

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

539 945

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ
В КЕРАМИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОКСИДАХ*****П. Б. Визман***

В сентябре 1986 г. Беднорц и Мюллер из Исследовательской лаборатории ИВМ в Цюрихе сообщили о наблюдении сверхпроводимости в керамических окислах La — Ba — Cu в районе 30 K^{1a}. К январю 1987 г. о высокотемпературной сверхпроводимости в соединениях (La_{1-x}M_x)₂CuO_{4-y} с частичным замещением лантана на M = Ba, Sr, Ca заявило еще четыре группы²⁻⁵. Наконец, в феврале 1987 г групп Чу⁶ объявила об открытии сверхпроводящего состояния в керамическом металлоксиде Y — Ba — Cu — O при температуре T = 93 K (!). Как известно, высшим результатам более чем 70-летнего поиска высокотемпературных сверхпроводников до сентября 1986 г. оставались вещества с так называемой «структурой типа A-15», среди которых в Nb₃Ge более десяти лет назад была достигнута критическая температура сверхпроводящего перехода T_c = 23,7 K⁷. В последние годы непрекращающийся интенсивный поиск сверхпроводников с более высокой T_c породил новые классы материалов: органические сверхпроводники, сверхпроводники с тяжелыми фермионами, сверхпроводники с низкой плотностью носителей и т. д. Однако температура сверхпроводимости во всех этих экзотических веществах никогда не превышала 15 K.

С другой стороны, с начала семидесятых годов были известны два металлооксида Li_{1+x}Ti_{2-x}O₄ и BaPb_{1-x}Bi_xO₃ с кристаллическими структурами типа шпинели и перовскита с относительно ранним появлением сверхпроводящего состояния при T_c = 13,7 K⁸ в первом и T_c = 13 K⁹ — во втором. Эти сверхпроводники эмпирически выделены в особый класс веществ тем, что их критическая температура оказывается приблизительно в три раза выше, чем у всех других сверхпроводников со сравнимой плотностью состояний на поверхности Ферми (см. обзор¹⁰). Новые металлооксиды принадлежат к тому же классу, однако с «гигантскими» температурами перехода в сверхпроводящее состояние и соответственно с гигантскими критическими магнитными полями, достигающими, по грубым оценкам, 10⁶ Э.

Свойства этих веществ, получаемых обычной керамической технологией или горячим прессованием, сильно зависят от условий отжига, степени замещения лантана или иттрия щелочно-земельными элементами (x), дефицита кислорода (y), внешнего давления, измерительного тока и пр., однако являются достаточно стабильными и воспроизводимыми.

Первоначально Беднорц, Мюллер и Такашигэ сообщили о падении сопротивления в La — Ba — Cu — O в промежутке между 35 и 13 K^{1a} и о сопровождающем его столь же размытом эффекте Мейсснера, начинающемся при 30 K¹⁶ и достигавшем не более 2% идеального объема диамагнетизма.

Позднее было установлено, что в многофазном образце сверхпроводящей является стехиометричная фаза $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_{4-y}$ с тетрагональной симметрией типа слоистого перовскита K_2NiF_4 ^{2а,6, 11}, изображенной на рис. 1.

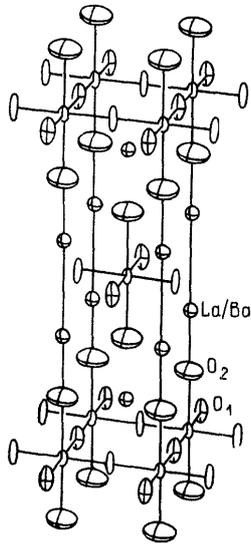


Рис. 1

При этом максимальный эффект Мейсснера (30% идеального объемного диамагнетизма) достигается при $x = 0,075$, а сопротивление падало на 3—4 порядка в интервале от 35 до 22 К. Вещество обнаруживало также положительный эффект давления, которое увеличивало T_c до 40 К при 13 кбар³. Затем было обнаружено, что при замещении лантана на Sr с $x = 0,2$ вещество оказывается более однородным, что приводит к более резкому падению сопротивления при 37 К^{2в,4} с шириной перехода $\Delta T_c = 1,4$ К (рис. 2⁴) и более полному эффекту Мейсснера (60—70%) (рис. 3⁴). По данным группы из КНР⁵, в окислах La — Ba(Sr) — Cu — O наблюдалось еще более раннее начало падения сопротивления при $T_c = 46$ и 48 К с ширинами $\Delta T_c = 7$ и 10 К соответственно. Замена лантана на иттрий неожиданно позволила достичь падения сопротивления на пять порядков между 93 и 80 К (рис. 4^{6а}). При этом эффект Мейсснера, начинавшийся при 90 К, достигал 24% сверхпроводящего свинца того же размера (рис. 5^{6а}). Последующие рентгеноструктурные и нейтронные исследования позволили установить, что сверхпроводящая фаза Y — Ba — Cu — O имеет состав $YBa_2Cu_3O_{7\pm y}$ (так называемая фаза «1—2—3»)^{12,13,14}

со структурой кубического перовскита ABO_3 и с упорядоченными вакансиями кислорода^{15,16,17}. При этом Ba не произвольно замещает Y как это было в соединениях на основе La, но упорядочен чередованием

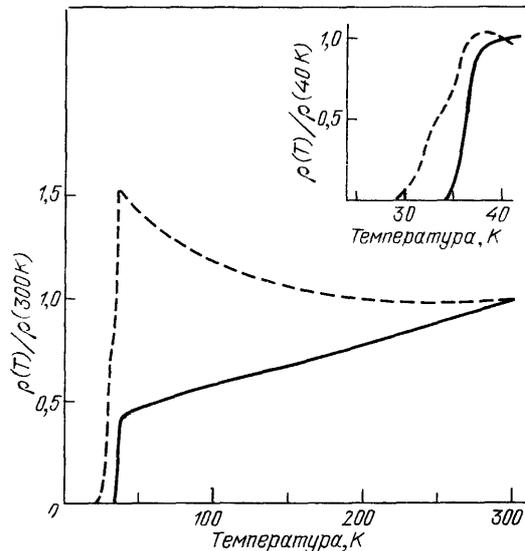


Рис. 2

Ba — Ba — Y — Ba — Ba — Y по оси *c*. В последнее время обнаружено, что в соединениях «1—2—3» $MBa_2Cu_3O_7$ иттрий успешно замещается почти всеми редкоземельными элементами $M = Ho$ ¹⁸, Dy, Er, Sm, Lu и др., а также Sc^{19,22}, при этом критическая температура незначительно меняется в интервале от 85 до 100 К.

Многокомпонентные металлооксидные соединения являются продуктом химической реакции в твердой фазе, условия для которой создаются после перемешивания порошков соответствующих окислов и карбонатов (например,

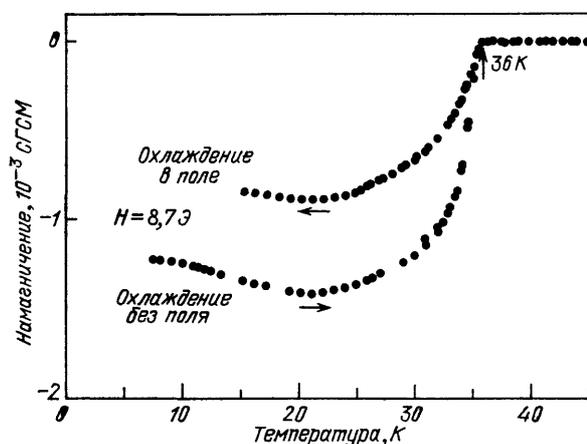


Рис. 3

$\text{La}(\text{OH})_3\text{SrCO}_3$, CuO^4 ; La_2O_3 , BaCO_3^{26} и Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO^6) в нужной концентрации и при спекании полученной смеси от нескольких часов до нескольких дней при температуре порядка 1000 K, иногда с несколькими промежуточными дроблениями. Эксперименты проводились также на образцах, отжигаемых при контролируемом давлении кислорода^{2r}. Приготавливаемые таким

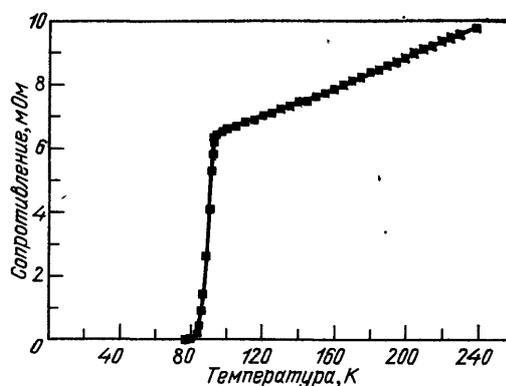


Рис. 4

образом вещества оказываются неоднородными с неконтролируемой плотностью, состоящими из произвольно ориентируемых анизотропных прикристаллических зерен с характерным размером ~ 1 мкм. Поэтому наблюдаемая сверхпроводимость, безусловно, носит перколяционный характер, о чем свидетельствуют размытый сверхпроводящий переход и еще более размытый и смещенный в сторону низких температур эффект Мейсснера (см. рис. 2—5), а также слабые токи, разрушающие сверхпроводимость⁴.

Возможно также, что вещества представляют собой среду множественных джозефсоновских контактов. На это, в частности, указывает заметный рост сопротивления в предпереходной области при уменьшении пробного тока⁵.

Свойства нелегированной матрицы La_2CuO_4 , а также соединений $\text{La} - \text{M} - \text{Cu} - \text{O}$ при температурах выше комнатной были обстоятельно изучены до открытия высокотемпературной сверхпроводимости (см.^{20,21}).

При $T > 248$ °С кристаллиты La_2CuO_4 находятся в тетрагональной фазе типа K_2NiF_4 с объемом элементарной ячейки 190 \AA^3 и проявляют металлические свойства¹³.

Как видно из рис. 1, в этой структуре имеются перовскитные слои CuO , в которых октаэдры Cu_6O имеют общие вершины; эти слои разделены слоями $\text{La} - \text{O}$. В стехиометрическом La_2CuO_4 октаэдры вытянуты по оси c в отношении 1,226¹¹.

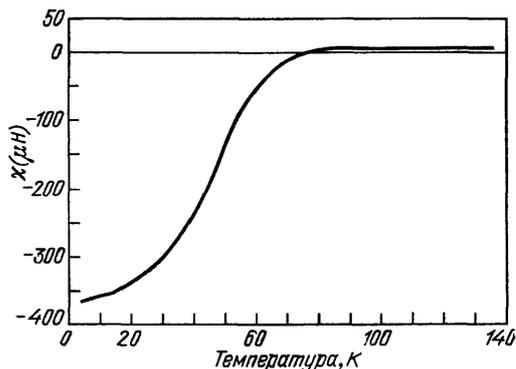


Рис. 5

При $T = 248$ °С происходит структурный переход в фазу с орторомбической симметрией, возможно, связанный с ян-теллеровским характером иона Cu^{+2} ($3d^9$), в основном состоянии которого, в кубическом кристаллическом поле, имеется дырка на двукратно вырожденной орбитали e_g . Ниже 50 К La_2CuO_4 обнаруживает резкий рост сопротивления, оставаясь диэлектриком вплоть до 4 К¹.

Замещение 3-валентного La^{+3} двухвалентными щелочно-земельными ионами Ba^{+2} , Sr^{+2} , Ca^{+2} стабилизирует тетрагональную фазу, сохраняя ее металлические свойства. При этом, весьма вероятно, образуются трехвалентные ионы Cu^{+3} , у которых отсутствует эффект Яна — Теллера. Отметим, что подобная переменная валентность Ti и V известна в металлооксидах $\text{Li} - \text{Ti} - \text{O}$ и $\text{Ba} - \text{Pb} - \text{V} - \text{O}$. Таким образом, замещение La щелочно-земельными ионами в данном случае приводит к образованию электронного состояния (т. е. дырки в d -зоне меди) между ян-теллеровским и не ян-теллеровским ионами Cu^{2+} , Cu^{+3} , имеющими разные локальные окружения. Не исключено, что переменная валентность вблизи поверхности Ферми, сопряженная с сильным электронфононным взаимодействием, стимулирует высокотемпературную сверхпроводимость. Во всяком случае, сильное влияние отклонения от стехиометрии по кислороду, меняющее концентрацию $\text{Cu}^{+3}/\text{Cu}^{+2}$, имеет критическое влияние на проводимость окислов (см. рис. 6^{2b}).

Переменная валентность меди и величина дефицита кислорода, повидимому, также весьма существенна в веществах «1—2—3». Как уже отмечалось, в структуре кубического перовскита при составе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ имеются вакансии кислорода, так что ионы меди, соседствующие с вакансиями, оказываются в окружении четырех или пяти атомов кислорода. При таком составе 2/3 ионов меди находятся в состоянии Cu^{+2} и 1/3 в состоянии Cu^{+3} , причем эти состояния распределены по решетке равномерно¹⁵.

На рис. 2 представлена температурная зависимость сопротивления $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$, отожженного в воздухе (штриховые кривые) ($\rho_{300\text{K}} \approx 2200 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$) и в кислороде ($\rho_{300\text{K}} \approx 5500 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$)⁴. Существенное влияние кислородной атмосферы при отжиге $\text{La}_{1,85}\text{Ba}_{0,15}\text{CuO}_4$ демонстрирует рис. 6^{2b}.

Приведенные данные указывают, что однородность вещества и, следовательно, его электропроводность при используемой технологии существенно образом определяются степенью окисления. (Более того, группа иа КНР⁵ сообщала о нестабильности образцов, хранящихся на воздухе.) Напротив свойства сверхпроводящей фазы значительно слабее зависят от степени окисления.

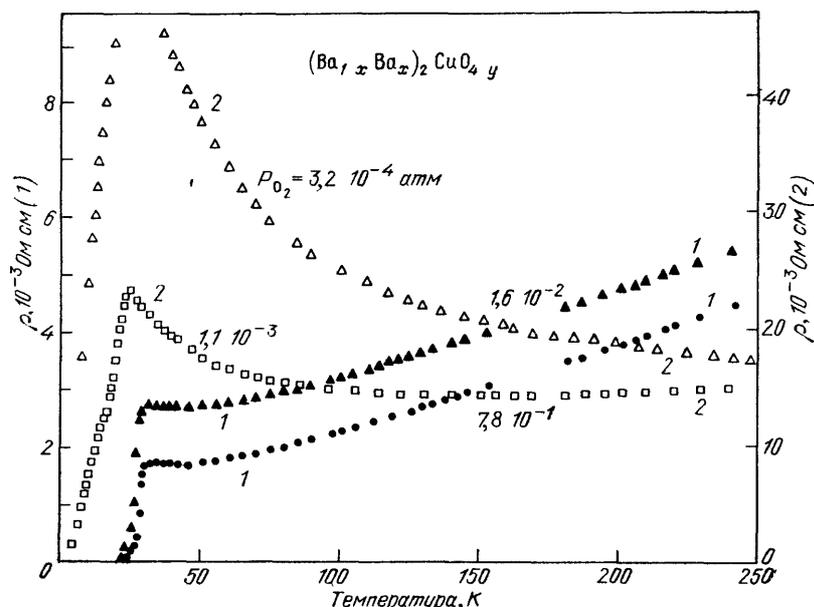


Рис. 6

Отметим, что настойчиво наблюдающаяся нестабильность и зависимость начала сверхпроводящего перехода от способа приготовления образца при известной стабильности температуры окончания перехода, позволила некоторым исследователям предположить существование еще более высокотемпературной, но, возможно, метастабильной сверхпроводящей фазы. На эту возможность, в частности, указывают появившиеся недавно неопубликованные сообщения об измерениях сопротивления на монокристаллах, где наблюдался более резкий переход с началом при заметно меньшей температуре.

Температурная зависимость сопротивления для рекордного на март 1987 г. вещества $(Y_{0,6}Ba_{0,4})_2CuO_4$, измеренного непосредственно в Дьюаре с жидким азотом^{6а}, изображена на рис. 4. Ниже 80 К удельное сопротивление оказывается ниже «инструментального нуля», не превышая $3 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{см}^{6а}$. В отличие от La — Ba — Cu — O, положение и ширина сверхпроводящего перехода в керамике на основе иттрия практически не зависят от давления^{6б}.

Несмотря на то, что по последним сообщениям²² оценка «нуля» сопротивления улучшена до $10^{-12} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (а по некоторым данным даже $10^{-17} \text{ Ом} \cdot \text{см}$), прямые измерения скачка сопротивления представляют собой значительные трудности из-за крайней неоднородности и избыточного окисления поверхности образцов и во многом зависят от вида контактов^{2г}. Непосредственным доказательством сверхпроводящей фазы следует рассматривать эффект Мейсснера, сопровождающий скачок сопротивления, наблюдавшийся всеми группами. На рис. 3, 5 изображена характерная для перколяционных сверхпроводников II рода температурная зависимость магнитной восприимчивости, полученная разными методиками для $La_{1,8}Sr_{0,2}CuO_4$ (при охлаждении в магнитном поле 8,70 Э и в отсутствие поля)⁶ и для $YBa_2Cu_3O_7$ ⁶. Изменение верхнего критического поля с температурой, измеренное при 50%-ном падении сопротивления, оказывается относительно большим: $-dH_c/dT|_{T=T_c} \approx$

$\approx 0.5-2$ Тл/К^{1в, 2г 3,6,8}. Отметим, что согласно^{16,2г} кривая $H_{c2}(T)$ для La — Ba(Sr) — Cu — O при малых H_{c2} имеет заметную положительную кривизну, уменьшающуюся при понижении температуры так, что при 30 К зависимость $H_{c2}(T)$ оказывается близкой к линейной. Это позволяет считать, что однородная сверхпроводящая фаза характеризуется гигантскими критическими магнитными полями. Согласно^{2г} грубая экстраполяция позволяет оценить H_{c2} для La — Sr(Ba) — Cu — O в 50–60 Тл. Во всяком случае, при температуре кипения жидкого неона ($T_{Ne} = 27$ К) она не может быть меньше 12 Та, а при температуре жидкого гелия (4,2 К) — ниже 25 Тл. Оценка H_{c2} для Y — Ba — Cu — O согласно⁶ оказывается еще выше вплоть до 80 Тл. Существуют еще более оптимистические экстраполяции, оценивающие H_{c2} вплоть до 200 ТА. Напомним для сравнения, что критическое поле Nb_3Ge порядка 40 Тл, а рекордное критическое магнитное поле, достигнутое в $PbMo_6S_8$, не превышает 60 Тл. Оценки H_{c1} для La — Ba(Sr) — Cu — O дают величину порядка 0,05 Тл^{2г, 3}. Предварительные данные о магнитных свойствах соединений «1–2–3», основанных на редкоземельных элементах, указывают на интересную возможность сосуществования в этих веществах ферромагнетизма и сверхпроводимости^{18,22}.

К моменту подготовки настоящей публикации физические свойства сверхпроводящей фазы не были изучены достаточно надежно. Непосредственные измерения энергетической щели в электронном спектре, проведенные разными методами и разными группами значительно расходятся. Наиболее полно в опубликованных работах представлены оптические методы измерения щели в La — Ba(Sr) — Cu — O^{23–25}. Несмотря на расхождение результатов можно, по-видимому, утверждать, что значение щели, полученное такими методами, оказывается несколько меньше, чем величина, предсказываемая теорией БКШ $2\Delta < 3,5 T_c$. Другие стандартные методы — туннельные измерения и ЯМР — дают менее надежные результаты.

В связи с общим интересом к высокотемпературной сверхпроводимости как к фундаментальному физическому явлению и ввиду его огромного прикладного значения, в ближайшее время следует ожидать тщательных исследований структурных и физических свойств уже имеющихся веществ и появления новых, более технологичных сверхпроводников. Поэтому приведенные результаты наверняка устареют к моменту публикации этой статьи.

Действительно, после открытия Беднорца и Мюллера критическая температура до марта нынешнего года росла в среднем по 15 К/месяц. (Сравним эти темпы с ростом T_c в предыдущий героический период, начавшийся открытием высокотемпературной сверхпроводимости в соединениях типа А-15 в 1954 г. и продолжавшийся без малого 20 лет (см., например,²⁶), вовремя которого критическая температура равномерно росла с 18 до 23 К.) Сегодня, ввиду бедности экспериментальных данных, остается открытой альтернатива: может ли наблюдавшаяся высокотемпературная сверхпроводимость быть объяснена в рамках стандартной теории БКШ (возможно, с сильным электрон-фононным взаимодействием) или же мы столкнулись с новым механизмом сверхпроводимости. По этой причине автор сознательно воздержался от обсуждения высказанных к настоящему моменту возможных теоретических объяснений явления, заметно обгоняющих уровень его экспериментального исследования.

Возрастающий поток экспериментальных исследований позволяет надеяться, что в ближайшее время будет получена достаточная база данных для выяснения природы высокотемпературной сверхпроводимости.

Автор выражает признательность Д. И. Хомскому за помощь в критическом анализе потокалитературных данных по сверхпроводящим металлооксидам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. a) Bednorz J. G., Müller K. A.//Zs. Phys. Kl. B. 1986. Bd 64. S. 189.
 б) Bednorz J. G., Takashige M., Müller K. A.//Europhys. Lett. 1987. V. 3. P. 379.
2. a) Ushida S., Takagi H., Hitazawa K., Tanako S.//Japan J. Appl. Phys. 1987. V. 26. P. L1.
 б) Takagi H., Usnida S., Kitazawa K., Tanaka S. (to be published).
 в) Ushida S., Takagi H., Kitazawa K., Tanaka S. (to be published).
 г) Takagi H., Ushida S., Kitazawa K., Tanaka S. (to be published).
3. Chu C. W., Hor P. H., Heng R. L., Gao L., Huang Z. J., Wang Y. Q. //Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 405.
4. Cava R. J., van Dover R. B., Batlogg B., Rietman E. A.//Ibidem. P. 408.
5. Zhao Z. X., Chen L. Q., Cui C. G., Huang Y. Z., Liu J. X., Chen G. H., Li S. L., Gao S. Q., He Y. V.//Sci. Rev. China. 1987 (to be published).
6. a) Wu M. K., Ashburn J. R., Torng C. J., Hor P. H., Meng R. L., Gao L., Huang Z. J., Wang Y. Q., Chu C. W.//Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 908.
 б) Hor P. H., Gao L., Meng R. L., Huang Z. J., Wang Y. Q., Forster K., Vassilions J., Chu C. W., Wu M. K., Ashburn J. R., Torng C. J.//Ibidem. P. 911.
7. Gavalier J. R.//Appl. Phys. Lett. 1973. V. 23. P. 480.
8. Johnston D. C., Prakash H., Zachariassen W. H., Viswanathan R.//Mater. Res. Bull. 1973. V. 8. P. 777.
9. Sleight A. W., Gillson J. L., Bierstedt F. E.//Sol. State Commun. 1975. V. 17. P. 27.
10. Габович А. М., Мунсеев Д. П.//УФН. 1986. Т. 150. С. 599.
11. Jorgensen J. D., Schutter H. B., Hinks D. G., Capone D. W. II, Zhang K., Brodsky M. B., Scalapino D. J.//Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 1024.
12. Kadowaki K., Haung Y. K., van Sprang M., Menovsky A. A. Preprint.—1987.
13. Cava R. J., Batlogg B., van Dover R. B., Murray D. W., Sunshine S., Siegrist T., Remeika J. P., Rietman E. A., Zahurak S., Espinos G. P.//Preprint.—1987.
14. Michel C., Peslandes F., Provost I., Lejay P., Tournier R., Hervieu M., Raveau B.//C. R. Ac. Sci., Paris (to be publication).
15. Capponi J. J., Chaillout C., Hewat A. W., Lejay P., Marezio M., Nguyen N., Raveau C., Soulbeyroux I. L., Tholence I. L., Tournier R.//Europhys. Lett. 1987 (to be published).
16. Siegrist T., Sunshine S., Murphy D. W., Cava R. J., Zahurak S. M. Preprint.—1987.
17. Beno M. A., Soderholm L., Cappone II D. W., Hinks D. G., Jorgensen I. D., Schuller I. K. Preprint.—1987.
18. Hikami S., Kagoshima S., Hirai T., Minami H., Masuri T.//Japan J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 4.
19. Hosoya S., Shamoto S., Dnoda M., Sato M.//Ibidem. No. 4.
 Kitazawa K., Kishio K., Takagi H., Hasegawa T., Kanbe S., Uchida S., Tanaka S., Fueki K.//Ibidem.
20. Шаплыгин И. С., Кахан Б. Г., Лазарев В. Б.//Ж. неорг. хим. 1979. Т.24. С. 1478.
21. Singh K. K., Ganguly P., Goodenough J. B.//J. Sol. State Chem. 1984. V. 52. P. 254.
22. Сообщения на заседании американского физического общества (март 1987 г.).
23. Walter U., Sherwin M. S., Stacy A., Richards P. L., Zetttl A.//Phys. Rev. 1987. V. 35. P. 5327.
24. Sulewski P. E., Sievers A. J., Russek S. E., Hallen H. D., Lathrop D. K., Buhrman R. A.//Ibidem. P. 5330.
25. Schlesinger Z., Greene R. L., Bednorz J. G., Muller K. A.//Ibidem, P. 5334.
26. Высокотемпературная сверхпроводимость/В. Л. Гинзбург и др.— М.: Наука, 1977.