

КОНФЕРЕНЦИИ И СИМПОЗИУМЫ

Научная сессия Отделения общей физики и астрономии Российской академии наук

28 сентября 1994 г.

28 сентября 1994 г. в Институте физических проблем им. П.Л. Капицы РАН состоялась научная сессия Отделения общей физики и астрономии Российской академии наук. На сессии были заслушаны доклады:

1. Симонов В.И. *Прецизионные рентгеноструктурные исследования монокристаллов ВТСП. (По итогам IV Международной конференции "Материалы и механизмы сверхпроводимости высокотемпературных сверхпроводников", 5–9 июля 1994 г., Гренобль, Франция).*

2. Тимофеев В.Б. *По итогам XXII Международной конференции по физике полупроводников* (август 1994 г., Ванкувер, Канада).

3. Сурис Р.А. *По итогам Международной конференции "Сверхрешетки, микроструктуры и микроприборы"* (август 1994 г., Банф, Канада).

Краткое сообщение по одному из этих докладов публикуется ниже.

PACS numbers: 74.90.+n

Прецизионные рентгеноструктурные исследования монокристаллов ВТСП.
(По итогам IV Международной конференции "Материалы и механизмы сверхпроводимости высокотемпературных сверхпроводников", 5–9 июля 1994 г., Гренобль, Франция)

В.И. Симонов

Временной интервал между III конференцией в Японии и IV во Франции был увеличен до трех лет. Это сказалось на перегруженности научной программы конференции в Гренобле. Оргкомитет включил в нее 120 устных докладов и более 2000 стендовых сообщений. При этом на четырех стендовых сессиях одновременно демонстрировалось от 536 до 583 работ. Фактически каждый участник мог ознакомиться лишь с малой толикой этого потока информации. Ниже предпринята попытка (естественно, субъективная) выделить привлекавшие наибольшее внимание работы в области структурных исследований кристаллов ВТСП.

Общая ситуация с материалами классических, органических (включая фуллерены) и высокотемпературных сверхпроводников наглядно иллюстрируется графиками Д. Джероме, опубликованными в 1992 г. Эти графики воспроизведены на рис. 1. Кривые для органических и высокотемпературных сверхпроводников однозначно зовут к поиску новых

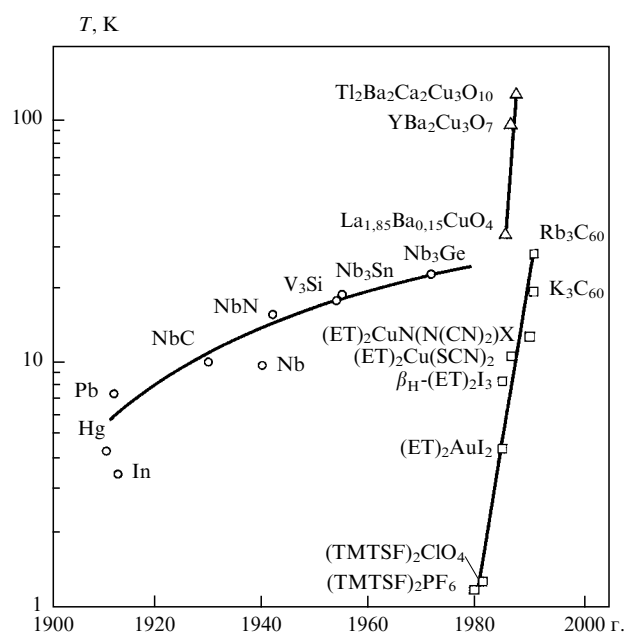


Рис. 1. Продвижение новых материалов в область более высоких температур перехода в сверхпроводящее состояние для классических, органических и высокотемпературных сверхпроводников по данным Д. Джероме (1992 г.)

материалов с более высокими T_c . Действительно, в 1993 г. был синтезирован сначала один, а затем и целая серия новых сверхпроводников, содержащих ртуть.

Достоверно установленный и воспроизводимый в разных лабораториях рекорд по $T_c = 135$ К принадлежит в настоящее время соединению из этого ряда $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$.

Естественно, что особым вниманием участников конференции пользовались работы по ртутным сверхпроводникам, которые характеризуются общей химической формулой $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$. Структурные работы были представлены по соединениям с n от 1 до 6. В качестве докладчика по новым материалам на первом пленарном заседании выступил Е.В. Антипов — один из авторов первой публикации по ртутным соединениям.

Атомные модели исследованных и представленных на конференции ртутных сверхпроводников в первом приближении изоструктурны Тl-фазам ряда $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$. Однако в структурах этих двух рядов соединений установлены и существенные различия. Различия в первую очередь

относятся к заселенности кислородных позиций в Тl- и Hg-слоях структур соответственно, а также степени структурных разупорядочений в них, картина изоморфных замещений и т.д.

Следует подчеркнуть, что большинство структурных работ по ртутным сверхпроводникам пока выполнено на керамических образцах. Доложенные на конференции единичные результаты, полученные на монокристаллах малых размеров и низкого качества, при сопоставлении с данными по керамическим образцам не всегда дают совпадающие результаты. Работы по прецизионным структурным исследованиям Hg-фаз монокристаллов только еще предстоят. Они задерживаются из-за отсутствия монокристаллов необходимых размеров и качества, хотя первые сообщения о получении Hg-фаз таких кристаллов на конференции прозвучали.

Следующий ряд ВТСП, вызвавших интерес участников конференции, составили купратные соединения с карбоксильными группами, которые в определенных позициях замещают квадратные группы CuO_4 , как, например, в соединении $(\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5})_2\text{Ba}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{13}$ или $(\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5})_2\text{Ba}_3\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{15}$. Наиболее впечатляющие структурные результаты по соединениям этого типа получены методами электронной микроскопии атомного разрешения.

Прецизионные структурные исследования кристаллических ВТСП выполнены на материалах, для которых освоена технология получения монокристаллов рентгеновского дифракционного качества и необходимых размеров. В качестве примера таких исследований приведем доложенные на конференции результаты по таллиевым соединениям.

Монокристаллы $\text{TlBa}_2\text{LaCu}_2\text{O}_7$ и $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ характеризуются одинаковыми структурными мотивами. При этом фаза с лантаном вовсе не переходит в сверхпроводящее состояние, тогда как у кальциевой фазы такой переход имеет место при $T_c = 80$ К. В последнем случае важно замещение до 13 % атомов Ca в их кристаллографических позициях атомами Тl. Это обстоятельство ведет к тому, что формальная валентность меди в несверхпроводящем соединении точно равна +2, тогда как в сверхпроводящем соединении она увеличивается до +2,43.

Прецизионные структурные исследования фиксируют это различие в геометрии купратных слоев. Межатомные расстояния $\text{Cu}-\text{O}(1)$ в купратном слое сверхпроводящей фазы на $0,056(1)$ Å короче, чем в фазе с лантаном. Расстояние же $\text{Cu}-\text{O}(2)$ до апикального кислорода в несверхпроводящей фазе составляет $2,451(7)$ Å и увеличивается в сверхпроводящей фазе до $2,745(9)$ Å. В сверхпроводящей фазе уменьшается степень гофрированности купратного слоя (рис. 2).

Представляет интерес сопоставление этих изменений со строением купратных слоев различных образцов монокристаллов $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$, характеризующихся T_c от 12,4 до 110 К. Наиболее четкая зависимость установлена между T_c и

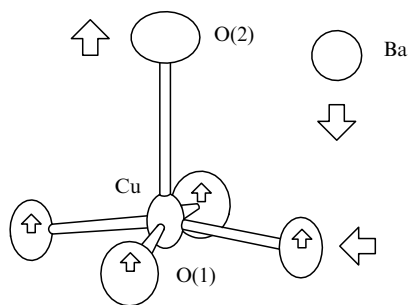


Рис. 2. Схема изменения геометрии купратного слоя при переходе от несверхпроводящего соединения $\text{TlBa}_2\text{LaCu}_2\text{O}_7$ к $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ ($T_c = 80$ К)

параметром c элементарной ячейки кристалла. Этот параметр монотонно возрастает с увеличением T_c . Структурная причина такого поведения параметра c связана в первую очередь с изменением расстояния $\text{Cu}-\text{O}(2)$ до апикального кислорода, о чем шла речь и в приведенном выше примере. В ряде работ для Тl-фаз 2201 установлено изоморфное замещение до 5–7 % атомов Тl атомами Cu.

Еще одной важной структурной особенностью Тl-фаз 2201 с разными T_c является отклонение от стехиометрии по кислороду. Так, в монокристаллах с $T_c = 30$ К в двойных слоях атомов Тl установлена дополнительная кислородная позиция с малой (около 9 %) заселенностью. Специальная проверка на этот счет структуры образца с $T_c = 110$ К не выявила дополнительного кислорода. Схема изменения геометрии купратных слоев в случае Тl-фаз 2201 с повышением T_c такая же, как и при переходе в Тl-фазах 1212 от соединения с лантаном к сверхпроводящему соединению с кальцием. Разумеется, в фазах 2201, в отличие от фаз 1212, медь в купратных слоях расположена в деформированных октаэдрах.

На конференции продолжались споры о том, фиксируются ли рентгеновскими дифракционными методами аномалии в поведении структурных параметров монокристаллов ВТСП при фазовом переходе кристалла в сверхпроводящее состояние. Существенные аномалии в окрестностях температуры T_c установлены для поведения параметров тепловых колебаний тех атомов, на химические связи которых в кристалле наиболее сильно воздействуют изменения электронной структуры, происходящие при переходе в сверхпроводящее состояние. При этом различным образом ведут себя параметры, характеризующие анизотропию тепловых колебаний атомов.

На рис. 3 представлено поведение до и после фазового перехода среднеквадратичных отклонений от положения равновесия в процессе тепловых колебаний атома O(1) из купратной плоскости монокристаллического соединения $(\text{Tl}_{0.93}\text{Cu}_{0.07})_2\text{Ba}_2(\text{Ca}_{0.90}\text{Tl}_{0.10})\text{Cu}_2\text{O}_8$. Тепловые колебания этого атома характеризуются трехосным эллипсоидом. Наиболее короткая из осей эллипсоида u_{11} направлена вдоль сильной химической связи $\text{Cu}-\text{O}(1)$. Средняя ось эллипсоида u_{22} лежит в купратной плоскости и направлена перпендикулярно связи $\text{Cu}-\text{O}(1)$. Наконец, ось u_{33} , характе-

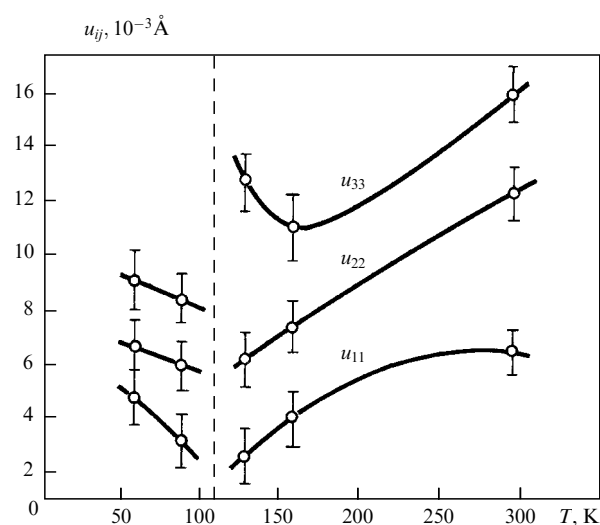


Рис. 3. Аномалии в поведении анизотропных параметров тепловых колебаний атома O(1) из купратного слоя в монокристаллическом соединении $(\text{Tl}_{0.93}\text{Cu}_{0.07})_2\text{Ba}_2(\text{Ca}_{0.90}\text{Tl}_{0.10})\text{Cu}_2\text{O}_8$ при переходе в сверхпроводящее состояние ($T_c = 110$ К)



Рис. 4. Сечения плоскостью (010) трехмерных распределений деформационной электронной плотности в матричном кристалле Nd_2CuO_4 и в допированном церием монокристалле $(\text{Nd}, \text{Ce})_2\text{CuO}_4$

ризующая максимальные амплитуды колебаний, ориентирована перпендикулярно купратной плоскости.

Тепловые колебания атома в кристалле определяются для каждой температуры геометрией и силой его химических связей. Анализ поведения параметров тепловых колебаний атомов в процессе фазового перехода в сверхпроводящее состояние позволяет судить о происходящих при этом изменениях в химических связях, которые, в свою очередь, определяются электронной структурой.

Прецизионные структурные исследования позволяют фиксировать и малые смещения тех атомов в структуре соединения, химические связи которых претерпевают изменения в процессе фазового перехода. Схема изменений геометрии строения купратного слоя в монокристалле $(\text{Pb}_{0.93}\text{Cu}_{0.07})_2\text{Ba}_2(\text{Ca}_{0.90}\text{Pb}_{0.10})\text{Cu}_2\text{O}_8$ в процессе перехода в сверхпроводящее состояние качественно аналогична изменениям, представленным на рис. 2.

Наиболее сложными для получения надежных экспериментальных данных рентгеновскими дифракционными методами являются структурные исследования пространственного распределения валентных электронов атомов в кристалле. К решению этой задачи ведут карты так называемой деформационной электронной плотности. Для их получения строятся разности пространственных распределений экспериментальной электронной плотности, полученной по рентгеновским дифракционным данным, и вычисленной электронной плотности для свободных (не вступивших в химические связи) атомов, размещенных по позициям атомов исследуемой структуры и снабженных тепловыми колебаниями, совпадающими с тепловыми колебаниями атомов анализируемого кристалла.

Максимумы электронной плотности на картах деформационной электронной плотности указывают на места в структуре, куда перетекли валентные электроны в процессе образования химических связей. Области отрицательной плотности на разностных картах указывают места, откуда эти электроны перетекли. Естественно, интеграл по элементарной ячейке от трехмерной карты деформационной электронной плотности равен нулю.

Карты деформационной электронной плотности дают прямую информацию о заселенностях разнесенных в пространстве орбиталей атомов при образовании ими кристалла. На рис. 4 приведен пример таких карт для матричного кристалла Nd_2CuO_4 и допированного церием монокристалла $(\text{Nd}, \text{Ce})_2\text{CuO}_{4-\delta}$.

Прецизионные структурные исследования еще не сказали своего последнего слова в анализе ВТСП. От них следует ожидать в ближайшее время новой надежной информации о динамике теплового движения атомов в кристаллах ВТСП и о поведении валентных электронов атомов в процессе перехода монокристалла в сверхпроводящее состояние.

На закрытии конференции было объявлено, что V Международная конференция "Материалы и механизмы сверхпроводимости высокотемпературных сверхпроводников" состоится весной 1997 г. в Пекине. Труды прошедшей в Гренобле IV Международной конференции организаторы обещали опубликовать в декабре 1994 г. в пяти выпусках журнала *Physica C*.