронных комплексов при полном замещении бария калием. В случае замены части висмута свинцом в системе ВКВО с оптимальным соотношением Ba/K ($T_c \approx 30$ К) должны возникать, следуя модели [7], дополнительные дырочные комплексы PbL^2O_6 и уменьшаться количество электронных комплексов BiO_6 , что приводит к ослаблению когерентного переноса пар при динамическом обмене $\text{BiL}^2\text{O}_6 \leftrightarrow \text{BiO}_6$ и $\text{PbL}^2\text{O}_6 \leftrightarrow \text{BiO}_6$, т.е. к ухудшению СП (снижению T_c).

В настоящей работе исследованы магнитные свойства монокристалла $\text{Ba}_{0,65}\text{K}_{0,35}\text{Pb}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{O}_3$ с целью изучения влияния легирования свинцом на СП свойства и механизм пиннинга вихревой решетки в системе ВКВО с оптимальным содержанием калия ($T_c \approx 30$ К).

Образцы и методы эксперимента

Монокристаллы систем ВКВО и ВКРВО выращены методом электрохимического осаждения, детали которого приведены в [8]. Определение фазового состава и параметров решетки проводилось рентгенографическим методом. Рентгеноструктурные измерения порошков кристалличес-

кого материала ВКРВО показали однофазность монокристалла с $x = 0,35$ (K) и $y = 0,2$ (Pb) со структурой кубического перовскита ($a = b = c = 4,27$ Å).

Измерения намагниченности монокристалла ВКРВО в малых полях и петель гистерезиса $M(H, T)$ в полях до 50 кЭ проводились с помощью СКВИД магнитометра (Quantum Design, MPMS-5). Изотермы намагниченности $M(H)$ были получены при температурах 2–14 К. Восприимчивость монокристалла в нормальном состоянии определялась в поле 50 кЭ, затем этот вклад вычитался из зависимости $M(H, T)$, чтобы выделить отклик, связанный с СП состоянием монокристалла.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Температурные зависимости восприимчивости монокристалла ВКРВО, измеренные в условиях FC и ZFC в поле 10 Э, приведены на рис. 1. Температура сверхпроводящего перехода $T_c = 19,5$ К, ширина перехода $\Delta T \approx 3$ К; в кристалле наблюдается практически полное экранирование и только 12%-й мейсснеровский сигнал. Последнее связано с сильным пиннингом в малых полях и характерно для ВТСП материалов. В малых полях на петлях гистерезиса (рис. 2) наблюдается сравнительно узкий максимум намагниченности, величина которого зависит от температуры и уменьшается в интервале температур 5–11 К приблизительно в 3 раза. Небольшая ширина этого максимума намагниченности (и, следовательно, максимума критического тока J_c) в малых полях наблюдалась в монокристаллах [9] и толстых пленках

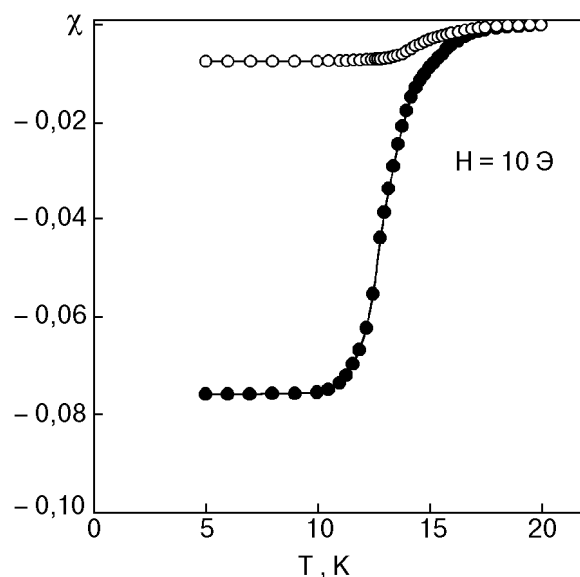


Рис. 1. Температурные зависимости восприимчивости в режимах FC (○) и ZFC (●) для монокристалла ВКРВО.

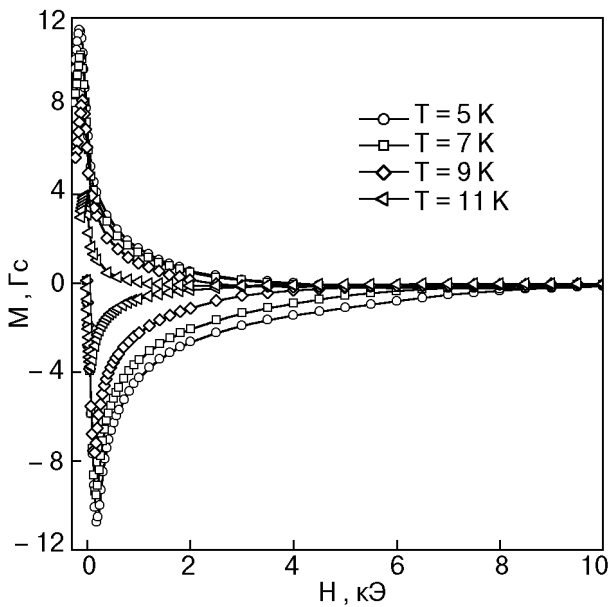


Рис. 2. Фрагменты петель гистерезиса для монокристалла ВКРВО для различных температур.

[10] ВКВО и объясняется или сильной полевой зависимостью J_c (вследствие исчезновения оттачивания между вихрями), или сильными деформациями вихревой решетки центрами пиннинга [11]. Величина J_c для 5 К в нулевом поле составляет $4 \cdot 10^3$ А/см². С ростом поля J_c монотонно уменьшается, явление пик-эффекта [10,12,13] в кристалле не наблюдается (рис. 2).

Измерения поля необратимости $H_{irr}(T)$ и верхнего критического поля $H_{c2}(T)$ вблизи T_c показали (рис. 3), что обе температурные зависимости подчиняются закону $H(T) \sim H(0)(1 - T/T_c)^n$ с $n = 1,4$ для $H_{irr}(T)$ и $n = 1,23$ для $H_{c2}(T)$. Линейная экстраполяция согласуется с теорией Гинзбурга-Ландау (ГЛ) и дает значения $H_{c2}(0) \approx 39,65$ кЭ; $H_{irr} \approx 29,1$ кЭ.

Полученные полевые зависимости $J_c(B)$ при различных температурах (в нашем случае $B = H$) могут быть описаны в рамках теории коллективного пиннинга [11]. Для достаточно малых полей в кристалле осуществляется режим одиночных вихрей и $J_c \sim (\xi/L_c)^2$, где ξ – длина когерентности, L_c – характерный продольный размер вихря. С ростом магнитного поля расстояние между вихрями a_0 уменьшается, вихри начинают взаимодействовать между собой, образуя связки с характерным поперечным размером R_c , зависящим от модулей упругости вихревой решетки [11]. Для случая малого размера связки $a_0 < R_c < \lambda$ (λ – глубина проникновения магнитного поля)

$$J_c \sim B \exp[-2(L_c^2(T)B/\phi_0)^{3/2}] \quad (1)$$

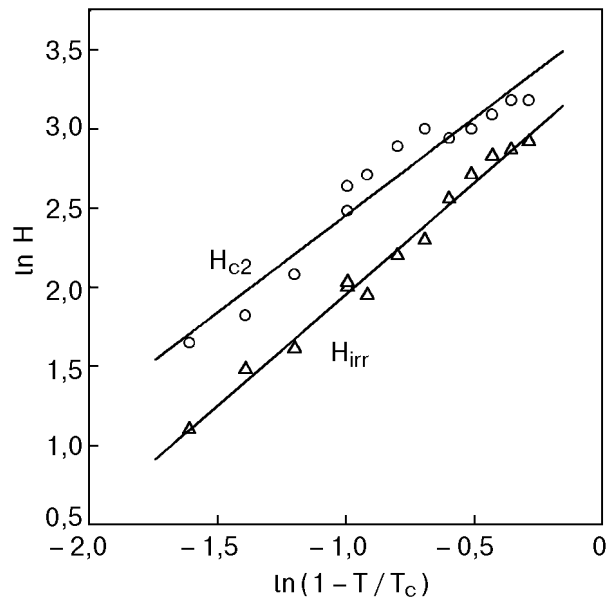


Рис. 3. Температурные зависимости полей необратимости H_{irr} и верхнего критического поля H_{c2} для монокристалла ВКРВО.

с максимумом при $B \approx B_{sb}/2$, где $B_{sb} (= \phi_0/L_c^2(T))$, ϕ_0 – квант потока) является полем кроссовера между режимом пиннинга одиночных вихрей и связок вихрей малого размера.

Форма кривых $M(B)$ для ВКВО лишь в определенном интервале температур не искажена крипом потока [14], поэтому мы ограничиваем наш анализ $T \leq 14$ К, т.е. $0,1T_c \leq T \leq 0,72T_c$. Построение в полулогарифмическом масштабе зависимостей J_c/B от $B^{3/2}$ (рис. 4,а) позволяет определить температурную зависимость $L_c(T)$, которая может быть аппроксимирована выражением $L_c(T) = L_c(0)(1 - T/T_c)^n$ с $L_c \approx 283$ Å и $n = -0,77$ (рис. 4,б).

Исключительно важную информацию о механизме пиннинга можно получить, исследуя объемную силу пиннинга в кристалле $F_p = J_c B$. Если в обычных сверхпроводниках II рода в качестве скейлингового поля выбирается H_{c2} , то для ВТСП таким полем может быть также поле необратимости H_{irr} [15]. На рис. 5 приведены экспериментальные значения нормированной силы пиннинга в монокристалле ВКРВО в зависимости от приведенного поля $b = H/H_{max}$ (а) и H/H_{irr} (б) для различных температур. Значение H_{max} соответствует максимальной силе пиннинга $F_{p max}$. Зависимость $F_p/F_{p max} = f(H/H_{max})$ имеет широкий размытый максимум в окрестности $b = 1$ (рис. 5,а). В то же время аппроксимация экспериментальных данных в соответствии с [16] в виде $F_p \sim b^p(1 - b)^q$, где $b = H/H_{irr}$, дает четко вы-

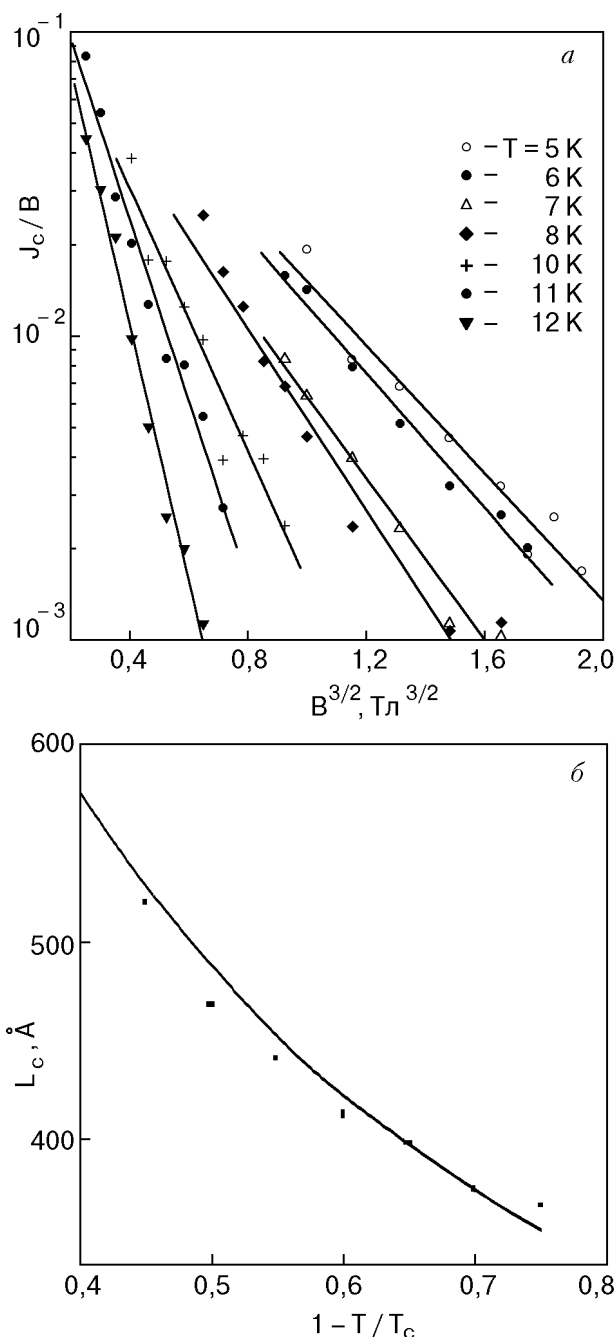


Рис. 4. Зависимость J_c/B от $B^{3/2}$ для монокристалла ВКРВО для различных температур (а) и зависимость $L_c = 283(1 - T/T_c)^{-0,77}$ (б) (■ — экспериментальные данные).

раженный максимум при $b_{\max} = p/(p + q) = 0,10-0,12$ в интервале температур 5–11 К. В частности, для 5 К получены значения $p = 0,5$ и $q = 4$. Следуя модели [16], можно сделать вывод о характере центров пиннинга в СП. В классических СП величины $p = 1$ и $q = 2$ характерны для пиннинга вихревой решетки хаотически распределенными точечными дефектами, значения $p = 0,5$ и $q = 2$ — для пиннинга планарными дефектами. Для ВТСП, наряду с указанными значениями p и

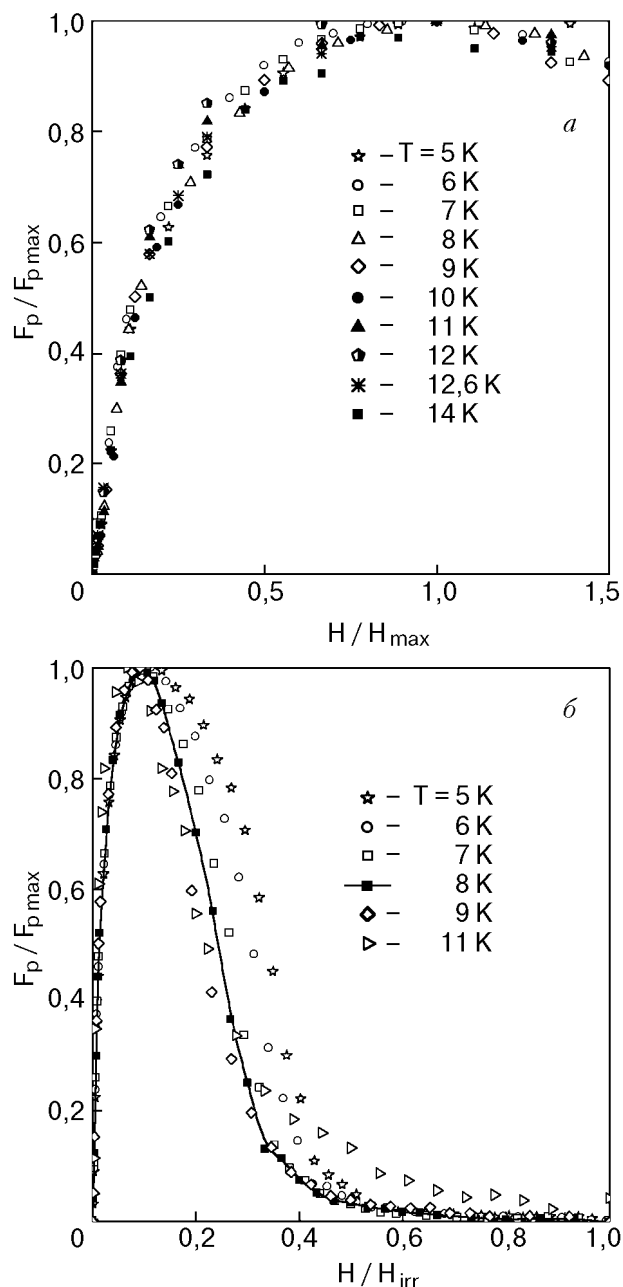


Рис. 5. Зависимость нормированной силы пиннинга $F_p/F_{p\max}$ от приведенного поля H/H_{\max} (а) и H/H_{irr} (б) для ВКРВО.

q , отмечены большие значения $q = 3$ [17–20] и $q = 4$ [10,21]. Сила пиннинга зависит от упругих свойств вихревой решетки и значение $q = 3$ можно объяснить комбинированным вкладом модулей упругости C_{66} и C_{44} [19]. Причина возникновения величин $q > 3$ не ясна. Необходим учет многих факторов, например, взаимодействие вихревой решетки с центрами пиннинга, поведение констант упругости вихревой решетки, понимание которых для ВТСП недостаточно четкое.

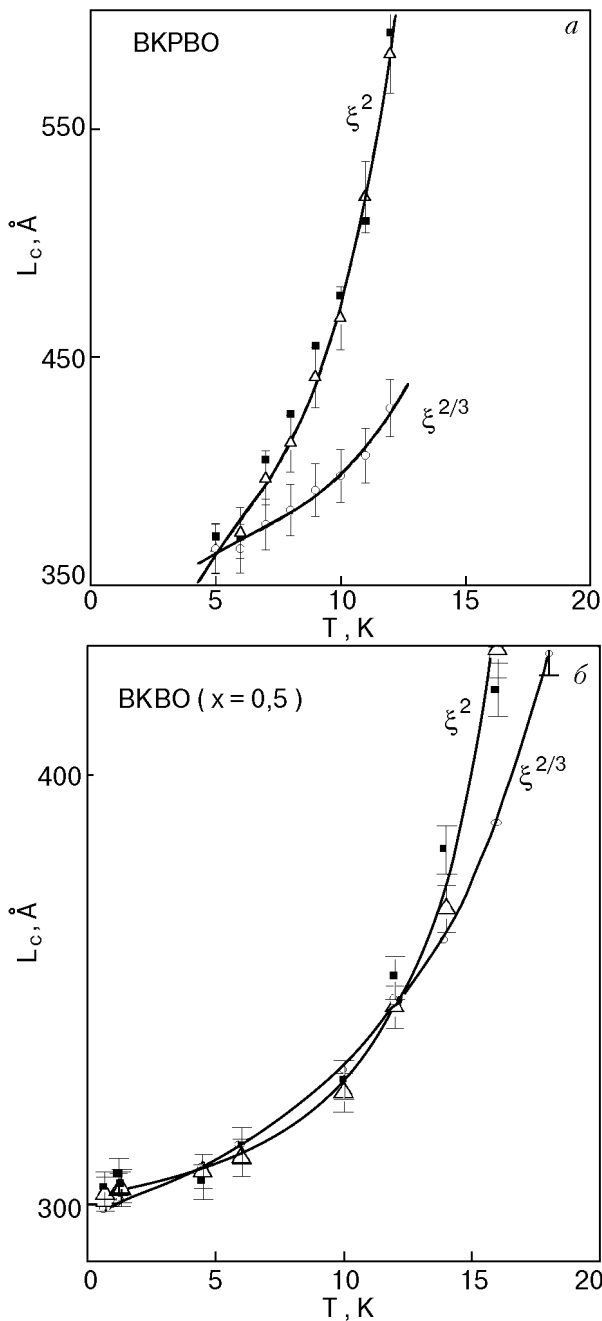


Рис. 6. Температурные зависимости $L_c(T)$ для монокристаллов ВКРВО (а) и ВКВО (б). Сплошные линии — аппроксимации $L_c(T) \sim \xi^2$ и $L_c(T) \sim \xi^{2/3}$, ■ — экспериментальные данные.

Результаты, полученные для ВКРВО с содержанием $Pb_{0,2}$, полезно сравнить с данными для монокристалла $Va_{0,5}K_{0,5}BiO_3$ [17]. Для обоих кристаллов характерна структура кубического перовскита с близкими параметрами $a \approx b \approx c \approx 4,24 \text{ \AA}$. Переход в СП состояние происходит при $T_c \approx 20 \text{ К}$, в обоих кристаллах отсутствует пик-эффект. В ВКРВО оптимальное соотношение Va/K для системы ВКВО обеспечивает

$T_c = 30 \text{ К}$ [12], но легирование всего лишь $Pb_{0,2}$ снижает T_c на 10 К. Отметим, что соединение $VaPb_{0,2}Bi_{0,8}O_3$ не является СП [1].

Механизм пиннинга вихревой решетки в СП II рода может быть описан моделями так называемого δT_c - и δl -пиннинга. Первый обусловлен флуктуациями температуры СП перехода, второй — разбросом значений длины свободного пробега носителей заряда [11]. Знание температурных зависимостей длины коллективного пиннинга $L_c(T)$ и длины когерентности $\xi(T)$ позволяет определить механизм пиннинга в ВТСП. В [11] показано, что $L_c = \xi \delta^{-1/3}$, где δ — безразмерный параметр пиннинга, и $L_c(T) \sim \xi^2$ для δl -пиннинга и $L_c \sim \xi^{2/3}$ для δT_c -пиннинга. Таким образом, мы можем сравнить $L_c(T)$, полученную нами из соотношения (1) (рис. 4), с $L_c(T)$, выведенной из измерений $H_{c2}(T) \sim \Phi_0/\xi^2(T)$. В работе [22] на основании прямых измерений $H_{c2}(T)$ с помощью силового магнитометра для монокристалла $Va_{0,5}K_{0,5}BiO_3$ показано, что для температур 2–15 К процесс пиннинга вихревой решетки хорошо описывается моделью δl -пиннинга. Для ВКРВО, как следует из рис. 6, где приведены данные для интервала температур $0,1T_c \leq T \leq 0,72T_c$, также характерен δl -пиннинг. Отметим, что в монокристаллах ВКВО с содержанием калия 0,34–0,41 и $T_c \approx 30 \text{ К}$ в интервале температур $0,1T_c \leq T \leq 0,8T_c$ наблюдается кроссовер между δT_c - и δl -пиннингом, что является возможной причиной возникновения пик-эффекта в этих монокристаллах [12,13,17]. Подчеркнем вновь, что в ВКРВО и ВКВО ($x = 0,5$), для которых характерен δl -пиннинг, пик-эффект не возникает.

Заключение

Исследованы магнитные свойства монокристалла $Va_{0,65}K_{0,35}Pb_{0,2}Bi_{0,8}O_3$ с $T_c = 19,5 \text{ К}$, выращенного методом электрохимического осаждения. Плотность критического тока J_c (5 К, $\sim 0 \text{ Тл}$) составляет $4 \cdot 10^3 \text{ А/см}^2$. Полевые зависимости $J_c(B)$ в интервале температур $0,1T_c \leq T \leq 0,72T_c$ хорошо описываются теорией коллективного пиннинга; с возникновением режима связок вихрей малого размера наблюдается резкое падение $J_c(B)$. Механизм пиннинга вихревой решетки согласуется с моделью δl -пиннинга, связанной с вариацией длины свободного пробега носителей заряда. Сравнение кристаллов ВКРВО и ВКВО ($x = 0,5$) показывает близкие значения T_c и параметров решетки, отсутствие пик-эффекта и δl -пиннинг вихревой решетки в обоих кристаллах.

Работа в Варшаве выполнена при частичной финансовой поддержке KBN в рамках проекта N5P03B01620.

1. D. E. Cox and A. W. Sleight, *Solid State Commun.* **19**, 969 (1976).
2. L. F. Mattheiss, E. M. Gyorgy, and D. M. Johnson, *Phys. Rev.* **B37**, 3475 (1988).
3. A. W. Sleight, J. L. Gillson, and P. E. Bierstedt, *Solid State Commun.* **17**, 27 (1975).
4. Sh. Pei, J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, D. E. Hinks, D. R. Richards, A. W. Mitchell, J. M. Newsam, E. K. Sinha, D. Vaknin, and A. J. Jacobson, *Phys. Rev.* **B41**, 4126 (1990).
5. D. E. Cox and A. W. Sleight, *Acta Crystallogr.* **B35**, 1 (1989).
6. L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, *Phys. Rev.* **B23**, 4227 (1983).
7. А. П. Менушенков, *Поверхность* **12**, 56 (1999).
8. S. N. Barilo, S. V. Shiryayev, V. I. Gatalskaya, D. I. Zhigunov, A. V. Pushkarev, V. V. Fedotova, H. Szymczak, R. Szymczak, M. Baran, J. W. Lynn, N. Rosov, and S. Skanthakumar, *J. Cryst. Growth* **198/199**, 636 (1999).
9. V. I. Gatalskaya, G. V. Gatalskii, L. A. Kurochkin, S. L. Kurochkin, and S. V. Shiryayev, *Phys. Status Solidi A* **143**, 123 (1994).
10. S. N. Barilo, V. I. Gatalskaya, S. V. Shiryayev, T. V. Smirnova, H. Szymczak, R. Szymczak, and M. Baran, *Phys. Status Solidi A* **181**, 471 (2000).
11. G. Blatter, M. V. Feigelman, A. I. Larkin, and V. M. Vinokur, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 1125 (1994).
12. S. N. Barilo, V. I. Gatalskaya, S. V. Shiryayev, A. S. Shestac, L. A. Kurochkin, T. V. Smirnova, V. N. Koyava, N. S. Orlova, and A. V. Puskarev, *Physica* **C254**, 181 (1995).
13. S. N. Barilo, S. V. Shiryayev, V. I. Gatalskaya, J. W. Lynn, M. Baran, H. Szymczak, R. Szymczak, and D. Dew-Hughes, *Phys. Rev.* **B58**, 12355 (1998).
14. W. Harnleit, T. Klein, L. Baril, and C. Escribano-Filippini, *Europhys. Lett.* **36**, 141 (1996).
15. L. Niel, *Cryogenics* **32**, 975 (1992).
16. D. Dew-Hughes, *Philos. Mag.* **30**, 293 (1974).
17. R. Prozorov, A. Tsameret, J. Jeshurun, C. Koren, M. Konczykowski, and S. Bouffard, *Physica* **C234**, 311 (1994).
18. E. Mezetti, R. Gerbaldo, G. Gigo, L. Gozzelino, B. Minetti, and R. Cherubini, *J. Appl. Phys.* **82**, 6122 (1997).
19. J. J. Jun, B. R. Zhao, B. Xu, S. Q. Guo, B. Yin, J. W. Li, and L. Li, *Phys. Status Solidi A* **157**, 115 (1996).
20. M. Baran, H. Szymczak, R. Szymczak, S. N. Barilo, V. I. Gatalskaya, and S. V. Shiryayev, *J. Magn. Magn. Mater.* **166**, 124 (1997).
21. J. N. Li, F. R. De Boer, L. W. Loeland, M. I. V. Menken, K. Kadowaki, A. A. Menovsky, J. J. M. Franse, and P. H. Kes, *Physica* **C169**, 81 (1990).
22. S. N. Barilo, D. Hall, V. I. Gatalskaya, T. V. Smirnova, S. V. Shiryayev, and J. E. Crow, *Physica* **B294–295**, 383 (2001).

Magnetic properties of Pb-doped BKBO single crystals

S. N. Barilo, V. I. Gatalskaya, S. V. Shiryayev, T. V. Smirnova, H. Szymczak, R. Szymczak, and M. Baran

A single crystal of $\text{Ba}_{0.65}\text{K}_{0.35}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_3$ (BKPB0) prepared by electrochemical deposition is investigated. The sample is a single phase one with a cubic perovskite structure. The field dependences of magnetization isotherms for $0.1T_c \leq T \leq 0.72T_c$ are in agreement with the collective pinning theory. The temperature dependences of collective pinning length $L_c(T)$ are well described by the model of δl -pinning caused by the spatial fluctuations of the carrier mean free path. The magnetic properties of BKPB0 and BKBO systems are compared.