

10. Felner I, in *Superconducting and Related Oxides: Physics and Nanoengineering V* (Proc. SPIE, Vol. 4811, Eds I Bozovic, D Pavuna) (Bellingham, Wash.: SPIE, 2002) p. 39
11. Bozovic I et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 157002 (2004)
12. Gozar A, Logvenov G, Bollinger A, Bozovic I (to be published)
13. Капаев В В, Копаяев Ю В *Письма в ЖЭТФ* **68** 211 (1998) [Капаев В В, Копаяев Ю В *JETP Lett.* **68** 223 (1998)]
14. Белявский В И, Копаяев Ю В *Письма в ЖЭТФ* **73** 87 (2001) [Belyavsky V I, Kopaev Yu V *JETP Lett.* **73** 82 (2001)]
15. Belyavsky V I, Kopaev Yu V *J. Supercond. Nov. Magn.* **19** 251 (2006)
16. Leggett A J *Nature Phys.* **2** 134 (2006)
17. Zaanen J et al. *Nature Phys.* **2** 138 (2006)
18. Scalapino D J *J. Supercond. Nov. Magn.* **19** 195 (2006)
19. Anderson P W *Science* **316** 1705 (2007)
20. Ginzburg V L, Maksimov E G *Physica C* **235–240** 193 (1994)
21. Alexandrov A S, Mott N *Polarons and Bipolarons* (Singapore: World Scientific, 1995)
22. Zhao G-M et al. *Nature* **385** 236 (1997)
23. Müller K A J. *Supercond.* **12** 3 (1999)
24. Ginzburg V L *J. Supercond.* **13** 665 (2000)
25. Kulić M L *Phys. Rep.* **338** 1 (2000)
26. Abrikosov A A, in *Superconducting and Related Oxides: Physics and Nanoengineering V* (Proc. SPIE, Vol. 4811, Eds I Bozovic, D Pavuna) (Bellingham, Wash.: SPIE, 2002) p. 1
27. Пономарев Я Г, Максимов Е Г *Письма в ЖЭТФ* **76** 455 (2002) [Ponomarev Ya G, Maksimov E G *JETP Lett.* **76** 394 (2002)]
28. Maksimov E G, Dolgov O V, Kulić M L *Phys. Rev. B* **72** 212505 (2005)
29. Phillips J C *Phys. Rev. B* **71** 184505 (2005)
30. Lee J et al. *Nature* **442** 546 (2006)
31. Newns D M, Tsuei C C *Nature Phys.* **3** 184 (2007)
32. Gedik N et al. *Science* **316** 425 (2007)
33. Radovic Z, Bozovic N, Bozovic I (to be published)
34. Kirillov D, Bozovic I, Char K, Kapitulnik A J. *Appl. Phys.* **66** 977 (1989)
35. Reedyk M, Timusk T *Phys. Rev. Lett.* **69** 2705 (1992)
36. Bozovic I et al. *Phys. Rev. Lett.* **73** 1436 (1994)
37. Uchida S et al. *Phys. Rev. B* **43** 7942 (1991)
38. Holstein T *Ann. Phys. (New York)* **8** 325 (1959)
39. Holstein T *Ann. Phys. (New York)* **8** 343 (1959)
40. Bozovic I *Phys. Rev. B* **48** 876 (1993)

PACS numbers: **74.62. -c, 74.70. -b, 74.78. -w**

DOI: 10.3367/UFNr.0178.200802h.0190

Структурный дизайн сверхпроводников на основе сложных оксидов меди

Е.В. Антипов, А.М. Абакумов

1. Введение

Создание новых материалов с важными физическими свойствами является одной из актуальных задач современной науки. Сейчас разрабатываются разнообразные подходы, позволяющие избежать трудоемких переборов различных вариантов химических составов, условий синтеза и оптимизировать решение этой задачи. Одним из наиболее эффективных является метод структурного дизайна. В рамках этого метода анализируются закономерности "химический состав – структура – свойство" для данного класса материалов, возможные структурные типы для набора химических элементов, позволяющих сформировать нужную кристаллическую структуру, координационные окружения атомов в структуре, характер связи различных атомных группировок. В лаборатории неорганической кристаллохимии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова структурный дизайн применялся

для решения проблемы поиска новых высокотемпературных сверхпроводников на основе сложных оксидов меди. В данном докладе не рассматривается подробно кристаллохимия высокотемпературных сверхпроводников. Основной целью является описание кристаллохимических принципов конструирования новых сверхпроводников, которые позволили авторам получить новые представители этого уникального семейства материалов, а также прогнозировать пути оптимизации их свойств.

2. Особенности строения и стратегия поиска новых высокотемпературных сверхпроводников на основе сложных оксидов меди

Результаты исследований зависимости между составом, структурой и свойствами многочисленных медьсодержащих высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) оксидов позволили сформулировать структурные и химические критерии, необходимые для возникновения этих свойств:

— слоистый характер структуры, в которой слои (CuO_2) (рис. 1) представляют собой бесконечную сетку соединенных вершинами медь-кислородных квадратов CuO_4 ;

— оптимальные значения межатомных расстояний $\text{Cu}-\text{O}$ в плоскости слоя в интервале 1,90–1,97 Å для осуществления перекрывания $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталей меди и $2p_{x,y}$ -орбиталей кислорода с образованием делокализованных состояний в σ^* -зоне;

— оптимальная концентрация носителей заряда в слоях (CuO_2), соответствующая диапазонам формальной степени окисления меди от +2,05 до +2,25 для сверхпроводников дырочного типа и от +1,8 до +1,9 для сверхпроводников с электронным типом допирования.

Атомы меди могут быть также связаны с атомами кислорода, расположенными в соседних слоях. Однако эти связи должны быть существенно длиннее и превышать 2,2 Å. В структурах сверхпроводников для катионов меди реализуются неравноценные химические связи с атомами кислорода: сильные связи (планарные) в плоскости слоя (CuO_2) и значительно более слабые (аксиальные) в перпендикулярном к нему направлении. Структуры сверхпроводников на основе сложных оксидов меди являются слоистыми, в то время как каркасные структуры этих оксидов не обладают сверхпроводящими свойствами.

Наличие отрицательного заряда у слоя (CuO_2) обуславливает необходимость его расположения в структуре между положительно заряженными или нейтральными катионно-анионными слоями. Очевидно, что наиболее

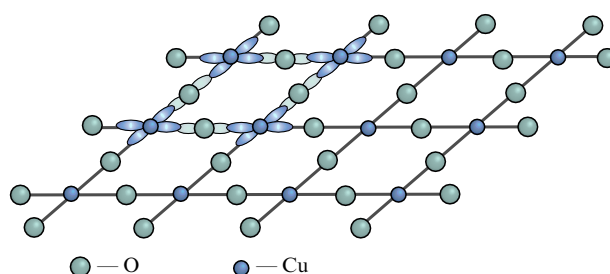


Рис. 1. Строение медькислородного слоя (CuO_2).

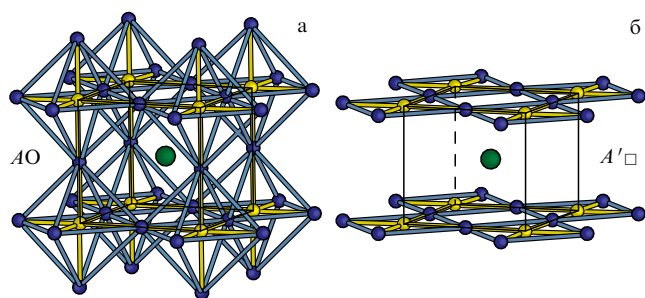


Рис. 2. Структуры перовскита ABO_3 (а) и $CaCuO_2$ (б), в которых слои (CuO_2) чередуются со слоями (AO) или $(A'\square)$.

подходящими для этого являются слои состава (AO) или $(A'\square)$ (где $\square$ — анионная вакансия). На рисунке 2 показан слой (CuO_2) , расположенный между этими слоями в двух простейших структурах: перовскита ABO_3 и $CaCuO_2$ (тетрагональная структура аниондефицитного перовскита). Этот слой по строению (расположению атомов и геометрическим характеристикам) оптимально соответствует структуре перовскита ABO_3 , в которой условно можно выделить слои двух типов: (AO) и (BO_2) , чередующиеся друг с другом вдоль оси 4-го порядка. Вследствие этого все сверхпроводящие сложные оксиды меди имеют структуры, производные от перовскита или содержащие перовскитоподобный фрагмент в качестве одного из структурных блоков.

Сложный оксид со структурой перовскита может быть синтезирован при выполнении критерия электронейтральности и соответствия катион-анионных расстояний критерию Гольдшмидта: $d_{A-O} \approx \sqrt{2}d_{B-O}$. При выборе в качестве B -катиона Cu^{2+} основной проблемой является соблюдение электронейтральности. Катионы меди в слоях (CuO_2) имеют формальную степень окисления близкую к +2, вследствие чего формальный заряд слоя должен быть близок к -2 и соответственно заряд слоя (AO) должен быть равен +2. Это затрудняет выбор катиона A -типа, так как металлы с формальным зарядом +4 имеют слишком малые радиусы, координационные числа и межатомные расстояния с кислородом. Эти противоречия можно преодолеть посредством синтеза соединений с аниондефицитными перовскитоподобными структурами ABO_{3-x} ($0 < x \leq 1$; например, $CaCuO_2$ или $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$) или соединений со структурами срастания. Последние составляют большинство известных сверхпроводящих сложных оксидов меди.

Несмотря на многообразие составов сверхпроводящих фаз со структурами срастания, они могут быть описаны общей формулой $B_m A_2 A'_{n-1} Cu_n O_{2n+2+x}$, представленной согласно последовательности слоев в виде

$$(AO)(BO_x)_m(AO)(CuO_2)[(A'\square)(CuO_2)]_{n-1} \times \\ \times (AO)(BO_x)_m(AO),$$

где $0 \leq x \leq 1$, $m = 0, 1, 2$ и $n = 1, 2, 3, \dots$, A, A' — катионы щелочноземельных или редкоземельных металлов, B — меньший по размеру катион, например Hg^{2+} , Tl^{3+} , Pb^{2+} и др. Эти слои формально объединяются в блоки типа перовскита, флюорита и хлористого натрия, так как расположение катионов и анионов в этих фрагментах соответствует их расположению в данных простейших неорганических структурах. В случае флюоритного блока (R_2O_2) вместо слоя $(A'\square)$ появляется последова-

тельность трех слоев $(R)O_2(R)$, где R — трех- и четырехвалентные редкоземельные элементы. Сверхпроводящие слои (CuO_2) расположены в перовскитных блоках, и их число на элементарную ячейку изменяется в пределах от 1 до n (обычно n не превышает 5–7). Если $n \geq 2$, то между этими слоями расположены бескислородные $(A'\square)$ -слои или флюоритный блок при $n = 2$. Остальные диэлектрические блоки обеспечивают стабильность структур, в частности компенсируют отрицательный заряд (CuO_2) -слоя. Эти фрагменты обладают формальным положительным зарядом, который можно варьировать с помощью гетеровалентного замещения катионов (анионов) или изменением количества кислорода, что позволяет достигать оптимальной для появления сверхпроводимости концентрации дырок в зоне проводимости. На рисунке 3 показана схема образования структуры срастания, в которой перовскитный блок чередуется с блоками структур $NaCl$ и флюорита.

Параметры кубических элементарных ячеек ряда оксидов со структурами типа $NaCl$ и CaF_2 находятся в интервале 5,2–5,7 Å. Расстояния катион–катион в этих структурах близки к соответствующим расстояниям в структурах типа перовскита, у которых параметр a обычно имеет значение 3,7–4,1 Å ($a_{NaCl} \approx a_{CaF_2} \approx \sqrt{2}a_{пер}$). Гранецентрированные элементарные ячейки типа $NaCl$ и флюорита могут быть преобразованы к тетрагональным объемноцентрированным ячейкам с параметрами a близкими к $a_{пер}$. Важно отметить, что мотив расположения катионов в ячейке перовскита и в трансформирован-

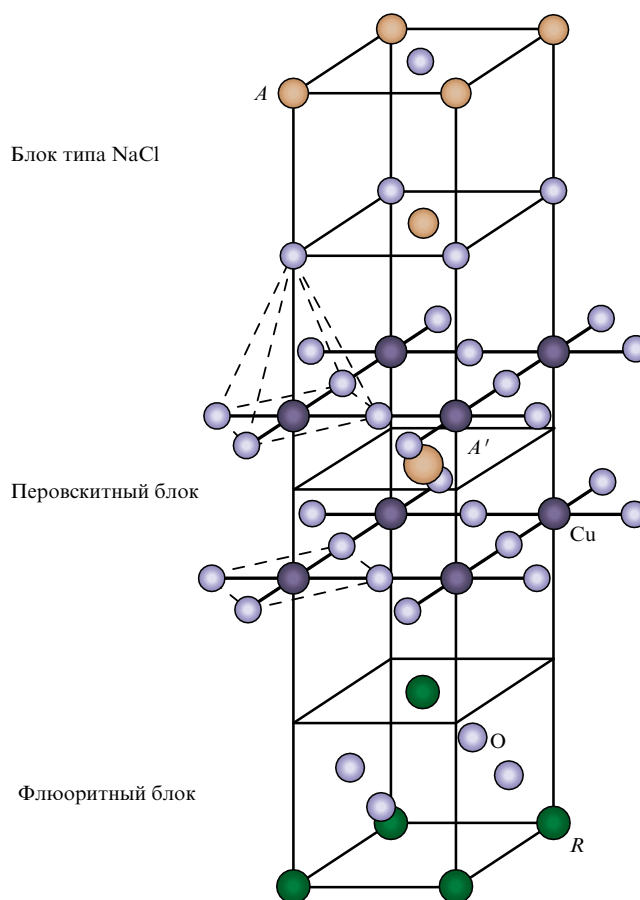


Рис. 3. Схема образования структуры срастания, состоящей из чередующихся блоков структур типа $NaCl$, перовскита и флюорита.

ных ячейках флюорита и NaCl один и тот же, однако координаты атомов кислорода различны.

Слоистый характер структур всех известных медных ВТСП полностью соответствует предложенной В.Л. Гинзбургом «квазидвумерной модели, в которой плоский проводник (в данном случае медькислородные слои (CuO_2)) соприкасается с диэлектриком (блоки типа флюорита, хлористого натрия или слои ($\text{AO}/(\text{A}'\square)$), скажем, с диэлектрической пленкой. Развитие этого варианта — чередование тонких проводящих слоев с диэлектрическими слоями по типу "сэндвича"» [1].

Структуры с подобными последовательностями слоев устойчивы только в том случае, когда межатомные расстояния в любом слое соразмерны аналогичным расстояниям в ниже- и вышележащих слоях в плоскости (ab). Нарушение соразмерности вызывает сильные искажения слоев (CuO_2), что приводит к ухудшению сверхпроводящих свойств вплоть до подавления сверхпроводимости. В структурах Bi-содержащих сверхпроводников $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ величины планарных расстояний Cu–O находятся в интервале 1,9–1,95 Å, в этом случае значения межатомных расстояний Sr–O и Bi–O должны быть равными 2,7–2,75 Å, что является типичным значением для катиона стронция, но слишком большим для катиона висмута. Кооперативные смещения атомов в слоях ($\text{BiO}_{1+\delta/2}$) приводят в результате к образованию типичных расстояний и координационных чисел для этого катиона. Последовательность таких смещений атомов (несоразмерных модуляций) становится возможной вследствие внедрения дополнительного атома кислорода (δ) приблизительно в каждую пятую ячейку. В противном случае смещения атомов Bi и O приводили бы к расположению одноименных ионов в этом и соседнем слоях друг над другом. В результате кооперативных смещений и внедрения дополнительного атома кислорода достигается соразмерность чередующихся слоев в структурах Bi–ВТСП, но и одновременно возникают искажения слоев, включая слои (CuO_2). В сильно искаженной структуре $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_{6+\delta}$ T_c не превышает 20 К, несмотря на характерную для сверхпроводников этого типа концентрацию дырок в зоне проводимости. Температура сверхпроводящего перехода возрастает до 86 и 108 К для второго и третьего членов Bi-содержащего гомологического семейства, которые имеют значительно менее искаженные слои (CuO_2) в структуре. Однако возможности дальнейшего возрастания T_c для семейства сверхпроводников $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ за счет увеличения числа слоев (CuO_2) в перовскитном блоке являются исчерпанными, вследствие того, что количество (δ) сверхстехиометрического кислорода, связанного сильными связями с катионами висмута, не может изменяться в широком интервале значений и имеет близкие значения для всех соединений семейства.

Варьирование катионного состава блоков и формальной степени окисления меди, сопровождающееся изменением межатомных расстояний Cu–O, позволяет изменять геометрические размеры блоков и при выборе соответствующего метода синтеза получать необходимое соединение. При прогнозировании новых структур сростания необходимо принимать во внимание кристаллохимические особенности катионов (ионный радиус, координационное число, характер химической связи с кислородом), химическую совместимость ионов (отсут-

ствие сильных окислителей и восстановителей одновременно) и электронейтральность элементарной ячейки в целом. Выбор методов синтеза должен быть продиктован химической спецификой исходных веществ и необходимыми степенями окисления индивидуальных катионов в конечной структуре.

Важным кристаллохимическим критерием существования сверхпроводимости с высокими значениями T_c является отсутствие сильных локальных искажений слоя (CuO_2), которые могут быть вызваны статистическим совместным расположением различных катионов (например двух- и трехвалентных) в одной кристаллографической позиции в соседних слоях. Различие в кристаллохимических свойствах этих катионов приводит к формированию у них различных координационных полиэдров с атомами кислорода, в том числе с атомами кислорода, связанными с атомами меди, вызывая тем самым локальные искажения слоя (CuO_2). В результате по мере возрастания этих искажений происходит уменьшение T_c вплоть до полного подавления сверхпроводимости.

На рисунке 4 приведена карта распределения электронной плотности атома кислорода, находящегося в аксиальной позиции по отношению к катиону меди из слоя (CuO_2) в структуре $\text{Nd}_{1.7}\text{Ba}_{1.3}\text{Cu}_3\text{O}_{7.15}$ [2]. Отчетливо видно ее смещение с оси 4-го порядка, вызванное совместным расположением катионов бария и неодима в одной кристаллографической позиции. В результате этого смещения у катионов Ba и Nd формируются характерные для них координационные окружения, сопровождающиеся возникновением различных аксиальных связей Cu–O и деформациями слоя (CuO_2).

Необходимо отметить, что традиционное определение структуры с использованием нейтронных или рентгеновских дифракционных данных не позволяет выявить подобные искажения, так как результатом уточнения атомных параметров является только увеличенные значения тепловых параметров атомов, имеющих в этом случае статистический характер смещений, а не динамическую природу. Для более адекватного описания расположения атомов необходимо использовать прецизионные данные, полученные на совершенных монокристаллах, что сопряжено с большими экспериментальными сложностями. Attfield et al. [3] предложили использовать параметр беспорядка σ^2 , характеризующий величину различия геометрических размеров катионов, статистически расположенных в одной позиции, для оценки линейного уменьшения T_c с увеличением этого параметра.

Данная причина, с нашей точки зрения, является также основным фактором, обуславливающим низкие значения T_c или отсутствие сверхпроводимости у всех структур сростания, содержащих флюоритные фрагменты, в которых наряду с трехвалентными редкоземельными катионами располагаются и четырехвалентные катионы (Ce или Th). Структуры сростания с флюоритным блоком можно формально описать как результат "замещения" слоя ($\text{A}'\square$), расположенного между двумя слоями (CuO_2) в структуре-прототипе, флюоритным блоком (R_2O_2). Подобное "замещение", показанное на рис. 5, происходит вследствие близости геометрических размеров флюоритного и перовскитного блоков в плоскости (ab) и сохранения зарядового баланса. В таблице 1 приведены максимальные значения

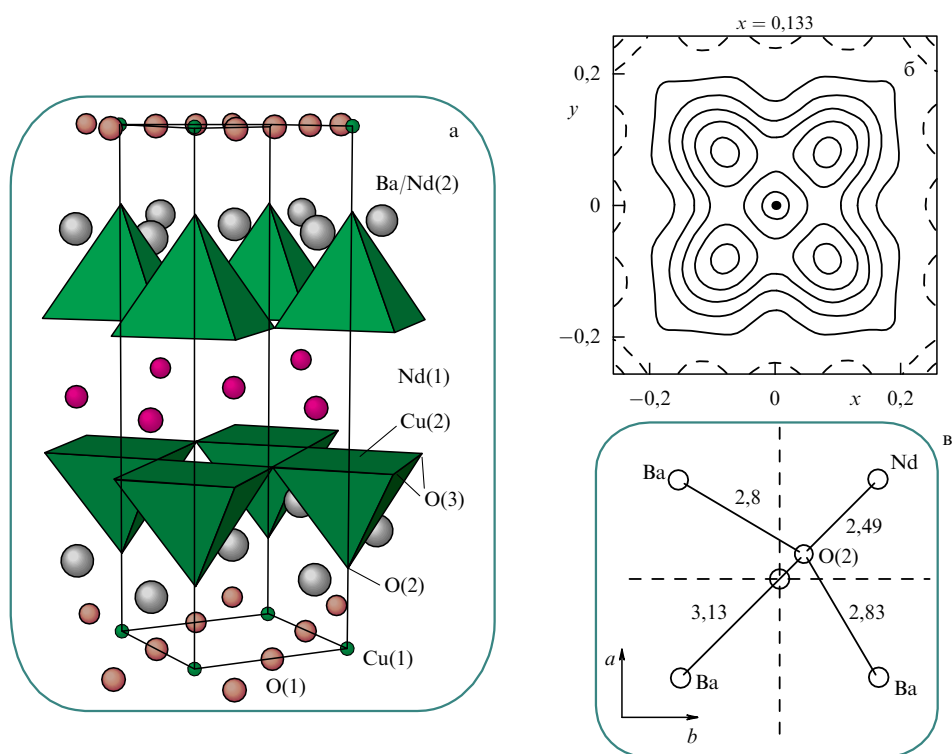


Рис. 4. Кристаллическая структура $\text{Nd}_{1.7}\text{Ba}_{1.3}\text{Cu}_3\text{O}_{7.15}$ (а), карта электронной плотности атома кислорода O(2) (б) и межатомные расстояния Nd–O(2) и Ba–O(2) (в).

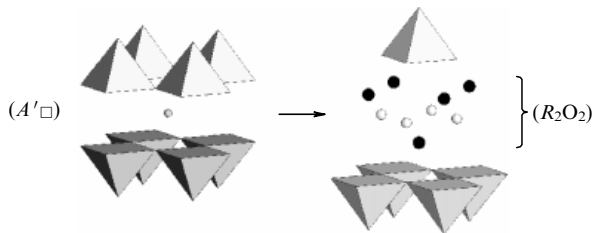


Рис. 5. Схема "замещения" слоя ($A'\square$) флюоритным блоком (R_2O_2) в структурах слоистых оксидов меди.

Таблица 1. T_c сложных оксидов меди с флюоритными блоками и структур-прототипов

"Флюоритная" фаза	T_c	Структура-прототип	T_c
$\text{La}_{0.9}\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{3.97}$	27 K [4]	$\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CaCu}_2\text{O}_6$	60 K [5]
$\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Eu}_{1.33}\text{Ce}_{0.67}\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	24 K [6]	$\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Cu}_3\text{O}_8$	70 K [7]
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Eu}_{1.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Cu}_2\text{O}_{10+\delta}$	28 K [8]	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	86 K [9]
$\text{Eu}_2\text{Ba}_{1.33}\text{Ce}_{0.67}\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$	40 K [10]	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	93 K [11]

T_c для полученных различных сверхпроводников с флюоритными блоками и их структур-прототипов. Соединения с флюоритными блоками имеют существенно более низкие температуры перехода в сверхпроводящее состояние по сравнению с таковыми для структур-прототипов. Вероятной причиной этого является статистическое распределение различных катионов в слоях, близлежащих к слоям (CuO_2), вызывающее беспорядок в структуре и локальные искажения этих слоев.

3. Ртутьсодержащие сверхпроводящие сложные оксиды меди $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$

В структурах большинства Cu-содержащих сверхпроводников имеется фрагмент, состоящий из трех чередующихся слоев: $(\text{CuO}_2)(\text{MO})(\text{AO})$ (см. рис. 3, блок типа NaCl). Структуры с подобными последовательностями устойчивы только в том случае, если межатомные расстояния в любом слое соразмерны аналогичным расстояниям в ниже- и вышележащих слоях, причем наиболее важным является согласование между слоями (CuO_2) и (MO) . С точки зрения геометрического критерия оптимальными катионами для расположения в позиции M являются Ba^{2+} , Sr^{2+} или La^{3+} . Использование подходящих по размеру катионов щелочных металлов в этой позиции не позволяет совместно с другими структурными фрагментами компенсировать избыточный отрицательный заряд слоя (CuO_2) в оксидных структурах. Для достижения высоких T_c у сложных оксидов меди необходимо, чтобы катионные позиции в близлежащих к (CuO_2) слоях были заняты катионами одного сорта. В противном случае различие в кристаллохимических свойствах катионов, располагающихся в одной позиции, вызывает локальные искажения в структуре, что обуславливает понижение T_c и в конечном итоге подавление сверхпроводимости [3].

В связи с тем, что кристаллохимические свойства катионов A-типа сильно влияют на строение слоя (CuO_2) и соответственно на сверхпроводящие свойства соединений, было сделано предположение, что оптимальным вариантом структуры могут обладать соединения, содержащие в этой позиции катионы двухвалентной ртути. Для них в оксидных фазах характерна гантелеобразная координация, которая, например,

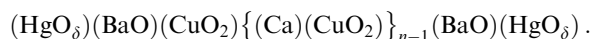
реализуется в структурах $M\text{HgO}_2$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Для образования подобной координации у катионов Hg^{2+} в структуре слоистого оксида необходимо присутствие атомов кислорода только в соседних слоях, в то время как их наличие в слое с катионами ртути является необязательным. Отсутствие стерических затруднений и слабая химическая связь с соседними катионами позволяют изменять в этом слое заселенность анионной позиции атомами кислорода и варьировать концентрацию дырок в зоне проводимости. Следует также отметить, что катионы Hg^{2+} обладают оптимальным формальным зарядом для достижения электронейтральности структуры. В этих структурах несоразмерность слоев (MO) и (HgO_δ) должна отсутствовать, так как связь $\text{Hg}-\text{O}$ в слое (HgO_δ), которая должна быть очень слабой, не может оказывать существенного влияния на соразмерность других структурных фрагментов и на сверхпроводящие свойства слоистых оксидов меди с данным структурным блоком.

Кристаллохимическое моделирование позволило предположить возможность синтеза нового семейства сверхпроводников: $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$. В разделе 4 будут кратко обсуждены их кристаллические структуры и сверхпроводящие свойства. Более подробную информацию можно найти в обзоре [12].

4. Кристаллические структуры

$\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$

Структуры трех первых членов семейства показаны на рис. 6. Схематично структуры $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ могут быть представлены в виде последовательности слоев, чередующихся вдоль оси c элементарной ячейки:



Все соединения имеют тетрагональные примитивные ячейки с близкими параметрами a , в то время как параметр c возрастает при увеличении толщины перовскитного фрагмента в соответствии с формулой $c \approx 9,5 + 3,2 \times (n - 1)[\text{\AA}]$.

Структуры $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ очень близки к соответствующим структурам соединений гомологического семейства $\text{TiBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$. Основное различие заключается в количестве атомов кислорода в слоях с атомами Hg или Ti . В структурах Ti -содержащих сверхпроводников степень заполнения кислородной позиции

(δ) весьма незначительно отличается от единицы, независимо от числа слоев (CuO_2) в структурах, так как эти атомы кислорода необходимы для создания характерной координации для ионов Ti^{3+} . Напротив, в структурах $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ содержание слабосвязанного сверхстехиометрического кислорода в слое с катионами Hg^{2+} может изменяться в очень широких пределах с помощью термообработок при различных температурах и различных парциальных давлениях кислорода. Сверхстехиометрический кислород сильно влияет на степень окисления меди в слоях (CuO_2) и температуру перехода в сверхпроводящее состояние. Для разных членов гомологического ряда $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ формальная степень окисления атомов меди может быть рассчитана по следующей формуле: $V_{\text{Cu}} = 2(n + \delta)/n$.

В структурах данного семейства блок со структурой типа NaCl имеет одинаковое строение во всех соединениях и состоит из трех чередующихся слоев: (BaO), (HgO_δ), (BaO). В целом, при возрастании n происходит увеличение δ , однако диапазоны δ для различных гомологов могут перекрываться. Например, для Hg-1201 значения δ , полученные из нейтронографических данных, составляют 0,06–0,23 [13, 14], а для Hg-1212 — 0,08–0,35 [15–17]. Катионы Hg^{2+} имеют характерное гантелеобразное окружение из ближайших атомов кислорода из слоев (BaO) с $\text{Hg}-\text{O} \approx 1,95 \text{ \AA}$. Сверхстехиометрические атомы кислорода из слоя (HgO_δ) находятся на значительном удалении от атомов ртути ($\text{Hg}-\text{O} \approx 2,7\text{--}2,76 \text{ \AA}$) и не участвуют в образовании сильной химической связи с этими катионами.

Координация атомов меди, расположенных в слоях (CuO_2), изменяется при возрастании толщины перовскитного фрагмента от октаэдрического в структуре $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ до тетрагонально-пирамидального в $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$, а затем до квадратного и тетрагонально-пирамидального в $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ и в структурах более высоких гомологов. Октаэдры и тетрагональные пирамиды сильно вытянуты вдоль оси c , вследствие ян-теллеровского искажения. В таблице 2 приведены расстояния $\text{Cu}-\text{O}$ и $\text{Ba}-\text{O}$ в структурах с $n = 1\text{--}3$.

Характерной особенностью строения Hg -содержащих сверхпроводников является очень длинное расстояние $\text{Cu}-\text{O}$ до аксиального атома кислорода в полиэдрах меди, изменяющееся в пределах 2,75–2,8 $\text{\AA}$ для разных членов серии, что приводит к очень слабому взаимодействию между этими атомами. Это расстояние значительно длиннее, чем соответствующие расстояния в структурах других медьсодержащих сверхпроводников. Например, в структуре $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($T_c = 92 \text{ K}$) расстояние $\text{Cu}-\text{O}$ составляет 2,32 $\text{\AA}$. Другой отличительной особенностью является отсутствие значительных смещений атомов в слоях, вызванных их несоразмерностью. Внедряющиеся атомы кислорода не вызывают появления сверхструктуры или ромбических искажений, так как располагаются в центре квадрата, образованного атомами ртути. Вследствие указанных особенностей слои (CuO_2) в структурах Hg -содержащих сверхпроводников имеют строение наиболее близкое к идеальному по сравнению со строением известных сверхпроводящих сложных оксидов меди. В структурах Hg-1212 и Hg-1223 слои (CuO_2) практически плоские, несмотря на асимметричную тетрагонально-пирамидальную координацию меди. Подобное идеальное строение, возможно, являет-

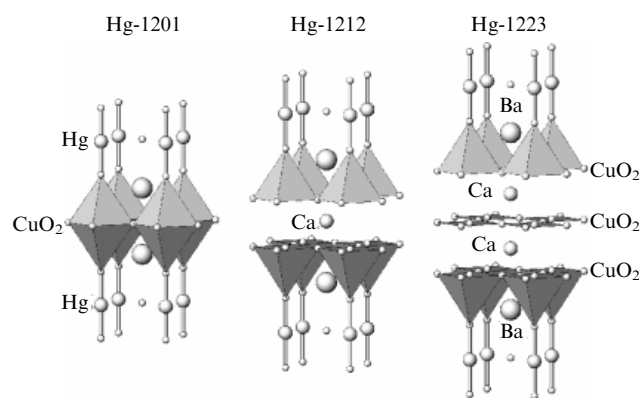


Рис. 6. Кристаллические структуры $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ с $n = 1, 2$ и 3.

Таблица 2. Некоторые межатомные расстояния [Å] в $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ($n = 1 - 3$)

Соединение	δ	$\text{Cu}-\text{O}_{\text{план}}$	$\text{Cu}-\text{O}_{\text{акс}}$	$\text{Ba}-\text{O}_{\text{Hg}}$	$\text{Ba}-\text{O}_{\text{Cu}}$
Hg-1201	0,06	1,9432	2,803	2,866	2,726
	0,12	1,9426	2,787	2,841	2,733
	0,19	1,9398	2,771	2,834	2,734
	0,23	1,9365	2,750	2,787	2,751
Hg-1212	0,08	1,9320	2,824	2,848	2,733
	0,22	1,9290	2,799	2,807	2,758
	0,28	1,9272	2,798	2,773	2,773
	0,35	1,9263	2,787	2,749	2,778
Hg-1223*	0,41	1,9252	2,751	2,55, 2,94	2,92, 2,63

* Приведены данные для двух позиций атомов Ba.

ся основной структурной причиной существования сверхпроводимости в этих соединениях при температурах наиболее высоких среди температур всех известных на сегодня сверхпроводников.

В структурах $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ происходит закономерное уменьшение планарных расстояний $\text{Cu}-\text{O}$ при увеличении δ в структуре каждого члена семейства вследствие окисления атомов меди, а также при возрастании толщины перовскитного фрагмента. В последнем случае интересно проанализировать взаимосвязь между изменениями различных межатомных расстояний при переходе к структурам с большим числом слоев (CuO_2). Для достижения одинаковой степени окисления меди в этих структурах необходимо внедрение большего количества сверхстехиометрического кислорода в Hg-содержащий слой с возрастанием n . В результате возрастает доля атомов бария, смещающихся по направлению к дополнительному аниону, что находит отражение в уменьшении расстояний $\text{Ba}-\text{O}_{\text{Hg}}$ и увеличении расстояний $\text{Ba}-\text{O}_{\text{Cu}}$ между катионами Ba^{2+} и атомами кислорода из слоя (CuO_2) (рис. 7 и табл. 2). Таким образом взаимодействие между атомами Ba и этими атомами кислорода ослабевает, что компенсируется уменьшением планарного расстояния $\text{Cu}-\text{O}$. Поэтому последовательное увеличение толщины перовскитного фрагмента в структурах $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ за счет внедрения дополнительного блока CaCuO_2 вызывает сжатие

межатомных планарных расстояний в структурах более высоких гомологов и может быть представлено как анизотропное "химическое" сжатие. Планарное взаимодействие $\text{Cu}-\text{O}$ сильно влияет на значение критической температуры, как будет показано в разделе 5.

Последовательное увеличение толщины перовскитного фрагмента не приводит к существенным структурным изменениям в структурах высших гомологов. Исследование структур этих соединений существенно затрудняется вследствие наличия примесей и высоких концентраций дефектов упаковки. С возрастанием числа n увеличивается концентрация этих дефектов, в которых последовательности слоев соответствуют другим членам семейства [18].

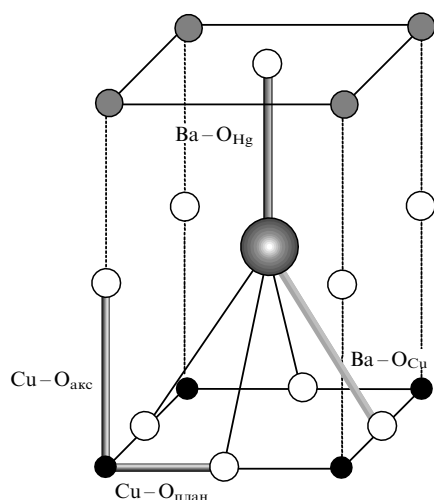
5. Сверхпроводящие свойства

$\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$

Температуры перехода в сверхпроводящее состояние у фаз $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ сильно зависят от двух параметров: кислородного содержания (δ) и количества (n) слоев (CuO_2) в их структурах. Интересно отметить, что в обоих случаях эти зависимости имеют куполообразный вид [19–21].

На рисунке 8 показана зависимость T_c от n . Приведенные значения T_c отвечают максимальным значениям, найденным для каждого из сверхпроводников. Наблюдается последовательное возрастание температуры перехода от первого члена гомологического семейства (97 К) ко второму (127 К) и третьему (135 К), после которого происходит уменьшение температуры для четвертого (127 К), пятого (110 К) и шестого (107 К) членов этого семейства. Одной из возможных причин уменьшения T_c для высших гомологов может являться искажение внешних слоев (CuO_2) при возрастании n в их структурах из-за уменьшения расстояния $\text{Cu}-\text{O}_{\text{акс}}$. Усиление взаимодействия между этими атомами вызывает смещения атома меди из плоскости по направлению к аксиальному кислороду, что приводит к искажению валентных углов $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$ и нарушению планарности этих слоев (CuO_2).

Общим правилом для сверхпроводящих сложных оксидов меди является зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние от концентрации дырок в зоне проводимости (или формальной степени окисления меди). Оптимальная степень окисления для сверхпроводников дырочного типа лежит в диапазоне значений $+2,10 - +2,20$, при которых соединения проявляют, как правило, максимальные значения T_c . За границей этого интервала T_c уменьшается. Таким образом, зависимость температуры перехода от формальной

**Рис. 7.** Некоторые межатомные расстояния в структурах $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$.

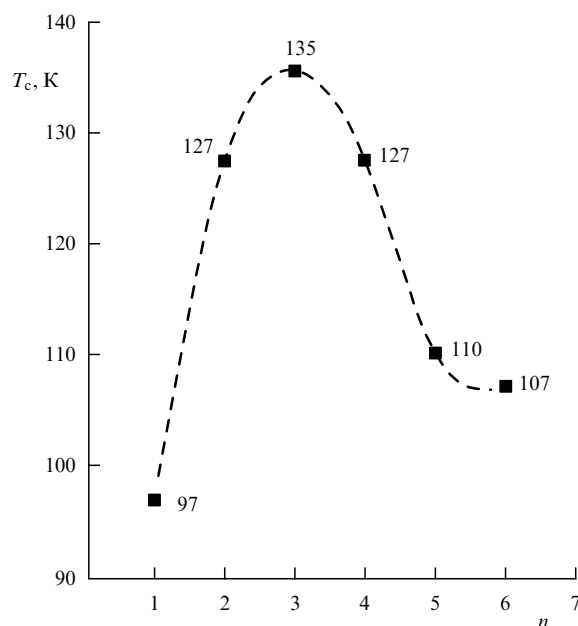


Рис. 8. Зависимость T_c от числа слоев (CuO_2) n для $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$.

степени окисления меди должна иметь куполообразный характер. Подобное правило выполняется в том случае, если в структуре сверхпроводника имеется только один тип окисляемого элемента — атомы меди в слое (CuO_2) .

Если присутствуют несколько типов атомов меди или другой элемент, который может окисляться, подобная зависимость имеет гораздо более сложный характер, вследствие возможного перераспределения зарядов между различными структурными фрагментами. На значение T_c также сильно влияют структурные факторы, определяющие строение слоев (CuO_2) .

Как было показано выше, соединения $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ обладают оптимальными для появления сверхпроводимости структурами, так как в них отсутствуют искажения, обусловленные несоразмерностью межатомных расстояний и неоднородностью распределения катионов в близлежащих слоях. Более того, в структурах первых членов гомологического семейства ($\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ и $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$) присутствует только один тип атомов меди. Вследствие этого зависимость T_c от формальной степени окисления меди, изменяемой посредством варьирования δ , для этих соединений должна иметь куполообразный характер, что подтверждается проведенными экспериментами. Сверхпроводимость в $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ может быть подавлена при сильном возрастании индекса δ . Синтез несверхпроводящего, переокисленного соединения Hg-1201 был проведен под высоким давлением. Для этого образца $V_{\text{Cu}} = +2,28$ соответствует установленному ранее для других сверхпроводящих оксидов меди диапазону значений V_{Cu} , за пределами которого сверхпроводимость подавляется [14].

Для членов гомологического семейства с $n \geq 2$ использование иодометрического титрования для определения V_{Cu} осложнялось присутствием примесных фаз. Расстояние $\text{Cu}-\text{O}$ в слое (CuO_2) определяется формальной степенью окисления меди, изменяемой посредством

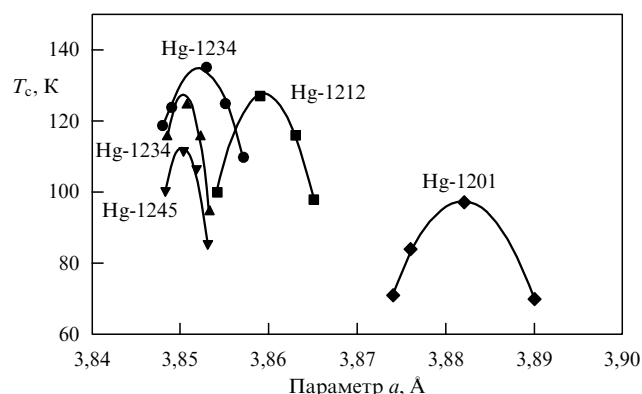


Рис. 9. Зависимость T_c от значения параметра a для соединений $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$.

варьирования δ . Вследствие планарности этого слоя значение параметра a элементарной ячейки Hg-содержащих сверхпроводников приблизительно равно удвоенному расстоянию $\text{Cu}-\text{O}$. Поэтому изменение параметра a после различных термообработок позволяет судить о характере изменения δ . На рисунке 9 приведены зависимости $T_c(a)$ для пяти членов семейства, также имеющие куполообразный характер. Интересным фактом является последовательное увеличение максимальных значений T_c в ряду Hg-1201–Hg-1212–Hg-1223 при уменьшении параметра a и, следовательно, расстояний $\text{Cu}-\text{O}_{\text{план}}$ (см. табл. 2), причина которого была обсуждена в разделе 4. Таким образом, последовательное увеличение толщины перовскитного фрагмента в этом ряду соединений может быть формально рассмотрено как модифицирование структуры, вызывающее анизотропное сжатие планарных межатомных расстояний, что может являться причиной возрастания T_c .

Впервые существенное возрастание T_c в $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ при сверхвысоких давлениях было установлено С.В. Чу с сотрудниками [22]. Температура перехода у этого соединения сильно увеличивается с возрастанием внешнего давления и достигает 164 К при давлении около 31 ГПа [23, 24]. Увеличение под воздействием давления температуры перехода для Cu-содержащих сверхпроводников, которые в нормальном состоянии демонстрируют дырочный тип проводимости, представляет собой хорошо известное явление. Однако особенность выполненных экспериментов на Hg-1223 и других соединениях семейства заключается в достижении рекордных значений T_c , существенно превышающих ранее достигнутые величины. Важным выводом из этих результатов является принципиальная возможность существования сверхпроводимости с $T_c = 150-160$ К при атмосферном давлении в структурах, в которых расстояния $\text{Cu}-\text{O}$ имеют значения, реализующиеся в структурах $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ под внешним давлением.

Нейтроннографическое определение структур этих сверхпроводников под давлением позволило выявить основные закономерности изменения межатомных расстояний [25–29]. Длина связи $\text{Hg}-\text{O}$ практически не изменяется при возрастании давления из-за сильноковалентного характера связи. Сжатие структур вдоль оси c обусловлено значительным уменьшением аксиального расстояния $\text{Cu}-\text{O}$. Изотропное внешнее давление вызы-

вает также уменьшение планарного расстояния Cu–O, но в меньшей степени.

Интересные предположения можно сделать о различном характере влияния на температуру сверхпроводящего перехода внешнего изотропного давления и анизотропного "химического" сжатия планарных расстояний Cu–O, обусловленного увеличением толщины перовскитного фрагмента в ряду Hg-1201–Hg-1212–Hg-1223. В этом ряду аксиальные расстояния CuO практически не изменяются (см. табл. 2), что позволяет предположить наличие наибольшего влияния величины планарного расстояния на значение T_c . Рассчитанное из структурных данных для этих соединений, имеющих максимальные величины T_c , значение $dT_c/d(\text{Cu–O}_{\text{план}})$ превышает $-1000 \text{ K } \text{\AA}^{-1}$ для данного ряда. Однако это значение существенно меньше в случае изотропного внешнего давления ($\sim -160 \text{ K } \text{\AA}^{-1}$).

6. Фторпроизводные сверхпроводящих ртутьсодержащих купратов

Важные выводы о механизме допирования и влиянии планарных и аксиальных расстояний Cu–O на величину T_c в ртутных купратах можно сделать, сравнивая характеристики (содержание анионов, формальная степень окисления меди, структурные параметры и температура перехода в сверхпроводящее состояние) образцов, в которых оптимальный уровень допирования достигается посредством внедрения дополнительного кислорода или фтора. Кислород и фтор являются кристаллохимически похожими элементами, обладают высокой электроотрицательностью, их анионы имеют близкие ионные радиусы ($r_{\text{F}^-} = 1,29 \text{ \AA}$, $r_{\text{O}^{2-}} = 1,35 \text{ \AA}$ (для координационного числа 2)), и для многих оксидных соединений существуют структурные аналоги среди фторидов и оксофторидов (CaO и NaF, LaOF и CaF₂, La₂CuO₄ и K₂CuF₄ и т.д.). Следовательно, при введении фтора в сложные слоистые оксиды меди возможно образование близких по строению оксофторидов. Формальные заряды анионов O^{2-} и F^- различаются, и согласно простой ионной модели образования дырок в проводящем слое (CuO₂) для достижения одинакового уровня допирования потребуется вдвое больше анионов фтора, чем кислорода.

Фторирование Hg-1201-фазы HgBa₂CuO_{4,01} с $T_c = 61 \text{ K}$ дифторидом ксенона XeF₂ приводит к возрастанию критической температуры перехода до максимального для этого соединения значения $T_c = 97 \text{ K}$ с последующим уменьшением T_c и в конечном итоге подавлением сверхпроводимости, вероятно, из-за слишком высокой степени окисления меди (переокисление) [30]. По данным нейтронной порошковой дифракции количество анионов в Hg-содержащем слое составило $n = 0,24(2)$ для оптимально допированного образца с $T_c = 97 \text{ K}$ и $n = 0,32(2)$ для переокисленного образца с $T_c = 80 \text{ K}$. Эти величины существенно больше, чем величины заселенностей, найденные для накислороженных образцов Hg-1201 с близкими значениями T_c ($n = 0,124(9)$ и $0,19(1)$ соответственно) [13]. Зависимости T_c от количества фтора или кислорода в Hg-содержащем слое имеют куполообразный вид, однако кривая для фторированных образцов сдвинута в сторону больших значений δ (рис. 10а). Можно сделать вывод, что фтор, подобно кислороду, окисляет катионы меди в слоях (CuO₂), но для достижения одинаковых значений T_c и

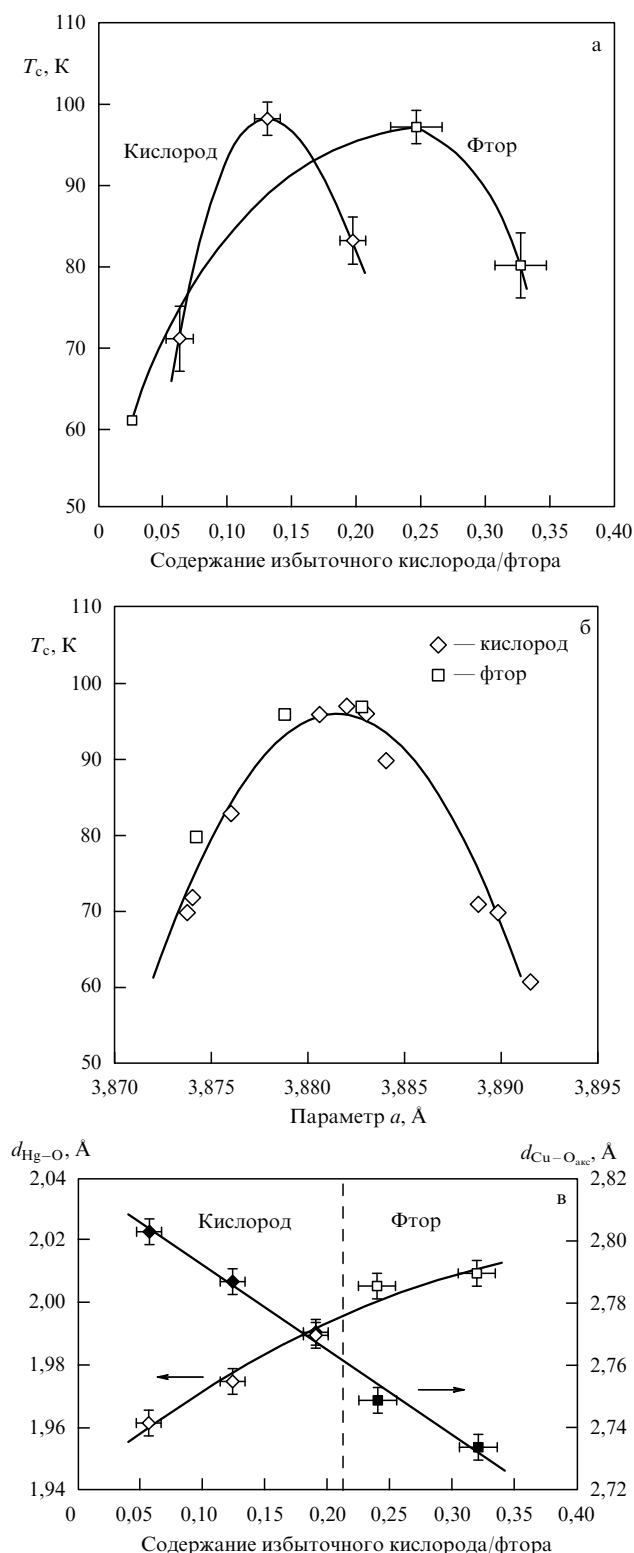


Рис. 10. (а) Зависимость T_c от содержания избыточного кислорода или фтора для Hg-1201 фазы; (б) зависимость T_c от параметра a элементарной ячейки для образцов Hg-1201 с различным содержанием кислорода и фтора; (в) зависимость межатомных расстояний Cu–O_{акс} и Hg–O от количества атомов кислорода или фтора в ртутном слое.

соответствующего уровня допирования требуется вдвое больше фтора, чем кислорода, что находится в соответствии с различием формальных зарядов O^{2-} и F^- . Этот факт подтверждает ионную модель допирования в ртут-

ных купратах — один атом кислорода создает вдвое больше дырок в зоне проводимости, чем один атом фтора.

Зависимость T_c от параметра a элементарной ячейки (или, что то же самое, от межатомного расстояния $\text{Cu}-\text{O}_{\text{план}}$ в плоскости слоя (CuO_2)) и для фторированных, и для наикислороженных образцов можно аппроксимировать единой параболической кривой с максимумом $T_c = 97 \text{ K}$ при $a = 3,882 \text{ \AA}$ (рис. 106). Таким образом, одинаковые значения температур перехода в сверхпроводящее состояние достигаются не только при одинаковом уровне допирования, но и при близких длинах планарных связей $\text{Cu}-\text{O}$, т.е. оба эти параметра определяют величину T_c в сложных купратах.

Расстояние $\text{Cu}-\text{O}_{\text{план}}$ при постоянной степени окисления меди практически не зависит от количества сверхстехиометрических анионов. Напротив, аксиальное расстояние $\text{Cu}-\text{O}_{\text{акс}}$ значительно изменяется при варьировании степени заселения анионной позиции в Hg-содержащем слое. На рисунке 10в показана практически линейная зависимость этого расстояния от величины δ (кислорода или фтора). Увеличение количества сверхстехиометрических анионов приводит к сжатию связи $\text{Cu}-\text{O}_{\text{акс}}$, длина которой существенно меньше для фторированных соединений по сравнению с таковой для кислородных соединений, показывающих близкие значения T_c .

Причиной уменьшения расстояния $\text{Cu}-\text{O}_{\text{акс}}$ служит растяжение гантелей $\text{Hg}-\text{O}$, вызванное увеличением координационного числа атомов ртути за счет дополнительных анионов в Hg-содержащем слое. Это приводит к сдвигу атома кислорода $\text{O}_{\text{акс}}$ от атома Hg к атому Cu, что сопровождается заметным сокращением расстояния $\text{Cu}-\text{O}_{\text{акс}}$, в то время как расстояние $\text{Cu}-\text{O}_{\text{план}}$ и T_c практически не изменяются. Такое изменение межатомных расстояний можно рассматривать как результат анизотропного сжатия октаэдров CuO_6 , эквивалентного воздействию внешнего давления величиной приблизительно 2 ГПа, приложенного вдоль оси c [29]. В соответствии с величиной $dT_c/dP \approx 2 \text{ K ГПа}^{-1}$ для оптимально допированной кислородом Hg-1201-фазы [31], для фторированного образца с $\delta_F \approx \sigma_{\text{опт}}$ можно было бы ожидать возрастания температуры сверхпроводящего перехода на $\approx 4 \text{ K}$. Отсутствие различия в T_c для образцов, оптимально допированных фтором и кислородом, свидетельствует о том, что сжатие связи $\text{Cu}-\text{O}_{\text{акс}}$ не оказывает существенного влияния на возрастание T_c в Hg-содержащих купратах при приложении внешнего давления и наиболее вероятной причиной этого явления служит сокращение расстояний $\text{Cu}-\text{O}_{\text{план}}$.

Этот вывод также подтверждается результатами исследований фторированных образцов $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg-1223). Исходный Hg-1223 с $T_c = 100 \text{ K}$ показывает увеличение T_c как при фторировании, так и при окислении кислородом, однако для фторированного образца T_c на 4 K выше (138 K), чем для наикислороженного (134 K) [32, 33]. Интересно отметить, что на этом образце достигнуто рекордно высокое на сегодня значение $T_c = 166 \text{ K}$ при давлении 23 ГПа [34]. Максимальные значения T_c для первых трех членов гомологического ряда ртути-содержащих сложных купратов $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ и фторированных Hg-1201 и Hg-1223 линейно зависят от параметра a , причем $dT_c/da \approx -1350 \text{ K \AA}^{-1}$ (рис. 11) [33, 35]. Можно утверждать, что величина T_c для этих соединений

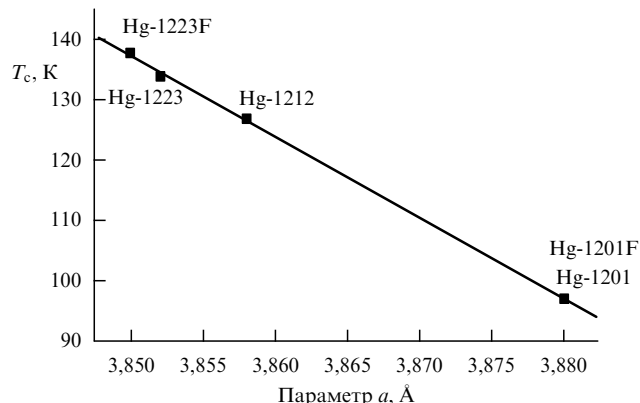


Рис. 11. Зависимость максимальных значений T_c от параметра a элементарной ячейки для наикислороженных и фторированных Hg-содержащих купратов.

зависит от степени сжатия плоскостей (CuO_2), вызванного модификацией химического состава. Сходное значение dT_c/da наблюдалось также при эпитаксиальном сжатии тонких монокристаллических пленок $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CuO}_4$ [36]. Величина dT_c/da , наблюдаемая при фторировании Hg-1223, почти на порядок превосходит величину, достигаемую при приложении внешнего давления ($dT_c/dP \approx 1,7 \text{ K ГПа}^{-1} \equiv dT_c/da \approx -160 \text{ K \AA}^{-1}$). Причина такого различия может заключаться в структурном искажении слоев (CuO_2). В Hg-1201 эти слои плоские по симметрии, в Hg-1212 угол $\text{Cu}-\text{O}_{\text{план}}-\text{Cu}$ близок к 180° [17]. Для Hg-1223 фторирование существенно не изменяет угол $\text{Cu}-\text{O}_{\text{план}}-\text{Cu}$: $178,4^\circ$ для окисленного образца [28] и $177,3^\circ$ для фторированного [33]. Высокое внешнее давление приводит к "гофрированию" слоев (CuO_2). Например, в структуре Hg-1223 угол $\text{Cu}-\text{O}_{\text{план}}-\text{Cu}$ уменьшается до $175,0^\circ$ под давлением 2 ГПа, вызывающем увеличение T_c до 138 K. Отклонение этого валентного угла от 180° также является важным параметром, влияющим на T_c , и для купратов с $T_c > 100 \text{ K}$ оно не превышает 4° .

7. Фторпроизводные других семейств сверхпроводящих купратов

Особенностью строения Hg-содержащих купратов является наличие в Hg-содержащем слое анионной позиции, которая может быть частично заселена атомами кислорода или фтора, что приводит к различной концентрации дырок в зоне проводимости. Устойчивая гантелеобразная координация катионов Hg^{2+} обуславливает отсутствие стерических затруднений и слабое взаимодействие анионов в этом слое с катионами ртути. Благодаря образованию длинной и слабой связи $\text{Hg}-(\text{O}, \text{F})$ в плоскости слоя, внедрение анионов в этот слой не приводит к значительным структурным изменениям. Однако появление сверхстехиометрических анионов в структуре сложных купратов за счет реакции внедрения фтора или при обмене одного иона O^{2-} на два аниона F^- может приводить к структурным трансформациям, включающим в себя изменение координационных полиэдров, межатомных расстояний, пространственной симметрии, вплоть до полной перестройки кристаллической структуры. Таких трансформаций можно ожидать, если анионы фтора образуют прочные ковалентные или

Таблица 3. Сверхпроводящие сложные оксофториды меди

Оксофторид	T_c , К	Кислородный аналог	T_c , К
$YBa_2Cu_3O_{6.2}$	94	$YBa_2Cu_3O_{6.95}$	92
$Y_2Ba_4Cu_7O_{14}F_2$	62	$Y_2Ba_4Cu_7O_{14.92}$	80
$HgBa_2CuO_4F_{0.24}$	97	$HgBa_2CuO_{4.12}$	97
$HgBa_2CaCu_2O_6F_\delta$	128	$HgBa_2CaCu_2O_{6.22}$	127
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8.5}F_\delta$	138	$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$	134
$Sr_2CuO_2F_{2+\delta}$	46	Sr_2CuO_3	—
$La_2CuO_4F_\delta$, $\delta \leq 0,18$	35–40	$La_2CuO_{4.032}$	38
$Nd_2CuO_{3.7}F_{0.3}$	27	$Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$	24
$Sr_2CaCu_2O_{4.6}F_2$	99		
$Sr_2Ca_2Cu_3O_{6.2}F_{3.2}$	111		
$Sr_2Nd_{0.2}Ca_{0.8}Cu_2O_5F$	85		

ионные связи с соседними катионами. Фторирование сложных купратов может быть использовано как для получения новых соединений со структурой, необходимой для проявления сверхпроводящих свойств, так и для достижения требуемой концентрации носителей (электронов или дырок) в зоне проводимости. Характер изменения кристаллической структуры определяется особенностями строения исходного соединения и количеством избыточных анионов [37]:

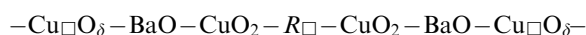
1) замещение атомов кислорода эквивалентным количеством атомов фтора вызывает лишь незначительные изменения метрики элементарной ячейки, связанные с небольшим различием ионных радиусов O^{2-} и F^- и с увеличением длин планарных связей $Cu-O$, вызванным уменьшающейся степенью окисления меди;

2) внедрение избыточных атомов фтора и дополнение координационного полиэдра катионов Cu^{2+} до октаэдра приводит к резкому увеличению длин аксиальных связей $Cu-O$, что сопровождается увеличением расстояний между слоями $(Cu(O, F)_2)$ и (AO) ;

3) заселение атомами фтора вакантных анионных позиций в структуре приводит к подавлению структурных искажений, вызванных упорядочением атомов кислорода и анионных вакансий;

4) размещение атомов фтора в межслоевых пустотах вызывает перестройку кристаллической структуры для уменьшения сил электростатического отталкивания между межслоевыми анионами и анионами в соседних слоях.

Перовскитоподобная аниондефицитная структура фаз $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ ($R-123$) представляет собой идеализированную последовательность слоев



(где $\Box$ — анионные вакансии). Анионные позиции в слое $(Cu\Box O_\delta)$ (слой $Cu1$) могут быть полностью вакантными при $\delta = 0$, что отвечает структуре тетрагональной сильно восстановленной фазы $R-123$, не являющейся сверхпроводником ($V_{Cu} = +1,67$). Атомы $Cu1$ (рис. 12а) находятся в гангтерной координации, характерной для катионов Cu^{1+} . При $\delta \approx 1$ атомы кислорода упорядоченно занимают половину вакантных позиций в слое $Cu1$, дополняя

координационное окружение до квадрата (рис. 12б). Цепи соединенных общими вершинами квадратов CuO_4 ориентированы вдоль оси b , что приводит к ромбическому искажению структуры. Соединения с $\delta \approx 1$ имеют близкую к оптимальной для этой структуры концентрацию дырок и показывают наивысшую для этого класса соединений температуру перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 93-94$ К.

В 1987 г. Кистенмахер на основании простых кристаллохимических рассуждений предсказал возможность существования сложного оксофторида $YBa_2Cu_3O_6F_2$, в котором анионные вакансии в слое $Cu1$ полностью заполнены атомами фтора. Степень окисления меди в этом соединении равна $V_{Cu} = +2,33$, и это значение соответствует формуле $YBa_2Cu_3O_7$ ($Y-123$, допированный кислородом). Оксофторид должен иметь тетрагональную симметрию благодаря замене медь-кислородных цепочек двумерными слоями (CuF_2) и мог бы проявлять сверхпроводящие свойства [38]. Внедрение атомов фтора в структуру восстановленного несверхпроводящего соединения $YBa_2Cu_3O_{6.11}$ происходит в вакантные анионные позиции слоя $Cu1$ и сопровождается образованием искаженных октаэдров CuO_2F_4 [39, 40]. Согласно предложенной структурной модели это сопровождается увеличением аксиального расстояния $Cu-O$ от 1,85 Å в $YBa_2Cu_3O_{6.11}$ до 2,3–2,5 Å во фторированном соединении с идеализированным составом $YBa_2Cu_3O_6F_2$ (рис. 12в). Фторирование восстановленного несверхпроводящего соединения $YBa_2Cu_3O_{6.11}$ привело к увеличению степени окисления меди до $V_{Cu} = +2,14$ и появлению при температуре 94 К сверхпроводимости с большим объемом сверхпроводящей фазы ($\approx 25\%$).

Одним из простейших оксофторидов меди с возможными сверхпроводящими свойствами могли бы быть гипотетические твердые растворы состава $(La, Sr)CuO_2F$ на основе структуры перовскита, в которой требуемая степень окисления меди достигалась бы за счет гетеровалентного замещения в A -подрешетке. Синтезировать такие перовскиты можно фторированием аниондефицитных перовскитов, таких как твердые растворы $(La_{1-x}Sr_x)_8Cu_8O_{20-\delta}$, имеющие каркасную структуру аниондефицитного перовскита, в которой отсутствуют плоскости (CuO_2) , а атомы меди расположены в квадратном, тетрагонально-пирамидальном и октаэдрическом

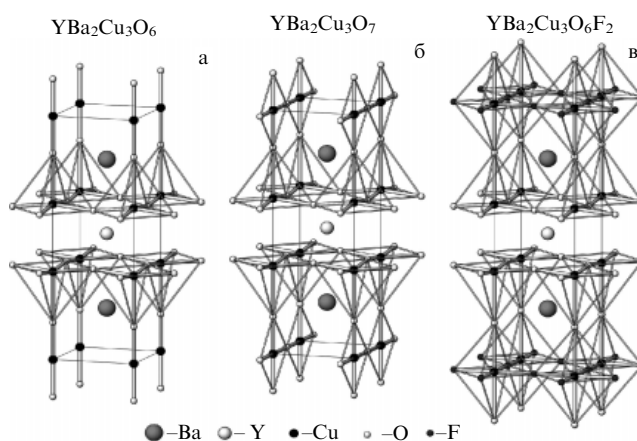


Рис. 12. Кристаллические структуры $YBa_2Cu_3O_6$ (а), $YBa_2Cu_3O_7$ (б) и $YBa_2Cu_3O_6F_2$ (в).

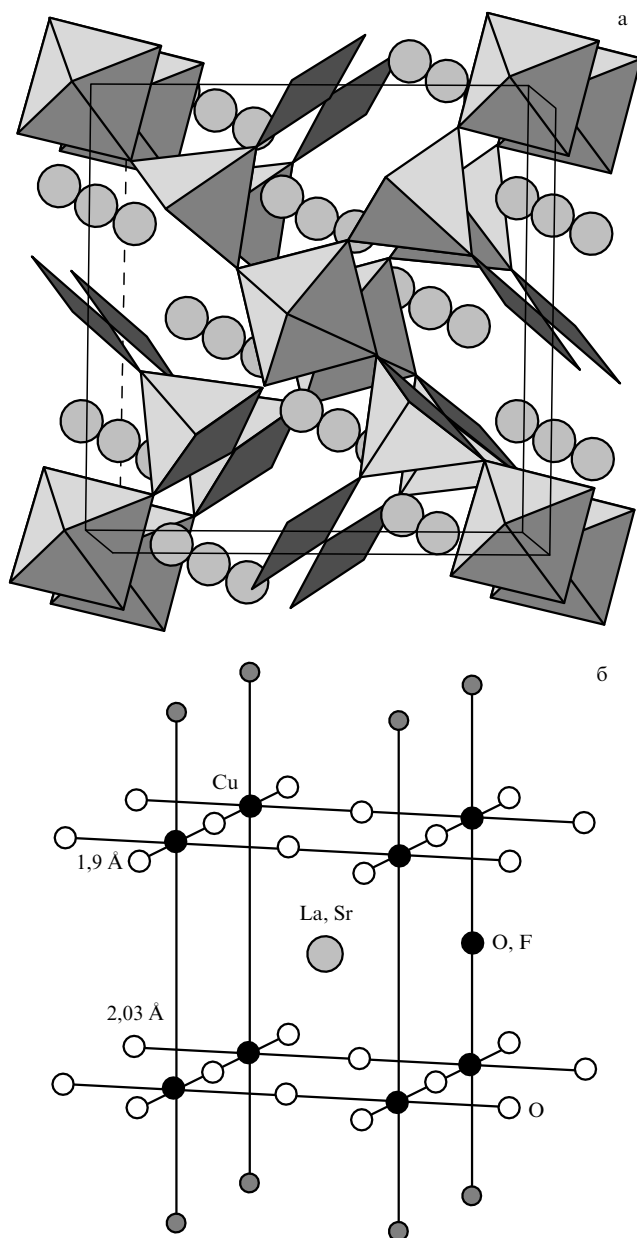


Рис. 13. Схема структурной трансформации $\text{La}_{0,813}\text{Sr}_{0,187}\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{3-\delta}$ (а) в $\text{La}_{0,813}\text{Sr}_{0,187}\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{3-\delta}$ (б) при фторировании.

окружении (рис. 13а). Для того чтобы получить сверхпроводящее соединение, фторирование должно изменить характер распределения атомов кислорода в исходной структуре таким образом, чтобы образовались плоскости (CuO_2) . При фторировании соединения $\text{La}_{0,813}\text{Sr}_{0,187}\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{3-\delta}$ дифторидом ксенона образуется перовскитоподобная фаза $\text{La}_{0,813}\text{Sr}_{0,187}\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{3-\delta}$ с параметрами тетрагонально искаженной элементарной ячейки $a \approx c \approx a_{\text{пер}}$, $c > a$ (рис. 13б) [41]. Анионные позиции в экваториальном окружении атомов меди полностью заняты, а вакансии сосредоточены в аксиальных позициях. Эффект Яна–Теллера, возникающий вследствие того, что часть атомов меди имеет октаэдрическую координацию, приводит к удлинению аксиальных расстояний (2,026 Å) по сравнению с планарными (1,896 Å) и тетрагональному искажению перовскитной ячейки с $c > a$. Оксофторид $\text{La}_{0,813}\text{Sr}_{0,187}\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{3-\delta}$ не

является сверхпроводником, что может быть связано с переокислением, локальными искажениями слоев (CuO_2) и с возможностью частичного замещения кислорода фтором в слоях (CuO_2) , что преобразует их в слои $(\text{Cu}(\text{O},\text{F})_2)$. Мы полагаем, что использование других методов синтеза может привести к успешному синтезу сверхпроводящего оксофторида $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_2\text{F}$ с упорядоченным расположением кислорода и фтора в структуре с чередованием слоев (CuO_2) и $(\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{F})$. Подобное соединение могло бы стать примером простейшей структуры сверхпроводящих купратов.

Для купратов, содержащих в структуре блоки типа хлорида натрия, в значительной степени ионный характер связи $\text{A}-\text{O}$ приводит к тому, что связи в слоях $((\text{R},\text{A})\text{O})$ сопоставимы по прочности со связями между соседними слоями $((\text{R},\text{A})\text{O})$. В структуре Bi-содержащих слоистых купратов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ также присутствуют блоки (Bi_2O_2) со структурой хлорида натрия. В отличие от блоков $((\text{R},\text{A})_2\text{O}_2)$ с изотропными химическими связями, в блоке (Bi_2O_2) между слоями реализуется только слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие, что связано с кристаллохимическими свойствами катиона Bi^{3+} . Связь $\text{Bi}-\text{F}$ носит в значительной степени ионный характер, что должно приводить к изменению структуры слоев (Bi_2O_2) с внедренными атомами фтора.

Фторирование Bi-2201 фазы $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{CuO}_{6,33}$ при помощи XeF_2 приводит к исчезновению несоизмерных модуляций (рис. 14а), что свидетельствует о том, что внедряющийся фтор изменяет структуру блоков (Bi_2O_2) [42]. Избыточные анионы располагаются в пустотах блока (Bi_2O_2) , тетраэдрически координированных атомами Bi, так что блок (Bi_2O_2) преобразуется в блок $(\text{Bi}_2\text{O}_{2-x}\text{F}_{2+x})$, в котором атомы Bi располагаются в одношапочной квадратной антипризме с четырьмя короткими связями $\text{Bi}-\text{F}$ и пятью длинными связями $\text{Bi}-\text{O}$ (рис. 14б–г). Блоки с аналогичным строением присутствуют в представителях гомологического ряда фаз Ауривиллиуса, например, в $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$ [43]. Если в структуре Bi-2201-фазы слои (BiO) являются практически плоскими и расстояние между слоем атомов Bi и слоем атомов O вдоль оси c в этом слое не превышает 0,24–0,26 Å, то в фазе Ауривиллиуса оно возрастает до 0,92–1,07 Å, приводя к "расщеплению" слоя (BiO) фактически на два слоя, один из которых состоит из атомов Bi, а другой — из атомов O. Увеличение координационного числа висмута во фторированной фазе приводит к удлинению расстояний $\text{Bi}-\text{O}$ и увеличению размеров всего блока в плоскости ab . Благодаря этому достигается соразмерность блоков $(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{F}_2)$ и слоев (CuO_2) , что приводит к подавлению модуляций. Следует отметить, что структура фторированной Bi-2201-фазы представляет собой структуру-гибрид, в которой сочетаются Bi-содержащие блоки $(\text{Bi}_2\text{O}_{2-x}\text{F}_{2+x})$ (как в фазах Ауривиллиуса) и перовскитные блоки $\text{A}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ ($n = 1$), т.е. подобные фазы принадлежат новому семейству купратов $\text{Bi}_2\text{A}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n(\text{O},\text{F})_{2n+6}$, представители которого могут проявлять сверхпроводящие свойства.

8. Заключение

За более чем 20 лет интенсивных исследований сверхпроводящих сложных оксидов меди возможности создания новых классов сверхпроводящих купратов или дальнейшей оптимизации свойств известных соединений, по-видимому, практически исчерпаны. Однако

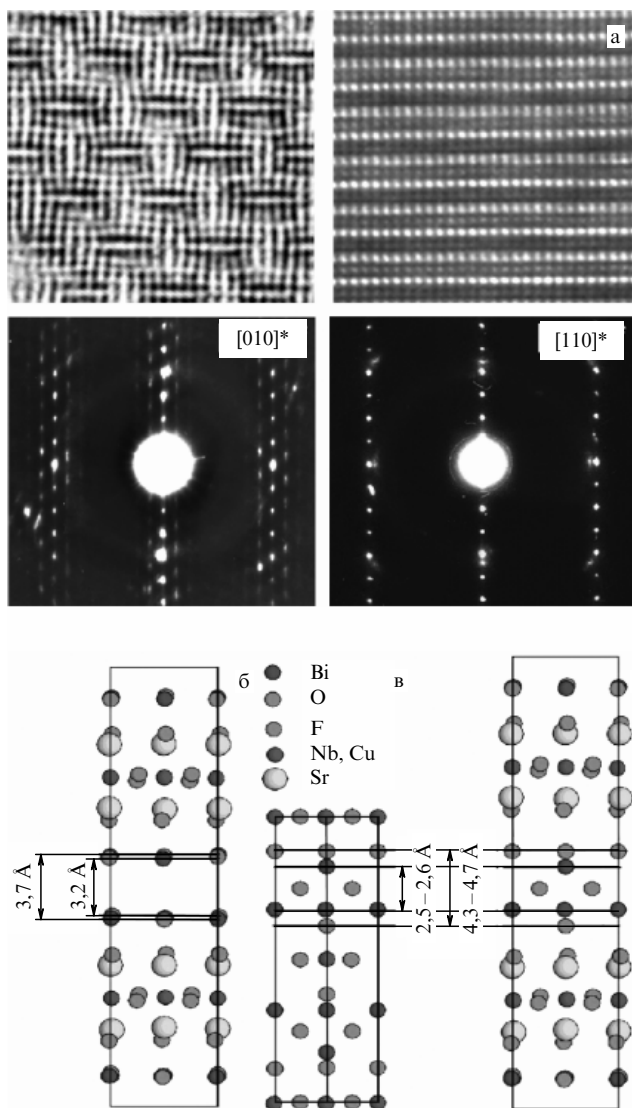


Рис. 14. (а) Изображения, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и электронной дифракции исходной и фторированной Bi-2201-фаз, показывающие исчезновение несоразмерных модуляций при фторировании. Кристаллические структуры $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6.33}$ (б), $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$ (в) и модель структуры фторированной тетрагональной Bi-2201-фазы (г).

было бы преждевременным утверждать, что среди сложных купратов невозможно существование соединений с более высокими T_c по сравнению с достигнутыми на сегодня. Возрастание T_c в Hg-содержащих купратах под внешним давлением и при фторировании позволяет сделать вывод о том, что химическое модифицирование структуры, вызывающее уменьшение планарного расстояния Cu–O_{план} без изменения степени "гофрирования" слоев (CuO_2) является перспективным путем увеличения T_c в сложных сверхпроводящих оксидах меди. Простое изовалентное замещение катионов, вызывающее изотропное сжатие структуры, вероятно, будет являться неэффективным. Например, частичное замещение Ва атомами Sr вызывает уменьшение T_c , так как оно сопровождается сильным уменьшением аксиальной связи Cu–O и "гофрированием" слоя (CuO_2). Более перспективным, на наш взгляд, является получение метастабильных слоистых структур с помощью нетра-

диционных методов химического синтеза, в частности синтеза послойным напылением эпитаксиальных пленок на подложках с подобранными значениями параметров кристаллической решетки, что может вызвать анизотропное сжатие структуры сверхпроводника в плоскости (ab), а также создания искусственных гетероструктур, в которых наблюдался бы аналогичный эффект.

Как было показано в настоящем докладе, модифицирование анионной подрешетки при замене кислорода атомами галогенов, в частности фтора, может приводить к модификации структуры сложных купратов с образованием новых соединений, которые могут являться потенциальными высокотемпературными сверхпроводниками. Действительно, как видно из табл. 3, во многих случаях сложные оксофториды меди показывают значения T_c не ниже, а часто и выше, чем их кислородные аналоги. Аналогичный пример можно найти и среди оксохлоридов. Соединение $(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{4+\delta}\text{Cl}_{2-\gamma}$ демонстрирует $T_c = 80$ K [44], что существенно выше, чем критическая температура перехода его кислородного аналога $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ ($T_c = 60$ K). Следует отметить, что синтез таких соединений требует применения и развития трудоемких методов, позволяющих получать вещество в метастабильном состоянии.

Список литературы

1. Ginzburg V L *Phys. Lett.* **13** 101 (1964); Гинзбург В Л *ЖЭТФ* **47** 2318 (1964); *УФН* **174** 1240 (2004) [Ginzburg V L *Sov. Phys. JETP* **20** 1549 (1965); *Phys. Usp.* **47** 1155 (2004)]
2. Fomichev D V, D'yachenko O G, Mironov A V, Antipov E V *Physica C* **225** 25 (1994)
3. Attfield J P, Kharlanov A L, McAllister J A *Nature* **394** 157 (1998)
4. Копнин Е М и др. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника* **5** 530 (1992)
5. Cava R J et al. *Nature* **345** 602 (1990)
6. Kharlanov A L et al. *Physica C* **169** 469 (1990)
7. Cava R J et al. *Nature* **336** 211 (1988)
8. Khasanova N R et al. *Physica C* **190** 522 (1992)
9. Maeda H et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** L209 (1988)
10. Sawa H et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** 2252 (1989)
11. Wu M K et al. *Phys. Rev. Lett.* **58** 908 (1987)
12. Antipov E V, Abakumov A M, Putilin S N *Supercond. Sci. Technol.* **15** R31 (2002)
13. Aksenov V L et al. *Phys. Rev. B* **55** 3966 (1997)
14. Loureiro S M et al. *Physica C* **243** 1 (1995)
15. Radaelli P G et al. *Physica C* **216** 29 (1993)
16. Loureiro S M et al. *Physica C* **217** 253 (1993)
17. Antipov E V et al. *Physica C* **218** 348 (1993)
18. Van Tendeloo G et al. *Physica C* **223** 219 (1994)
19. Fukuoaka A et al. *Phys. Rev. B* **55** 6612 (1997)
20. Zhang Q, Chen X *Physica C* **282–287** 905 (1997)
21. Scott B A et al. *Physica C* **230** 239 (1994)
22. Chu C W et al. *Nature* **365** 323 (1993)
23. Gao L et al. *Phys. Rev. B* **50** 4260 (1994)
24. Nuñez-Regueiro M et al. *Science* **262** 97 (1993)
25. Balagurov A M et al. *Phys. Rev. B* **59** 7209 (1999)
26. Hunter B A et al. *Physica C* **221** 1 (1994)
27. Aksenov V L et al. *High Pressure Res.* **14** 127 (1995)
28. Armstrong A R et al. *Phys. Rev. B* **52** 15551 (1995)
29. Aksenov V L et al. *Physica C* **275** 87 (1997)
30. Abakumov A M et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 385 (1998)
31. Cao Y et al. *Phys. Rev. B* **52** 6854 (1995)
32. Putilin S N et al. *Physica C* **338** 52 (2000)
33. Lokshin K A *Phys. Rev. B* **63** 064511 (2001)
34. Monteverde M et al. *Europhys. Lett.* **72** 458 (2005)
35. Wagner J L et al. *Phys. Rev. B* **51** 15407 (1995)
36. Locquet J-P et al. *Nature* **394** 453 (1998)
37. Абакумов А М, Розова М Г, Ардашникова Е И, Антипов Е В *Ученые химии* **71** 442 (2002) [Abakumov A M, Rozova M G, Ardashnikova E I, Antipov E V *Russ. Chem. Rev.* **71** 383 (2002)]

38. Kistenmacher T J *Phys. Rev. B* **36** 7197 (1987)
39. Shpanchenko R V et al. *Physica C* **280** 272 (1997)
40. Van Tendeloo G, Lebedev O I, Shpanchenko R V, Antipov E V *J. Electron Microsc.* **46** 23 (1997)
41. Abakumov A M et al. *J. Solid State Chem.* **149** 189 (2000)
42. Hadermann J et al. *J. Solid State Chem.* **156** 445 (2001)
43. Aurivillius B *Ark. Kemi* **4** 39 (1952)
44. Jin C-Q et al. *Nature* **375** 301 (1995)

PACS numbers: 74.20.Mn, **74.72.-h**
 DOI: 10.3367/UFNr.0178.200802i.0202

С купратным багажом к комнатнотемпературной сверхпроводимости

Ю.В. Копаев, В.И. Белявский, В.В. Капаев

1. Проблемы и достижения физики купратов

После открытия высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) купратов в 1986 г. [1], когда было существенно превышено рекордно высокое для обычных сверхпроводников значение критической температуры $T_c = 23,2$ К (в кристалле Nb_3Ge) и достигнута температура сверхпроводящего (SC) перехода $T_c \approx 30$ К в керамике $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+\delta}$, в течение одного года рекорд T_c превысил 90 К (в керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$). Дальнейший направленный поиск и создание новых SC-материалов позволил в 1994 г. довести T_c до 138 К (в соединении $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, легированном Tl) и поставить вопрос, возможно, даже о комнатнотемпературной сверхпроводимости.

Исследования последних двадцати лет не привели к согласию относительно механизма сверхпроводимости купратных соединений и построению теории, подобной теории обычных сверхпроводников Бардина, Купера и Шриффера (БКШ) [2]. Несмотря на это, нельзя не признать значительный прогресс в понимании природы сверхпроводимости купратов, который достигнут за эти годы.

Слоистые квазидвумерные (2D) купраты, определяющим структурным элементом которых является плоскость CuO_2 (одна или несколько в элементарной ячейке), отличаются от обычных сверхпроводников не только высокими значениями T_c : в них проявляется комплекс физических свойств, не вписывающихся в схему БКШ. Носители заряда в купратах возникают в результате допирования плоскостей CuO_2 родительского антиферромагнитного (AF) диэлектрика при неизоэлектронном замещении атомов или создании вакансий кислорода в зарядовых резервуарах вне проводящих плоскостей. Расстояние между эквивалентными плоскостями CuO_2 в соседних элементарных ячейках велико по сравнению с расстоянием между соседними атомами меди в плоскости, следствием чего является сильная анизотропия проводимости при температурах выше T_c и 2D-когерентность SC-состояния при температурах ниже T_c .

В отсутствие внешнего магнитного поля термодинамическое состояние допированного купратного соединения может быть описано температурой T и концентрацией носителей в плоскости CuO_2 (уровнем допирования x). На соответствующей фазовой диаграмме (рис. 1)

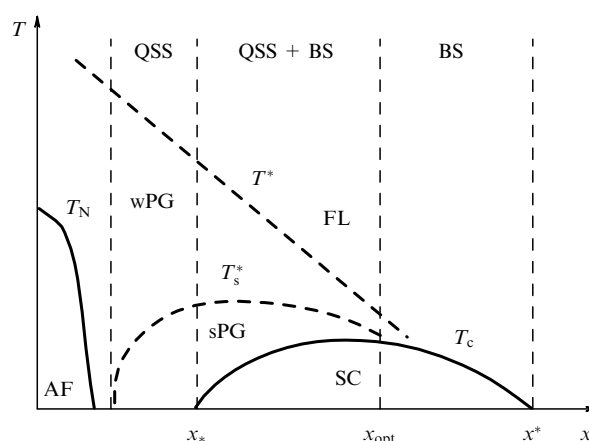


Рис. 1. Типичная фазовая диаграмма купратов с дырочным допированием. Температуры Нееля (T_N) и SC-перехода (T_c) ограничивают области с дальним AF- и SC-упорядочением соответственно. Области сильной псевдощели (sPG) и слабой псевдощели (wPG) разделяются температурой кроссовера T_s^* . Температура T^* отделяет слабую псевдощель от нормальной ферми-жидкости (FL). Показаны области, в которых возникают связанные состояния (BS) и квазистационарные состояния (QSS) К-пар, а также область существования и BS, и QSS.

область SC-состояния соответствует некоторому интервалу допирования $x_* < x < x^*$, внутри которого при оптимальном допировании x_{opt} температура SC-перехода достигает максимального значения. Концентрации $x \lesssim x_{\text{opt}}$ соответствуют недодопированным, а $x \gtrsim x_{\text{opt}}$ — передопированным купратам.

При $x \gtrsim x_{\text{opt}}$ и $T > T_c$ купраты являются "плохими" ферми-жидкостями, а при $x \lesssim x_{\text{opt}}$ в широком температурном диапазоне $T_c < T < T^*$ проявляется псевдощелевое состояние, о природе которого сегодня нет единой точки зрения [3]. Щелевой спектр квазичастиц при $T > T_c$ показывает, что SC-фаза возникает не из ферми-жидкости, а из некоторого диэлектрического состояния, так что вблизи линии SC-перехода имеет место конвергенция близких по структуре и энергии основных состояний диэлектрика и сверхпроводника. Это соответствует представлению о сильных корреляциях в купратах, приводящих к конкурирующим синглетным состояниям d-волнового сверхпроводника и диэлектрической фазы с потоком [4].

Псевдощелевое состояние делится на сильную псевдощель, непосредственно примыкающую к T_c и существующую в достаточно широком температурном диапазоне $T_c < T \lesssim T_s^*$, и слабую псевдощель между T_s^* и T^* . Сильная псевдощель с заметным усилением и нелинейностью диамагнитного отклика [5, 6] и гигантским эффектом Нернста [7] может быть связана с флуктуирующим SC-порядком в виде некогерентных долгоживущих квазистационарных состояний SC-пар [8]: T_s^* соответствует разрыву пары, а T_c — возникновению фазовой когерентности в системе пар. Состоятельная теория сверхпроводимости купратов должна быть способна объяснить не только высокие значения T_c , но и физические свойства этих соединений в широкой окрестности SC-состояния на фазовой диаграмме, включающей в себя сильную и слабую псевдощели.

Сильные электронные корреляции и необычная симметрия псевдощели и SC-параметра порядка в купратах являются аргументом в пользу чисто электронного (не