

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

ВТСП с эпикальными галогенами вместо кислорода

Н.В. Аншукова, А.И. Головашкин, Л.И. Иванова, А.П. Русаков

Рассматривается структурное единство оксигалогенидных ВТСП — новых ВТСП с эпикальными ионами галогенов вместо кислорода — и известных оксидных ВТСП. Показано, что существует фундаментальная структурная общность этих классов ВТСП. Как следствие, должна возникать общность их основных физических свойств — концентрационные фазовые переходы диэлектрик — металл, особенности при легировании, необычный механизм их сверхпроводящего спаривания, аномальные температурные зависимости верхнего критического магнитного поля, коэффициента линейного расширения, скачка теплоемкости. Обсуждаются новые экспериментальные результаты, в которых проявляется специфика экситонного механизма сверхпроводимости с учетом локальной природы возмущений.

PACS numbers: 74.20.Mn, 74.25.-q, 74.72.-h, 74.90.+n

В настоящее время кристаллическая структура известных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) хорошо изучена [1]. Оксидные ВТСП-соединения — это прежде всего купратные слоистые системы, имеющие в своей структуре плоскости CuO_2 и либо кислородные октаэдры (например, в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$), либо кислородные пирамиды (как в случае $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) вокруг ионов меди. Существуют также некупратные оксидные ВТСП на основе Bi . Примером служит соединение $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ (ВКВО) с кислородными октаэдрами вокруг ионов Bi . Наличие таких октаэдров или пирамид и, следовательно, эпикальных ионов кислорода считается важным структурным элементом ВТСП. Сверхпроводимость в таких системах связывают с существованием проводящих плоскостей CuO_2 . В ряде моделей взаимодействие свободных носителей заряда с колебаниями эпикальных ионов кислорода является ключевым эффектом, приводящим к высоким критическим температурам T_c [2]. В некоторых ВТСП-соединениях типа $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ кислородный октаэдр искажен, тем не менее в структуре можно выделить ионы кислорода, играющие роль эпикальных [3]. Между эпикальными ионами кислорода (т.е. между октаэдрами или пирамидами) могут располагаться дополнительные атомные слои (например, BiO в соединении $\text{BiSr}_2\text{CuO}_5$ или TlO в $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$; цепочки CuO в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$). Это — общепринятая картина основной структуры оксидных ВТСП. Физические представления о роли различных элементов структуры оксид-

ных ВТСП, развиваемые в работах последних лет, также кажутся вполне приемлемыми, не противоречащими основным экспериментальным фактам.

В последние годы обнаружены новые классы оксидных ВТСП, структура которых сильно отличается от структуры вышеуказанных купратных оксидов. Это, во-первых, ВТСП с "плоской" структурой — SrCuO_2 , $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ и их аналоги, в которых стронций частично замещен барием, лантаном, неодимом или празеодимом [1]. В этих ВТСП кислородные ионы расположены только в плоскостях CuO_2 . В их структуре отсутствуют, в общепринятом понимании, эпикальные ионы кислорода. Во-вторых, оксигалогенидные ВТСП, в которых эпикальный кислород заменен на хлор или фтор. Такие ВТСП-соединения вызывают повышенный интерес, поскольку замена эпикального кислорода на более тяжелые элементы (хлор, фтор) должна существенным образом сказаться на фононном спектре этих соединений, особенно на его высокочастотной части. При замене кислорода на галоген должны измениться также электронные параметры соединений, такие, как концентрация носителей заряда, плотность электронных состояний на уровне Ферми и т.п., а значит (при определяющей роли обычного фононного механизма сверхпроводимости), и их сверхпроводящие свойства.

В настоящее время известно уже довольно много ВТСП-соединений, в которых присутствуют атомы галогенов. Примеры таких соединений и достигнутые для них максимальные значения критических температур приведены в табл. 1.

Атомы галогенов, в принципе, могут внедряться в межузлия исходного оксидного соединения. Такие нестехиометрические атомы галогенов будут служить дополнительным источником дырок (что может повышать T_c), но они не являются принципиальным структурным элементом. Мы будем рассматривать лишь такие оксигалогениды, в которых атомы галогенов замещают эпикальные ионы кислорода, т.е. играют принципиаль-

Н.В. Аншукова, А.И. Головашкин. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 117924 Москва, Ленинский просп. 53
Тел. (095) 135-42-83

E-mail: golov@sci.lpi.msk.su, ansh@sci.lpi.msk.su

Л.И. Иванова, А.П. Русаков. Московский институт стали и сплавов, 107071 Москва, Ленинский просп. 4

Статья поступила 26 февраля 1997 г.

Таблица 1. Оксигалогенидные ВТСП-соединения

Соединение	T_c , К	Ссылка	Примечание
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{4+\delta}$	55	[4, 5]	Максимальная T_c достигнута в $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{1,3}\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{4+\delta}$
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}\text{F}_y$	92	[6]	
$\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}\text{F}_z$	83	[6]	
$\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4-x}\text{F}_y$	63	[7]	
$\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_y$	27	[8–12]	
$\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-x-y}\text{F}_y$	27	[13]	
$\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_2$	47	[14, 15]	
$\text{Sr}_2\text{CuO}_{3-x}\text{F}_x$	70	[16]	
$\text{Sr}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}$)	64	[17]	Максимальная T_c достигнута в $\text{Sr}_{1,4}\text{Ba}_{0,6}\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$
$(\text{Sr},\text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{4+\delta}\text{Cl}_{2-y}$	80	[18]	Максимальная T_c достигнута в $\text{Sr}_{2,3}\text{Ca}_{0,7}\text{Cu}_2\text{O}_{4+\delta}\text{Cl}_{1,3}$
$(\text{Ca},\text{Na})_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$	26	[19, 20]	
$(\text{Ca},\text{K})_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$	24	[21]	
$\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CaCu}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$	49	[22]	

ную структурную роль, а не просто являются примесями, источниками свободных носителей заряда. В первом приближении мы не будем учитывать наличие определенного количества межузельных галогенов.

При замещении ионов кислорода, находящихся в узлах кристаллической решетки, например, в таком соединении, как Sr_2CuO_3 , в первую очередь замещаются эпикальные ионы кислорода. Показано, например, что в сверхпроводящем соединении $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ эпикальные ионы кислорода полностью замещены ионами фтора, а ионы кислорода занимают положения в плоскостях CuO_2 [14, 17]. Аналогичная ситуация в соединении $(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ [19, 20], где также все позиции эпикального кислорода замещены хлором. В этих работах авторы специально отмечают отсутствие атомов хлора в межузлиях. В соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}\text{F}_y$ наблюдается уменьшение содержания кислорода при допировании фтором [6]. Хорошей иллюстрацией того, как происходит замена кислорода на галоген, служит соединение $(\text{Sr},\text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{4+\delta}\text{Cl}_{2-y}$, в котором хлор также замещает эпикальный кислород [18]. Это соединение изоструктурно соединению $(\text{La},\text{Sr})_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$. Если взять вместо трехвалентного лантана двухвалентный элемент (Sr,Ca), удастся заместить O^{2-} на F^{-1} , сохраняя при этом кристаллическую структуру. Отметим также, что поскольку размер иона Cl^{-1} (1,81 Å) больше размера иона O^{2-} (1,40 Å), Cl^{-1} неохотно внедряется в межузлия оксигалогенидов. Легкость замены галогенами именно эпикальных ионов кислорода указывает на их пониженную валентность и более низкую потенциальную энергию по сравнению с ионами кислорода в плоскости CuO_2 . Этот вывод следует также из результатов опытов, которые показывают, что при нагревании образцов ВТСП в первую очередь уходит кислород из цепочек CuO (в случае $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) и эпикальный кислород. Наиболее устойчивыми при нагревании являются плоскости CuO_2 , откуда кислород практически не уходит [1].

Принципиальная роль кристаллической структуры оксидных ВТСП для достижения высоких критических температур T_c , которая подчеркивается в существующих теоретических моделях ВТСП, вызывает вопрос: являются ли новые вышеупомянутые классы ВТСП

особыми, с другой природой связи критической температуры и структуры, или существует некая общность у всех этих классов? Исследования показали, что имеется фундаментальная общность всех этих классов ВТСП, позволяющая рассматривать сверхпроводимость этих соединений с единой позиции.

Для начала рассмотрим структурные особенности оксидных и оксигалогенидных ВТСП. Во всех оксидных и оксигалогенидных ВТСП имеется принципиальный структурный элемент "эпикальная пара" (рис. 1а), состоящая из двух ионов или кислорода, или фтора, или хлора (X_1, X_2) с разными валентностями. Между этими эпикальными ионами расположены ионы Cu или Bi (один или несколько). Ковалентная связь центрального иона M (одного из них в случае нескольких) с эпикальным ионом X_1 пониженной валентности в эпикальной паре эквивалентна существованию тяжелой дырки, локализованной на связи $\text{M}-X$. Эта "дырочная" связь $\text{M}-X_1$ показана на рис. 1а штриховой линией с локализованной на ней тяжелой дыркой. В перпендикулярной плоскости, проходящей через ион или ионы M , имеются другие кислородные ионы, которые вместе с эпикальной парой образуют "структурную единицу" — октаэдр (например, в случае La_2CuO_4 , рис. 1б) или полиэдр ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, рис. 1в) в трехмерном (3D) случае и ромб (SrCuO_2 , рис. 1б) в двумерном (2D) случае. Октаэдр может быть искажен, как в $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. Каждая структурная единица содержит лишь одну дырочную связь, как показано на рис. 1. Отметим, что состояние иона M , связанного с эпикальным ионом X_1 , несколько отличается от состояний других ионов M в структурной единице (если их несколько). В принципе, эпикальными ионами могли бы быть и другие элементы (халькогениды, азот, водород), хотя такие ВТСП пока не известны.

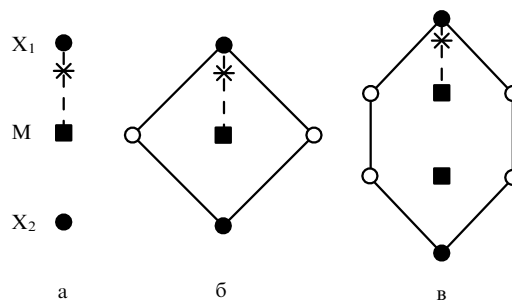


Рис. 1. Эпикальная пара (а): M — ион Cu или Bi ; X_1, X_2 — эпикальные ионы кислорода, фтора или хлора с разными валентностями, * — тяжелая локализованная дырка. Проекция структурной единицы для случаев октаэдра или ромба (б) и полиэдра (в): ■ — ион M , ● — ионы эпикальной пары, ○ — ионы кислорода, * — локализованная дырка.

Причина возникновения таких "эпикальных пар" и "дырочных" связей в оксидных и оксигалогенидных соединениях связана с энергетическим вырождением d- или s-уровня иона M и p-уровня иона X (например, уровней d-Cu или s-Bi и p-O). Такое резонансное совпадение уровней энергетически не выгодно, поэтому вырождение снимается из-за взаимодействия с кристаллическим полем. Снятие вырождения происходит за счет упругой деформации путем небольшого уменьшения расстояния между ионом M и эпикальным ионом X (считаем, что это ион X_1). Это может быть изменение

расстояния между ионом Cu (или Bi) и одним из ионов кислорода в оксидах или галогена в оксигалогенидах. Энергия остальных ионов кислорода понижается, так что в целом энергия системы уменьшается. Этот эффект хорошо известен в физике твердого тела для соединений с ионами Cu (эффект Яна–Теллера, в отдельных случаях эффект нецентрального иона и т.д.). Уменьшение расстояния между ионом М и эпикальным ионом X_1 приводит к большему перекрытию их волновых функций, что означает увеличение ковалентной связи или передачу части электронного заряда иона X_1 иону М. Другими словами, валентность иона X_1 уменьшается, что может быть модельно представлено как локализация дырки вблизи этого эпикального иона на связи М– X_1 .

Образующиеся в кристалле дырочные связи структурных единиц будут упорядочиваться. Примеры такого упорядочения показаны на рис. 2. Это упорядочение приводит к удвоению периода решетки, появлению диэлектрической энергетической щели E_g на уровне Ферми. Другими словами, в системе возникает волна зарядовой плотности (ВЗП) с результирующей диэлектризацией электронного спектра.

Упорядочение возникает из-за того, что при этом происходит уменьшение потенциальной (электрической) энергии (кристаллизация Вигнера) [23, 24]. Известно, что даже квазисвободные тяжелые дырки образуют упорядоченную структуру — дырочную решетку [23–25], если амплитуда нулевых колебаний этих дырок заметно меньше периода решетки. Дополнительный выигрыш в кинетической энергии при упорядочении получается за счет образования энергетической щели $E_g \simeq 1–2$ эВ при удвоении периода решетки.

Отметим здесь еще один структурный аспект. Рассмотренные выше дырочные связи при упорядочении будут объединяться в пары связей. Это особенно наглядно видно для ВКВО или $SrCuO_2$ (рис. 2а), хотя легко прослеживается и для других соединений. Именно такой тип упорядочения приводит к удвоению периода решетки, появлению энергетической щели E_g и максимальному выигрышу энергии системы.

Таким образом, во всех оксидных и оксигалогенидных ВТСП имеется единая структурная основа и, следовательно, должна наблюдаться общность физических свойств, зависящих от этих структурных элементов.

Ранее для оксидных ВТСП нами была разработана модель так называемых "локальных (короткодействующих) бозонов" [3, 26], которая объяснила аномальные свойства и высокие критические температуры таких соединений. Фактически эта модель является частным случаем известной экситонной модели сверхпроводимости Гинзбурга [27]. В нашем случае в качестве экситонов рассматриваются локальные возбуждения в системе тяжелых дырок. Эта модель может быть перенесена на оксигалогенидные ВТСП.

Наличие дырки на связи галогена Х с ионом М понижает эффективный заряд иона Х. В этом случае формула основного состояния, например, для ВТСП-соединения $Sr_2CuO_2F_2$ может быть условно записана как $Sr_2^{+2}Cu^{+1+\delta}O_2^{-2}F^{-1}F^{-\delta}$, где $0 < \delta < 1$. Появление валентности $1 + \delta$ у ионов Cu должно приводить к антиферромагнетизму этих соединений с магнитным моментом порядка $\mu_B \delta$, где μ_B — магнетон Бора. В системе в дополнение к ВЗП должна также возникать волна спиновой плотности (ВСП).

Упорядочение тяжелых дырок помимо изменения симметрии кристаллической структуры приводит к перестройке как фононного, так и электронного спектров оксигалогенидных соединений. Эти изменения для оксидных ВТСП рассмотрены в работах [3, 26].

Основное состояние рассмотренной выше пары тяжелых дырок, вероятнее всего, является синглетным. В то же время должно существовать возбужденное триплетное состояние. В магнитном поле соответствующий энергетический уровень будет расщепляться на три подуровня, что может быть обнаружено с помощью ЭПР, как это было сделано для $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [28] и $V_{1-x}K_xBiO_3$ [29, 30].

Некоторые отличия свойств оксигалогенидов от свойств оксидных ВТСП обусловлены особенностями локальной поляризуемости и деформации решетки, связанными с различием параметров иона кислорода и галогенов. Однако отмеченная выше структурная общность этих двух классов ВТСП должна приводить к локальной неустойчивости решетки оксигалогенидных ВТСП точно так же, как в оксидных ВТСП. Эта неустойчивость связана с вырождением двух ВЗП, обусловленных двумя возможными способами упорядочения тяжелых дырок, как это очевидно из рис. 2. Снятие этого

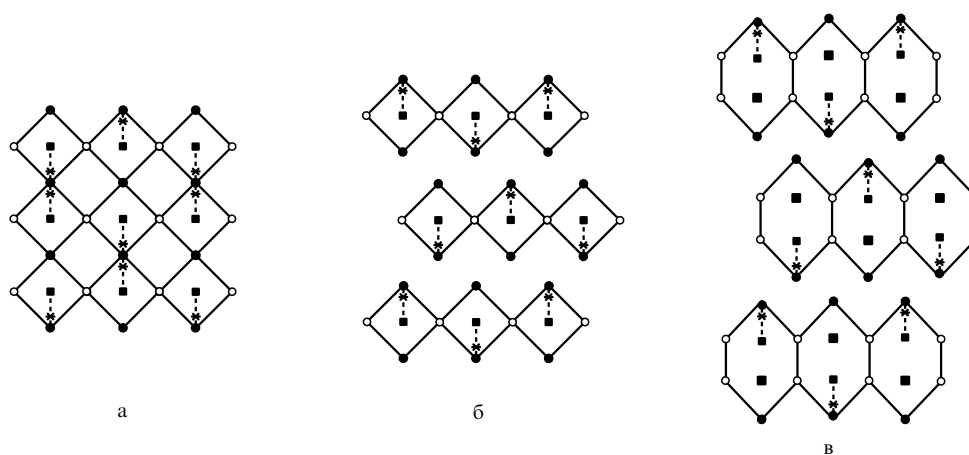


Рис. 2. Примеры упорядочения дырочных связей в кристаллах: (а) ВКВО (3D) или $SrCuO_2$ (2D), (б) $Sr_2CuO_2F_2$, (в) $Ca_{2-x}Na_xCaCu_2O_4Cl_2$. Обозначения те же, что и на рис. 1. Для простоты остальные ионы решетки не показаны.

вырождения при туннелировании приводит к появлению энергетической щели W , описывающей перескоки (туннелирование) тяжелых дырок между соседними эпитаксиальными связями, к аномалиям упругих свойств и коэффициента теплового расширения оксигалогенидных ВТСП аналогично тому, как это происходит в оксидных ВТСП [3, 26]. Так же, как и в оксидных ВТСП, в оксигалогенидах должен наблюдаться концентрационный фазовый переход диэлектрик – металл [3, 26].

Отмеченная выше локальная неустойчивость решетки оксигалогенидов играет фундаментальную роль в возникновении высокотемпературной сверхпроводимости в таких соединениях. Возбуждения через щель W в системе локализованных дырок соответствуют в реальном пространстве их перескоки (туннелирование) на соседние эпитаксиальные связи. Следовательно, такие возбуждения являются локальными экситонными возбуждениями в системе локализованных дырок через щель W , т.е. локальными (короткодействующими) бозонами. Взаимодействие свободных носителей, возникающих при легировании, с этими локальными бозонами приводит к сверхпроводящему спариванию свободных носителей. Таким парам соответствует малая длина когерентности из-за локальности бозонов. Критическую температуру в подобной системе можно оценить как $T_c \sim W \exp(-1/\lambda)$. Константа электрон-бозонного (электрон-экситонного) взаимодействия $\lambda \sim 1$, так как это взаимодействие в силу большой локальной поляризуемости, сопровождающей возбуждение тяжелых дырок, не может быть слабым. Величина энергии W не ниже энергии высокочастотных фононов на границе зоны Бриллюэна 0,05–0,1 эВ. При этом $T_c \approx 50$ –100 К, что и наблюдается в оксигалогенидных ВТСП [4–7, 14–18, 22].

Подтверждением рассмотренной физической картины служат приведенные ниже экспериментальные данные, в частности, по скачку теплоемкости при T_c .

Наблюдаемая λ -форма такого скачка не может быть объяснена в рамках обычного фононного механизма сверхпроводимости и естественно объясняется в рамках рассмотренного экситонного механизма с учетом локальной природы экситонов. Несомненно, определенный вклад в T_c оксигалогенидов будут давать и процессы спаривания свободных носителей через обычные фононы. Отметим здесь также дополнительную возможность увеличения T_c при наличии двух механизмов взаимодействия [2].

Одна из наиболее характерных особенностей модели — туннельная щель $W \approx 0,05$ –0,1 эВ. Она должна проявляться в различных спектральных исследованиях. Действительно, в целом ряде оптических экспериментов в этой области спектра в ВТСП-системах наблюдались полосы поглощения и другие особенности [31–38]. По-видимому, эта щель также наблюдалась в туннельном эксперименте на пленке YBaCuO при энергии 100 мэВ [39].

Малая длина когерентности, обусловленная локальностью спаривающихся бозонов, должна приводить к аномальной (с положительной кривизной) температурной зависимости верхнего критического магнитного поля $H_{c2}(T)$, поскольку этот результат не зависит от конкретной природы связи электронов в пары [40, 41]. Для всех оксидных ВТСП-систем, где в последнее время получены образцы высокого качества, наблюдались аномальные зависимости $H_{c2}(T)$ в широком интервале температур. Примеры таких зависимостей для некоторых оксидных ВТСП-систем из работ [42–49] показаны на рис. 3. Приведенные кривые $H_{c2}(T)$ получены разными методами — резистивным, магнитным, по измерению теплоемкости. Отметим, что указанные измерения проведены для образцов не с максимальной критической температурой T_c (оптимальным допированием) для данной ВТСП-системы (исключение составляет система

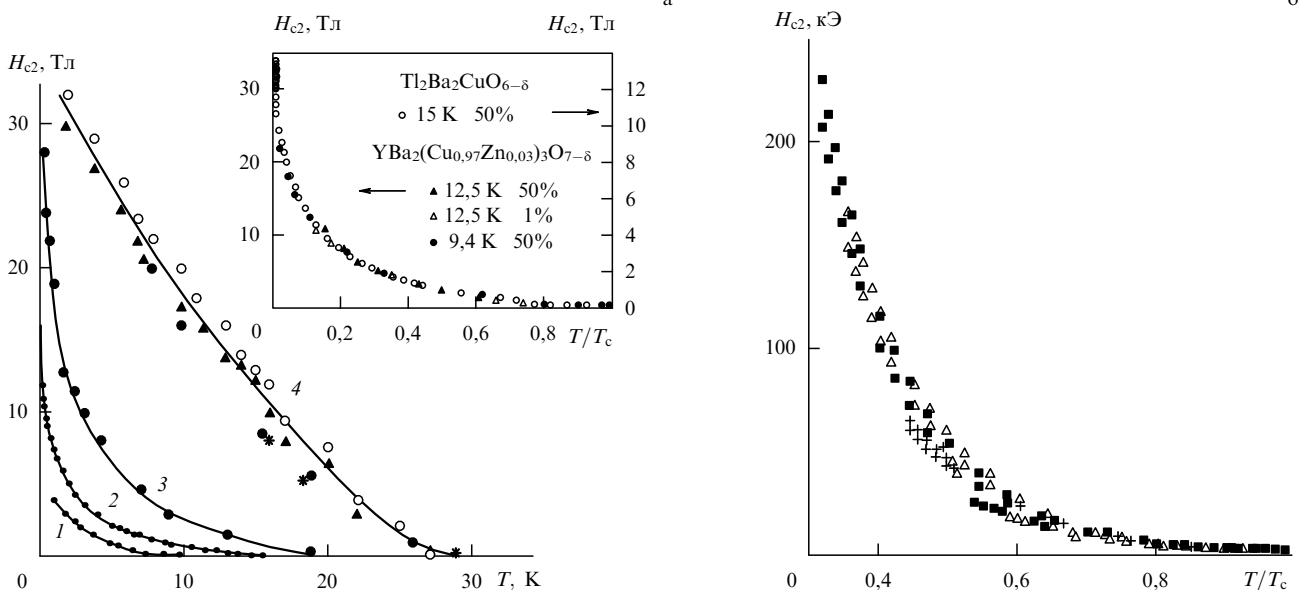


Рис. 3. Температурные зависимости верхнего критического магнитного поля для $\text{Sm}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-x}$ [42] (кривая 1), $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ [43] (2), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ [44] (3), $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{BiO}_3$ (4). Обозначения: ● — данные по теплоемкости [45], * — данные по восприимчивости [46], ○ — резистивные данные [47], ▲ — резистивные данные [48]. На вставке — результаты для $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,97}\text{Zn}_{0,03})_3\text{O}_{7-\delta}$ [49] (левая шкала) и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (правая шкала) (а). Зависимость $H_{c2}(T)$, полученная методом скейлинга для монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [50] (б).

ВКВО), чтобы можно было получить кривые $H_{c2}(T)$ вплоть до самых низких температур.

На рисунке 3б показана зависимость $H_{c2}(T)$ для монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, взятая из работы [50]. Используя метод скейлинга, авторы [50] показали, что зависимость $H_{c2}(T)$ для этого ВТСП-соединения аномальна до полей, превышающих 200 Тл.

Аномальные (с положительной кривизной) зависимости $H_{c2}(T)$ наблюдались и для других ВТСП-систем: $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ [51], $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_4$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4$ [52], $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [53].

В ряде работ [45–48] на примере ВКВО изучено влияние качества образцов на форму зависимости $H_{c2}(T)$. В [47, 48] показано, что чем выше качество образцов, тем более аномальной становится зависимость $H_{c2}(T)$. В [45, 46] для экспериментов по теплоемкости и магнитной восприимчивости специально отбирались качественные образцы, в которых ширина диамагнитного перехода не превышала нескольких градусов и величина эффекта Мейснера не изменялась с температурой вплоть до самых низких температур. Таким образом, наблюдаемая аномальная положительная кривизна зависимости $H_{c2}(T)$ не может быть объяснена наличием разных сверхпроводящих фаз в образце. Тот факт, что аномальная зависимость $H_{c2}(T)$ получена не только резистивным, но и calorиметрическим методом, говорит о фундаментальном характере этой зависимости. К сожалению, нам не известны пока измерения зависимости $H_{c2}(T)$ в оксигалогенидных ВТСП.

Сходство структуры электронных спектров и других параметров оксигалогенидных и оксидных ВТСП должно проявляться и в наличии у первых других аномальных зависимостей, наблюдаемых для последних [54]. Особо нужно отметить аномальную форму (λ -типа) скачка теплоемкости при T_c , наблюдающуюся для образцов очень высокого качества в оксидных ВТСП (рис. 4).

Такие скачки λ -типа наблюдались для монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [55–59], $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [58, 59], $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [60]. Форма и величина скачка теплоемкости чрезвычайно чувствительны к наличию дефектов структуры. Например, в бездвойниковом кристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ величина скачка почти вдвое превышает скачок в таком же кристалле, но с двойниковыми границами [57]. Такая форма скачка (как и в ^4He) указывает на локальную природу сверхпроводящих пар [40] и не описывается обычным фонным механизмом сверхпроводимости. Этот результат становится понятен в рамках развитой выше модели локальных бозонов [3, 26]. Отметим, что в ранних экспериментах, выполненных на образцах недостаточно высокого качества, эти аномалии четко не обнаруживались. Поэтому одной из важнейших задач для оксигалогенидных ВТСП является сегодня задача создания образцов требуемого высокого качества.

Таким образом, разные с первого взгляда системы ВТСП — оксигалогенидные, "плоские" и объемные оксидные — можно описать с единых структурных и физических позиций. Все они содержат эпитальные связи с локализованными на них тяжелыми дырками, упорядочение этих связей (появление ВЗП) приводит к удвоению периода решетки и диэлектризации электронного спектра. Появление свободных носителей при легировании вызывает концентрационный фазовый переход диэлектрик–металл. Перескоки (туннелирование) тяжелых дырок между соседними эпитальными связями (возбуждения через туннельную щель W) создают локальное бозонное поле, которое спаривает свободные носители и приводит к сверхпроводящему состоянию с высокими T_c . Такой механизм сверхпроводимости можно назвать механизмом "спаривающих локальных бозонов" или вариантом экситонного механизма с экситонами малого радиуса.

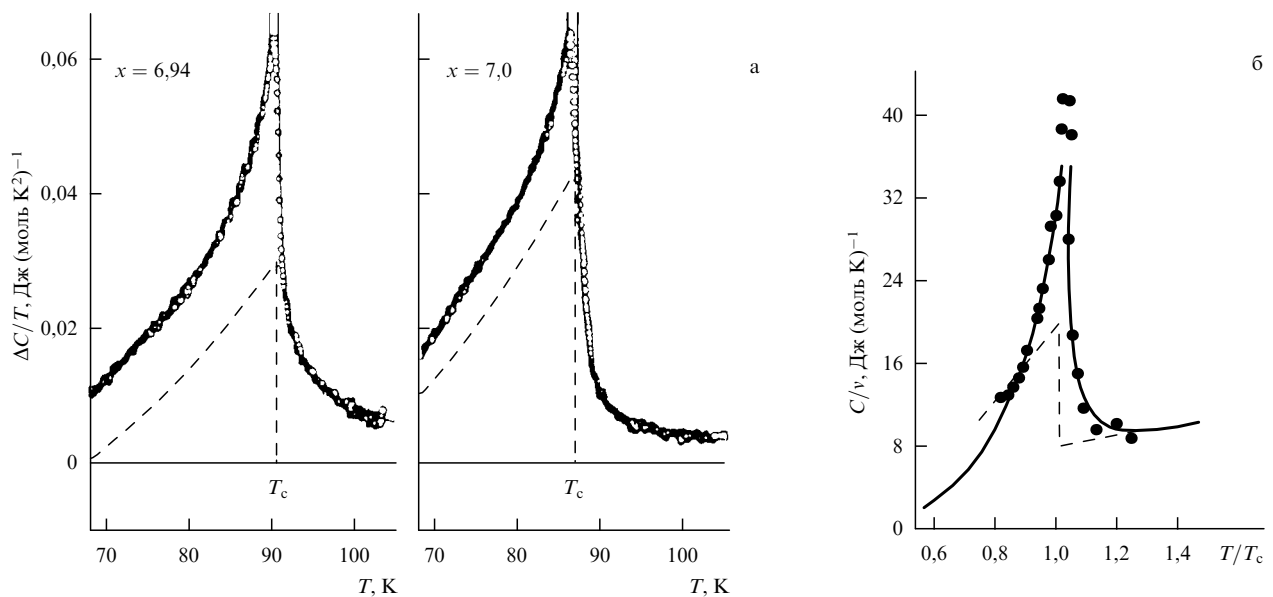


Рис. 4. Температурные зависимости и теплоемкости ряда ВТСП в области T_c : (а) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [56] для $x = 6,94$ и $x = 7,0$; штрихами показан скачок теплоемкости в приближении среднего поля; (б) сравнение температурных зависимостей теплоемкости ^4He ($T_c = 2,14$ К, сплошная линия) и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($T_c = 107$ К, точки) [40]; коэффициент $\nu = 1$ для ^4He , $\nu = 0,06$ для $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$; штрихами показан скачок теплоемкости в модели БКШ.

Авторы благодарны Ю.М. Кузьмину за полезные обсуждения проблемы. Работа поддержана Научным советом ГНТП "Актуальные направления в физике конденсированных сред" и Российским фондом фундаментальных исследований.

Список литературы

- Park C, Snyder R L *J. Am. Ceram. Soc.* **78** 3171 (1995)
- Sherman A, Schreiber M *Phys. Rev. B* **52** 10621 (1995)
- Аншукова Н В и др. *ЖЭТФ* **108** 2132 (1995)
- Tissue B M et al. *Solid State Commun.* **65** 51 (1988)
- Chen X et al. *Phys. Rev. B* **52** 16233 (1995)
- Sugise R et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** L1254 (1988)
- Sheen S-R et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** 4749 (1995)
- James A C W P, Zahurak S M, Murphy D W *Nature* **338** 240 (1989)
- Chen C H et al. *Physica C* **160** 375 (1989)
- Lopez-Morales M E, Grant P M *J. Solid State Chem.* **85** 159 (1990)
- Krol A et al. *Phys. Rev. B* **46** 443 (1992)
- Kim J H, Lee C E *Phys. Rev. B* **53** 2265 (1996)
- Wang C et al. *Physica C* **260** 64 (1996)
- Al-Mamouri M et al. *Nature (London)* **369** 382 (1994)
- Morosan B et al. *Physica C* **241** 181 (1995)
- Asaf U, Felner I, Hechel D, Preprint Racah Inst. of Physics (Israel: Hebrew University of Jerusalem, 1994)
- Slater P R et al. *Physica C* **241** 151 (1995)
- Jin C-Q et al. *Nature (London)* **375** 301 (1995)
- Argyriou D N et al. Preprint ANL (USA, 1994); *Phys. Rev. B* **51** 8434 (1995)
- Hiroi Z, Kobayashi N, Takano M *Nature (London)* **371** 139 (1994)
- Tatsuki T et al. *Physica C* **255** 61 (1995)
- Zenitani Y et al. *Physica C* **248** 167 (1995)
- Halperin T M *Rice Rev. Mod. Phys.* **40** 755 (1968)
- Rusakov A P *Phys. Status Solidi B* **72** 503 (1975)
- Абрикосов А А *Письма в ЖЭТФ* **27** 235 (1978)
- Аншукова Н В и др. *ФТТ* **38** 2319 (1996)
- Гинзбург В Л, Максимов Е М *СФХТ* **5** 1543 (1992)
- Thomann H et al. *Phys. Rev. B* **38** 6552 (1988)
- Misra S et al. *Phys. Rev. B* **53** 9442 (1996)
- Yakubovskii A et al. *Physica C* (1997) (to be published)
- Kamaras K et al. *Phys. Rev. Lett.* **64** 84 (1990)
- Hughes R A, Lu Y, Timusk T, Preston J S *Phys. Rev. B* **47** 985 (1993)
- Falck J P et al. *Phys. Rev. B* **48** 4043 (1993)
- Quijada M A et al. *Phys. Rev. B* **52** 15485 (1995)
- Uwe H, Tachibana K *Advances in Superconductivity VII* (Berlin: Springer-Verlag, 1995) p. 165
- Yagil Y, Salje E K H *Physica C* **256** 205 (1996)
- Calvani P et al. *Czechoslovak J. Phys.* **46** (Suppl. S3) 1247 (1996)
- Uwe H, Yamamoto Y *Czechoslovak J. Phys.* **46** (Suppl. S5) 2689 (1996)
- Aoki R et al. *Czechoslovak J. Phys.* **46** (Suppl. S3) 1339 (1996)
- Alexandrov A S, Ranninger J *Solid State Commun.* **82** 403 (1992)
- Cooper J R, Loram J W, Wade J M *Phys. Rev. B* **51** 6179 (1995)
- Dalichaouch Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **64** 599 (1990)
- Carrington A et al. *Phys. Rev. B* **49** 13243 (1994)
- Osofsky M S et al. *J. Supercond.* **7** 279 (1994)
- Панова Г Х и др. *ЖЭТФ* **103** 605 (1993)
- Аншукова Н В и др. *СФХТ* **7** 1476 (1994)
- Escribe Filippini C et al. *Physica C* **210** 133 (1993)
- Affronte M et al. *Phys. Rev. B* **49** 3502 (1994)
- Walker D J C et al. *Phys. Rev. B* **51** 9375 (1995)
- Alexandrov A S et al. *Phys. Rev. Lett.* **76** 983 (1996)
- Krusin-Elbaum L, Tsuei C C, Gupta A *Nature (London)* **373** 679 (1995)
- Iwasaki H et al. "Mechanism of superconductivity" *Jpn. J. Appl. Phys. Ser. 7* (1992) p. 112
- Suzuki M, Hikita M *Phys. Rev. B* **44** 249 (1991)
- Аншукова Н В и др. Препринт ФИАН № 10 (М.: ФИАН, 1996)
- Overend N, Howson M A, Lawrie I D *Phys. Rev. Lett.* **72** 3238 (1994)
- Breit V et al. *Phys. Rev. B* **52** R15727 (1995)
- Riou O et al. *Czechoslovak J. Phys.* **46** (Suppl. S3) 1219 (1996)
- Salamon M B et al. *Physica A* **168** 283 (1990)
- Schnelle W et al. *Physica C* **168** 465 (1990)
- Schnelle W et al. *Physica C* **161** 123 (1989)

HTSCs with apical oxygen replaced by halogen

N.V. Anshukova, A.I. Golovashkin

P.N. Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences

Leninskii prosp. 53, 117924 Moscow, Russia

Tel. (7-095) 135-42 83

E-mail: golov@sci.lpi.msk.su, ansh@sci.lpi.msk.su

L.I. Ivanova, A.P. Rusakov

Moscow Institute of Steel and Alloys,

Leninskii prosp. 4, 107071 Moscow, Russia

The fundamental structural unity of familiar oxide HTSCs and their oxyhaloide counterparts, with apical oxygen ions replaced by halogen ions, is demonstrated and discussed. As a consequence of this unity, major physical phenomena are expected to be common for both classes, such as doping effects, concentration-driven insulator-metal transitions, the unusual pair superconductivity, and the temperature dependence anomalies in the critical magnetic field, linear expansion coefficient, and heat capacity jumps. New experimental results are discussed, accounted for by the exciton mechanism of superconductivity with the local nature of excitations taken into account.

PACS numbers: 74.20.Mn, **74.25-q**, **74.72-h**, **74.90+n**

Bibliography — 60 references

Received 26 February 1997