

УДК 537.312.62

СТРУКТУРА ФАЗЫ $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.5+y}$ И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

М. В. Красилькова, Б. Я. Мойжес

В структуре $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.5+y}$ три слоя (триплет) ${}^{II}CuO_2 - Y^{3+} - {}^{II}CuO_2$, связанные между собой мощными электростатическими силами, отделены с двух сторон от нестехиометрического слоя ${}^{I}Cu_{0.5+y}$ нейтральными слоями BaO. Минимуму электростатической энергии соответствует состояние окисления $Cu^{2.5+}$ в триплете, не зависящее от стехиометрии ($0 < y < 0.5$). Равенство концентраций электронов (${}^{II}Cu^{2+}$) и дырок (${}^{II}Cu^{3+}$) создает оптимальные условия для нормальной проводимости и, по-видимому, сверхпроводимости вдоль слоев ${}^{II}CuO_2$. В свою очередь рыхлые слои ${}^{I}Cu_{0.5+y}$ обеспечивают быструю диффузию металла и, особенно, кислорода при синтезе соединения из исходных окислов, а также последующем более низкотемпературном отжиге, необходимом для окисления части меди до Cu^{3+} и гомогенизации керамики.

1. В настоящее время известны два класса керамик с высокотемпературной сверхпроводимостью (ВТСП): со структурой La_2CuO_4 ($T_c = 30 \div 40$ K) [1] и структурой $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.5+y}$ ($T_c = 90$ K) [2, 3]. У обоих классов общим элементом являются слои CuO_2 с плоскочувствительной координацией Cu—O, характерной для перовскитов. Эксперименты показывают, что в обоих случаях для получения ВТСП степень окисления ионов меди должна быть больше двух [1, 4], что достигается либо гетеровалентным замещением, либо введением сверхстехиометрического кислорода.

Однако имеются и существенные различия между этими классами ВТСП. У $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ T_c сильно зависит от степени легирования [5]. Сверхпроводимость появляется при $x > 0.08$, и T_c быстро растет при увеличении x до $0.15 \div 0.17$, а затем падает, что объясняется образованием кислородных вакансий ($La_{2-x}Sr_xCuO_{4-x}$).¹ У керамик $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.5+y}$ зависимость T_c от степени окисления Cu более слабая. В диапазоне $0.3 \leq y \leq 0.5$ T_c почти постоянна и равна ≈ 90 K [7], хотя средняя концентрация дырок на узлах меди меняется при этом почти в 2 раза.

Для керамик на основе Y—Ba—Cu—O характерна своеобразная структура, в которой каждый катион занимает свой слой [8]. Однако ионы Cu, лежащие в разных слоях, находятся в неэквивалентном положении, что, казалось бы, должно затруднять образование когерентного сверхпроводящего состояния. В действительности же, наоборот, для соединения $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.5+y}$ характерно устойчивое высокое значение T_c , слабо зависящее от способа приготовления керамики, от стехиометрии (при $y > 0$), замещения Y, Ba изовалентными металлами. Создается впечатление, что коль скоро образуется слоистая структура типа 1 : 2 : 3, то при насыщении кислородом появляется сверхпроводимость с характерной $T_c \approx 90$ K.

В настоящей работе обсуждается, почему характерная структура соединения $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.5+y}$ может способствовать сверхпроводимости.

¹ У специально нелегированного La_2CuO_4 наличие сверхпроводимости связывается с недостатком La [6], который также должен приводить к увеличению степени окисления Cu.

2. Структура $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.5+y}$ показана схематично в таблице. Кислород распределен по слоям Cu и Ba, а в слоях Y его нет. Два слоя меди, соседние со слоями иттрия, имеют полный комплект кислорода ($^{11}CuO_2$), а слой меди между слоями BaO является рыхлым слоем с большим дефицитом кислорода ($^{11}CuO_{0.5+y}$ по сравнению с $^{11}CuO_2$).² Связи между слоями также неэквивалентны. Если судить по расстояниям между слоями $^{11}Cu-^{11}Cu$ (3.39 Å) и $^{11}Cu-^{11}Cu$ (4.14 Å) [9], то связи между слоями $^{11}CuO_2-Y-^{11}CuO_2$ должны быть особенно прочны. Малый радиус и большой заряд ионов Y^{3+} связывают эти три слоя как бы в единый триплет.

Рассмотрим распределение зарядов по медным слоям в ионной модели. Будем считать зарядовые состояния Y^{3+} , Ba^{2+} , O^{2-} постоянными, а зарядовое состояние Cu переменным, зависящим от содержания кислорода. Сначала допустим $y=0$. Тогда, казалось бы, из условия нейтральности всем ионам Cu можно приписать одинаковый заряд $2+$. Средний заряд слоя на элементарную ячейку в этом случае приведен в таблице.

Слоистая структура $YBa_2Cu_3O_{6.5+y}$.
Заряды слоев и ионов меди при разном содержании кислорода

Слои	Заряды слоев при Cu^{2+} и $y=0$	Заряды слоев и Cu в случае Cu в состоянии ПВ					
		$y=0$		$0.5 > y > 0$		$-0.5 < y < 0$	
		слой	Cu	слой	Cu	слой	Cu
$^{11}CuO_2$	-2	-1.5	+2.5	-1.5	+2.5	$-(1.5-y)$	$+(2.5+y)$
Y	+3	+3		+3		+3	
$^{11}CuO_2$	-2	-1.5	+2.5	-1.5	+2.5	$-(1.5-y)$	$+(2.5+y)$
BaO	0 ↑ E*	0		0		0 ↑ E	
$^{11}CuO_{0.5+y}$	+1	0	+1	0	$+(1+2y)$	$-2y$	+1
BaO	0 ↓ E	0		0		0 ↓ E	
$^{11}CuO_2$	-2						

* ↑ E показывает направление электрического поля нескомпенсированного заряда.

Один из основных принципов упаковки ионов в ионных кристаллах заключается в том, что заряды ионов должны компенсировать друг друга на минимальных расстояниях, допускаемых ионными радиусами [10]. В противном случае нескомпенсированные заряды будут создавать сильные электрические поля в кристаллах, увеличивая при этом общую электростатическую энергию системы.³ Однако если в кристалле есть катионы, способные сравнительно легко менять свое состояние окисления, то возникающая декомпенсация заряда может устраняться за счет изменения заряда этих ионов. Из таблицы видно, что если в $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.5}$ все ионы Cu будут находиться в состоянии окисления Cu^{2+} , то совокупный отрицательный заряд (-1) слоев $^{11}CuO_2-Y-^{11}CuO_2$ будет компенсироваться не соседними слоями (BaO), а через слой (в слое $^{11}CuO_{0.5}$). Избежать этого можно изменением зарядового состояния Cu в слоях $^{11}CuO_2$ и $^{11}CuO_{0.5}$ (см. таблицу). Таким образом, структура $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.5}$ способствует переходу части ионов Cu в слоях $^{11}CuO_2$ из состояния окисления $2+$ в состояние $3+$, при этом полная компенсация электрического поля достигается по формуле $^{11}Cu^{2.5+}O_2$ ($^{11}Cu_{0.5}^{2+}^{11}Cu_{0.5}^{3+}O_2$), когда концентрация дырок на узлах меди равна концентрации электронов. Указанное соотношение между Cu^{2+} и Cu^{3+} должно быть оптимальным для образования состояния с промежуточной валентностью (ПВ).⁴ Вероятно,

² Аналогичные рыхлые слои характерны для некоторых суперионных материалов, например $\beta-Al_2O_3$.

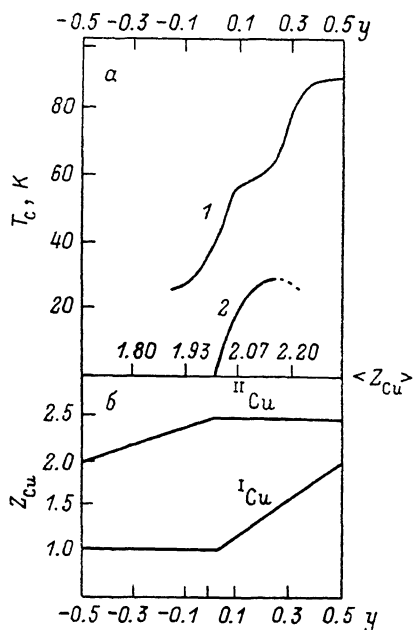
³ Некоторые малые отклонения от полной компенсации заряда одного слоя зарядом в соседнем слое допустимы, поскольку электростатическая энергия пропорциональна квадрату декомпенсации.

⁴ Отметим, что образованию состояния с ПВ (а не чего-то другого, например воли пространственного заряда, т. е. подрешеток Cu^{2+} и Cu^{3+}) должна способствовать и близость энергетических уровней дырок на катионах Cu^{2+} и анионах O^{2-} [11].

при этом должна быть и максимальная T_c , так как при равенстве концентраций электронов и дырок количество недиагональных матричных элементов рассеяния пар, вносящих наибольший вклад в энергию сверхпроводящего состояния [12], должно быть максимально.

Таким образом, наличие в слоистой структуре $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.5+y}$ тесно связанных триплетов $^{11}CuO_2 - Y - ^{11}CuO_2$, разделенных нейтральными слоями BaO , способствует переходу ионов меди ^{11}Cu в состояние промежуточной валентности $Cu^{2+} - Cu^{3+}$. Как подтверждение этой точки зрения можно привести экспериментальные данные по замене Y редкоземельными металлами (РЗМ) [13], когда T_c не меняется, за исключением Ce , Pr и Tb . Именно для этих элементов в окислах термодинамически устойчивым является состояние окисления $4+$, а не $3+$ [14], как у других РЗМ. Когда Ce^{4+} , Pr^{4+} , Tb^{4+} замещают Y , то по тому же принципу компенсации заряда на минимальных расстояниях [10] медь в слоях $^{11}CuO_2$ из состояния ПВ ($^{11}Cu^{2.5+}$) должна переходить в состояние Cu^{2+} , а T_c должна уменьшаться.

3. Соединение $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.5+y}$ имеет широкую область нестехиометрии по кислороду $-0.5 \leq y \leq 0.5$. Средний заряд ионов Cu при этом меняется от 1.67 до 2.33. На рисунке показано, как меняется при этом T_c [7]. Для сравнения дана зависимость T_c от среднего заряда Cu для $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [5]. Видно, что при одинаковом среднем заряде T_c



Зависимость T_c от стехиометрии окисла (среднего заряда ионов меди) (а) и изменение среднего заряда ^{11}Cu и ^{11}Cu с изменением содержания кислорода (б).

1 — $YBa_2Cu_3O_{6.5+y}$, 2 — $La_{2-x}Sr_xCuO_4$.

у $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.5+y}$ значительно выше, что можно отнести за счет более благоприятного соотношения $Cu^{2+} - Cu^{3+}$ в слоях $^{11}CuO_2$ с ПВ.

Эксперимент показывает, что при изменении стехиометрии (y) кислород входит и выходит из рыхлого слоя $^{11}CuO_{0.5+y}$. Если исходить опять из принципа компенсации заряда на минимальном расстоянии, то при изменении содержания кислорода от 6.5 до 7 должно меняться только зарядовое состояние ^{11}Cu от $1+$ до $2+$,⁵ а ^{11}Cu может оставаться в состоянии ПВ ($^{11}Cu^{2.5+}$) — см. рисунок. При этом следовало бы ожидать примерного постоянства T_c . В действительности же T_c почти не меняется только при изменении y от 0.25 до 0.5, а дальше T_c уменьшается, хотя ВТСП с $T_c \approx 60$ К сохраняется до $y \approx 0.1$. Это можно трактовать как сравнительно малую чувствительность состояния ПВ в слоях $^{11}CuO_2$ к тому, что происходит в достаточно удаленных слоях $^{11}CuO_{0.5+y}$.

С другой стороны, наблюдаемое изменение T_c можно объяснить некоторыми изменениями в слое $^{11}CuO_2$, которые все же могут иметь место. Действительно, трудно себе представить, что медь в ионном кристалле может иметь заряд меньше единицы. Поэтому при уменьшении содержания кислорода ниже 6.5 должен начать уменьшаться эффективный заряд меди в слоях $^{11}CuO_2$ (см. рисунок). При этом нарушится оптимальное соотношение $Cu^{2+} - Cu^{3+}$ в слое $^{11}CuO_2$ и одновременно нарушится принцип компенсации заряда на минимальном расстоянии, так как заряд слоя

⁵ В ортогональной фазе ионам Cu^+ выгодно находиться по обе стороны от кислородной вакансии.

^{11}Cu должен будет компенсироваться зарядом слоев $^{11}\text{CuO}_2$ через слои BaO . Эта декомпенсация заряда должна стимулировать переход части кислорода из слоев BaO в слой ^{11}Cu [15]. Появление кислородных вакансий в слоях BaO рядом с $^{11}\text{CuO}_2$ делает ионы ^{11}Cu неэквивалентными, что также может вести к деградации сверхпроводимости. Наконец, нельзя совсем исключить и нарушения стехиометрии в слоях $^{11}\text{CuO}_2$ [16].

Как показывает эксперимент, уменьшение количества кислорода стимулирует переход орторомбической модификации в тетрагональную. Орторомбическая фаза характеризуется упорядочением кислородных ионов в слоях $^{11}\text{CuO}_{0,5+y}$ и уменьшением вследствие этого отталкивания между ними. В тетрагональной фазе некоторое локальное упорядочение кислородных ионов также должно иметь место, но оно приведет не к дальнему порядку, а к локальным деформациям, которые в свою очередь будут делать отдельные узлы в слоях $^{11}\text{CuO}_2$ не вполне эквивалентными. Это затрудняет образование макроскопического когерентного состояния, но сверхпроводимость может существовать и в тетрагональной фазе [17].

Таким образом, рассмотренная совокупность данных, по-видимому, свидетельствует об исключительной роли слоев $^{11}\text{CuO}_2$ для ВТСП, где медь в силу особенностей структуры данного соединения принимает состояние с ПВ. И чем ближе среднее зарядовое состояние Cu в этом слое к $2.5+$ и чем меньше в нем и в соседних слоях беспорядка, тем выше должна быть T_c .

4. Наличие рыхлых слоев $^{11}\text{CuO}_{0,5+y}$, почти пустых по кислороду, должно играть важную роль при получении соединения $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5+y}$. Технология получения керамики из исходных окислов всегда содержит две стадии: высокотемпературный синтез ($T \sim 950^\circ\text{C}$) и более низкотемпературный отжиг в O_2 , при котором решетка насыщается кислородом, а медь частично переходит в состояние Cu^{3+} . При высоких температурах медь в состоянии окисления $3+$ неустойчива и легко отдает кислород, поэтому отжиг в O_2 проводится обычно при более низких температурах (вплоть до 500°C [7]). Но если растворимость кислорода в керамике увеличивается с понижением температуры отжига, то скорость диффузии кислорода в кристаллах уменьшается. Именно благодаря наличию рыхлых слоев в соединении $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5+y}$ кислород может достаточно быстро диффундировать и при сравнительно низких температурах. Это и позволяет получать образцы с высоким содержанием кислорода, высокой однородностью и эффектом Мейснера, близким к идеальному. Наличие рыхлых слоев в структуре может играть положительную роль и на стадии синтеза кристаллов, поскольку в обычных окислах кислород диффундирует значительно медленнее катионов.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Bednorz J. G., Müller K. A.* Z. Phys., 1986, vol. B64, N 2, p. 189—194.
- [2] *Wu M. K., Ashburn J. B., Torng C. J. et al.* Phys. Rev. Lett., 1987, vol. 58, N 9, p. 908—910.
- [3] *Cava R. J., Batlogg B., Dover R. B. et al.* Phys. Rev. Lett., 1987, vol. 58, N 16, p. 1676—1679.
- [4] *Boyce J. B., Bridge F., Claeson et al.* Phys. Rev. B, 1987, vol. 36, N 10, p. 5251—5257.
- [5] *Jerome D., Kang W., Parkin S. S. P.* Orsay High T_c Superconductors, Preprints, 1987, vol. 5, p. 2—17.
- [6] *Grant P. M., Parkin S. S. P., Lee V. Y. et al.* Phys. Rev. Lett., 1987, vol. 58, N 23, p. 2482—2485; *Fine S. M., Greenblatt M., Simizu S., Friedberg S. A.* Phys. Rev. B, vol. 36, N 10, p. 5716—5718.
- [7] *Cava R. J., Batlogg B., Chen C. H. et al.* Phys. Rev. B, 1987, vol. 36, N 10, p. 5719—5722.
- [8] *Capponi J. J., Chailout C., Hewat A. W. et al.* Europhys. Lett., 1987, vol. 3, N 12, p. 1301—1305.
- [9] *Renault A., McIntyre G. J., Collin G. et al.* J. Physique, 1987, vol. 48, N 12, p. 1407—1412.
- [10] Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987, т. 1. 408 с.
- [11] *Sarma D. D., Sreedhar K., Ganguly P., Rao C. N. R.* Phys. Rev. B, 1987, vol. 36, N 4, p. 2371—2373.

- [12] Фейнман Р. Статистическая физика. М.: Мир, 1975. 408 с.
- [13] Gang Xiao, Chien C. L., Streitz F. H. et al. Sol. St. Commun., 1987, vol. 63, N 9, p. 817—820.
- [14] Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. 470 с.
- [15] Jorgensen J. D., Veal B. W., Kwok W. K. et al. Phys. Rev. B, 1987, vol. 36, N 10, p. 5731—5734.
- [16] Beno M. A., Soderholm L., Capone D. W. et al. Appl. Phys. Lett., 1987, vol. 51, N 1, p. 57—59.
- [17] Топников В. Н., Симонов В. И., Мурадян Л. А. и др. Письма в ЖЭТФ, 1987, т. 46, № 11, с. 457—459.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
15 марта 1988 г.