

УДК 537.312.62

© 1990

О КУПРАТНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ С АНОМАЛЬНО ВЫСОКИМИ T_c

М. В. Красинькова, Б. Я. Мойжес

Делается попытка анализа свойств известных купратных сверхпроводников для выяснения резервов увеличения T_c . Высказываются предположения о возможных причинах наблюдаемых иногда аномально высоких T_c (>200 К). Среди них: 1) возможность превращения у поверхности образцов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ пассивных слоев $CuO_{1-\delta}$ в активные слои CuO_2 ; 2) возможность образования на поверхности нескольких эпитаксиальных слоев CuO , в которых дополнительный ион Cu занимает свободную катионную позицию в слоях CuO_2 . Таким образом, образуется оптимальная структура Cu_2O_2 (по отношению к подложке), которая не имеет еще и балластных слоев.

1. Купратные сверхпроводники (КСП) обладают самыми высокими T_c . Так, для $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ характерна $T_c \approx 40$ К, для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ — $T_c \approx 90$ К и для $Ca_2(CuO_2)_3(BaO)_2(TiO_2)$ — $T_c \approx 120$ К. Однако имеются многочисленные сообщения о наблюдении сверхвысокотемпературной сверхпроводимости (СВТСП) с $T_c \approx 200 \div 250$ К (см. [1, 2] и ссылки там). Явление СВТСП изучено очень плохо, так как оно плохо воспроизводится и неустойчиво: исчезает при пропускании более сильных токов, при термоциклировании или даже просто при хранении. Это говорит о том, что явление имеет, по-видимому, поверхностный или филаментарный характер. Однако по нашему мнению, получение столь высоких T_c очень важно с принципиальной точки зрения. Дело в том, что до сих пор нет теории сверхпроводимости купратов и потому поиск новых материалов ведется главным образом методом проб и ошибок. Получение (хотя бы изредка) образцов с высокими T_c делает более реальными шансы на успех таких поисков, показывая, что оптимальные составы КСП, по-видимому, еще не получены.

Одна из причин неоптимальности имеющихся КСП проистекает из керамической технологии получения образцов, по которой получают только фазы, устойчивые при высоких температурах ~ 1000 °С. Но при таких температурах Cu^{3+} неустойчив и переходит в Cu^{2+} или даже Cu^{1+} . Поэтому, чтобы получить медь в состоянии промежуточной валентности с $\langle z \rangle_{\text{отт}} \approx 2.15 \div 2.4$, образцы отжигают затем длительное время в атмосфере кислорода при пониженных температурах. По такой технологии можно получить лишь те фазы, содержащие Cu^{3+} , которые имеют широкую область гомогенности по кислороду и устойчивы как при высоких, так и при низких температурах. Значительно больше возможностей представляют пленочные технологии. Но при этом важно лучше представлять себе, среди каких структур и составов можно ожидать максимальные T_c , а не просто воспроизводить составы, получаемые по керамической технологии.

В настоящей статье делается попытка проанализировать, что является неоптимальным в известных КСП, а затем на основе этого анализа сделать некоторые предположения относительно природы аномально высоких T_c .

2. У всех КСП главным структурным элементом являются слои CuO_2 с плоскочувствительной координацией ионов меди. При нейтральности слоев CuO_2 медь имела бы заряд $z=4+$, а не $\langle z \rangle_{\text{отт}} = 2.15 \div 2.4$, достигаемый

тем, что наряду со слоями CuO_2 в КСП имеются д'югиде слои с положительным зарядом: катионные (Ca^{2+} , Y^{3+} . . .) или окисные (LaO^{1+}). Эти же слои являются соединительными между слоями CuO_2 , делающими кристалл устойчивой фазой.

Представляется, что наиболее важными свойствами, определяющими высокие T_c КСП и отличающими их от других d -окислов, являются следующие.

1) Очень сильное перекрытие $d_{x^2-y^2}$ -электронов ионов меди с p -электронами ионов кислорода. Вследствие неплотной упаковки соседних слоев (например, LaO в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$) сжимающие силы Маделунга компенсируются главным образом в слоях CuO_2 , в результате чего расстояние $\text{Cu}-\text{O}$ в этих слоях оказывается существенно меньше, чем в d' -угиде окислах Cu^{2+} (1.91 Å в КСП и 1.96 Å в CuO — тенорите).

2) Следствием п. 1 является увеличение энергии трансляции t_{RR} и антиферромагнитного (АФ) взаимодействия $d_{x^2-y^2}$ -электронов между соседними узлами меди в слое CuO_2 . Нарушение трансляционной симметрии в слоях CuO_2 всегда сильно уменьшает T_c . Поэтому предпочтительнее такие структуры, где оптимальная концентрация носителей получается вообще без нарушения трансляционной симметрии, например в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

3) Вследствие п. 1 и 2 при высоких уровнях легирования электропроводность имеет металлический характер — электроны (дырки) не локализируются вблизи донорных (акцепторных) центров даже при низких температурах.

4) Электрические и магнитные связи вдоль слоев значительно сильнее, чем между слоями. Это тоже следствие сильного перекрытия электронных оболочек ионов меди и кислорода в слоях CuO_2 , а также наличия одного или нескольких соединительных слоев между слоями CuO_2 .

Когда все ионы меди в слоях CuO_2 имеют конфигурацию d^9 ($z=+2$), КСП являются АФ-изоляторами Мотта—Хаббарда. Максимальные T_c получаются при некоторых оптимальных концентрациях дырок в нижней хаббардовской зоне или электронов в верхней.

Из сказанного можно сделать вывод, что для увеличения T_c надо увеличивать: а) количество активных слоев CuO_2 за счет уменьшения балластных соединительных слоев; б) взаимодействие между ионами меди в соседних слоях CuO_2 , т. е. взаимодействие вдоль оси C ; в) перекрытие ионов меди и кислорода в слоях CuO_2 (возможно, используя давление).

3. Рассмотрим с этих позиций достоинства и недостатки основных известных структур КСП.

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Отношение количества активных слоев CuO_2 к количеству соединительных слоев LaO составляет 1 : 2. Магнитная связь между слоями CuO_2 уменьшается вследствие того, что АФ-взаимодействие между соседними слоями CuO_2 отлично от нуля лишь вследствие небольшого смещения подрешеток при фазовом переходе из тетрагональной фазы в орторомбическую. Легирующие примеси находятся в слоях, соседних с CuO_2 , и поэтому при легировании в какой-то мере нарушается трансляционная симметрия самих слоев CuO_2 .

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ имеет 6 слоев, содержащих катионы: блок из двух активных слоев ${}^{II}\text{CuO}_2$, разделенных слоем Y^{3+} ; два слоя BaO и слой ${}^I\text{CuO}_{1-\delta}$. Структура $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ имеет ряд преимуществ по сравнению с $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. При нестехиометрии по кислороду трансляционная симметрия нарушается не в соседнем с ${}^{II}\text{CuO}_2$ слое, а через слой. Магнитные ионы ${}^{II}\text{Cu}^{2+}$ расположены друг над другом, и поэтому АФ-взаимодействие между слоями ${}^{II}\text{CuO}_2$ сильнее, чем в La_2CuO_4 , и не связано со структурным фазовым переходом из тетрагональной фазы в орторомбическую. Поэтому и T_N выше. Слой ${}^I\text{CuO}_{1-\delta}$ непосредственно в образовании сверхпроводящего состояния, по-видимому, не участвует; поэтому примеси, вводимые в этот слой, слабо сказываются на T_c . Однако за счет этого рыхлого слоя очень сильно ускоряется диффузия кислорода при низкотемпе-

ратурном отжиге [3] и образцы получаются более однородными, с лучшими магнитными свойствами.

$\text{CuO}_2(\text{CaCuO}_2)_n(\text{BaO})_2(\text{TlO})_2$. В этих соединениях активные слои CuO_2 вместе с соединительными катионными слоями Ca^{2+} образуют блоки, отделенные друг от друга слоями BaO и TlO (обычно по 2 слоя). При максимальных T_c ($n \approx 2$) отношение количества слоев CuO_2 к количеству соединительных слоев равно 1 : 2, как в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Оптимальная концентрация дырок получается не за счет гетеровалентных примесей, нарушающих трансляционную симметрию, а за счет перехода электронов из слоев TlO в слои CuO_2 . При $n > 3$ начинается уменьшение T_c с увеличением n , по-видимому, вследствие неоптимальной концентрации и неэквивалентности слоев CuO_2 . Однако вряд ли слои TlO можно рассматривать только как донорные и соединительные. Дело в том, что Tl^{2+} в кристаллах и растворах склонен к диспропорционированию ($2\text{Tl}^{2+} \rightarrow \text{Tl}^{1+} + \text{Tl}^{3+}$). Пары, образующиеся при диспропорционировании (Tl^{1+}), вместе со свободными узлами (Tl^{3+}), как известно по другим соединениям ($\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ [4], $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ [5] . . .), могут стимулировать образование сверхпроводящего состояния. Аналогичную роль в КСП могут играть ионы Bi ($\text{Bi}^{3+} - \text{Bi}^{5+}$), Pb ($\text{Pb}^{2+} - \text{Pb}^{4+}$) и Ag ($\text{Ag}^{1+} - \text{Ag}^{3+}$).

4. Образцы с аномально высокими T_c ($T_c > 200$ К) всегда получают на основе структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [2]. Высокие T_c наблюдаются чаще после низкотемпературного отжига при повышенных давлениях кислорода. В [2] были получены образцы, выдержавшие довольно много циклов измерений даже с увеличением T_c при циклировании. Однако при нагревании аномально высокие T_c исчезают и остается $T_c \sim 90$ К. Диамагнетизм в образцах с СВТСП не превышает 1 % от идеального, максимально допустимые токи не превышают миллиампер. Все это указывает, что аномальная сверхпроводимость имеет поверхностный или филаментарный характер.

Чтобы объяснить эти данные, вернемся к $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и попробуем выяснить, имеются ли в этой структуре какие-то скрытые резервы для повышения T_c . Прежде всего видно, что слой ${}^1\text{CuO}_{1-\delta}$ сильно отличается от слоев ${}^2\text{CuO}_2$. Если бы слой ${}^1\text{CuO}_{1-\delta}$ превратился в активный слой CuO_2 , то отношение количества активных слоев к количеству соединительных увеличилось бы от 1 : 2 до 1 : 1. Кроме того, усилились бы электрические и магнитные связи по оси C , которые являются слабым местом для сверхпроводимости. При этом, однако, надо иметь в виду, что ионы Cu^{2+} имеют не сферическую, а вытянутую в одном направлении форму. В слоях ${}^1\text{CuO}_2$ большая ось ионов Cu^{2+} располагается перпендикулярно слою, а в слоях ${}^1\text{CuO}_{1-\delta}$ — в плоскости слоя. Чтобы дополнить слой ${}^1\text{CuO}_{1-\delta}$ до CuO_2 , надо, чтобы большая ось Cu^{2+} повернулась в вертикальное положение, а этому будут препятствовать ионы O^{2-} , расположенные в слоях BaO выше и ниже ${}^1\text{Cu}$. Осуществить такое преобразование в объеме, видимо, трудно. Однако вблизи поверхности достройка слоя ${}^1\text{CuO}_{1-\delta}$ до CuO_2 может происходить с меньшей затратой энергии. Можно предположить, что такая трансформация «пассивного» слоя ${}^1\text{CuO}_{1-\delta}$ в активный слой CuO_2 у поверхности и приводит к увеличению T_c приповерхностного слоя $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Однако более интересным представляется объяснение, связанное с образованием на поверхностной плоскости BaO кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ эпитаксиального слоя CuO [6]. В таком эпитаксиальном слое в отличие от внутренних слоев CuO_2 ионы меди могли бы занимать обе катионные позиции, т. е. по отношению к подложке образовался бы слой Cu_2O_2 . В объеме трансформация CuO_2 в Cu_2O_2 невыгодна, так как над дополнительным ионом меди сверху и снизу были бы катионы Ba^{2+} и Y^{3+} . Но на поверхности над промежуточным слоем ${}^1\text{CuO}_2$, находящимся на слое BaO , вполне возможно образование такого слоя. При этом на поверхности может даже образоваться несколько эпитаксиальных слоев CuO с искаженной решеткой NaCl (аналогично NiO , MnO) вместо обычной моноклинной решетки

тенорита (возможность такой альтернативной структуры для CuO обсуждается в [7]).

Такая пленка CuO (или Cu_2O_2 по отношению к подложке) обладала бы при оптимальной концентрации носителей тока рядом существенных преимуществ по сравнению с имеющимися купратными сверхпроводниками: а) концентрация работающих электронов в слое Cu_2O_2 вдвое больше, чем в слое CuO_2 ; б) увеличивается и количество активных сверхпроводящих слоев — нет балластных соединительных слоев; в) усиливается электрическая и магнитная связь между ионами меди внутри слоев CuO_2 и между этими слоями.

Что касается оптимальной концентрации носителей тока, то она может достигаться либо за счет отклонения от стехиометрии, либо введением гетеровалентных ионов.

Таким представляется возможное объяснение аномально высоких T_c , наблюдаемых иногда на поверхности $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Отсюда более понятны и другие свойства образцов с высокими T_c . Эпитаксиальная пленка Cu_2O_2 образуется не всегда, а только при особо благоприятных условиях. При перегреве или продолжительном хранении она может необратимо перекристаллизоваться в обычный CuO (тенорит) или другой оксид меди.

Справедлива ли предлагаемая гипотеза, ответ должен дать эксперимент. Однако сделанное выше замечание о полезности трансформации слоя ${}^1\text{CuO}_{1-x}$ в еще один активный сверхпроводящий слой, как нам кажется, имеет самостоятельное значение.

Список литературы

- [1] Josfarndt H. D., Galffy M., Freimuth A., Wohlleben D. // Sol. St. Comm. 1989. V. 69. N 9. P. 911—913.
- [2] Chen J. T., Gian L.-X., Wang L.-Q., Wehger L. E., Logothetis E. M. // Mod. Phys. Lett. B. 1990 (to be published).
- [3] Goodenough J. B. // Mat. Res. Bull. 1988. V. 23. N 3. P. 401—412; Krebs H. U., Wördenweber R. // J. Appl. Phys. 1988. V. 63. N 5. P. 1642—1645.
- [4] Черник И. А., Лыков С. Н. // Письма в ЖТФ. 1981. Т. 7. № 2. С. 34—96; ФТТ. 1981. Т. 23. № 5. С. 1400—1406.
- [5] Batlogg B., Cava R. J., Schneemeyer L. F., Espinosa G. P. // IBM, J. Develop. 1989. V. 33. N 3. P. 208—214.
- [6] Красилькова М. В., Мойжес Б. Я. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. С. 2221—2223.
- [7] Уэллс А. // Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1989. Т. 1. 408 с.

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

Поступило в Редакцию
23 марта 1990 г.