

УДК 537.362

ВТСП С ЭПИКАЛЬНЫМИ ГАЛОГЕНАМИ

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

Показано, что разные системы ВТСП – оксигалогенидные, "плоские" и объемные оксидные – можно описать с единых позиций. Все они содержат эпикальные связи с локализованными на них дырками. Объяснены наблюдающиеся в этих системах концентрационный фазовый переход, высокие T_c , аномалии свойств.

В настоящее время кристаллическая структура известных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) хорошо изучена [1]. Основные (купратные) ВТСП соединения – это слоистые системы, имеющие в своей структуре плоскости CuO_2 и кислородные октаэдры ($La_{2-x}Sr_xCuO_4$) или кислородные пирамиды ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$) около ионов Cu . 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 элементом, приводящим к высоким критическим температурам T_c [2].

В ВТСП соединениях, представителем которых является $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, кислородный октаэдр искажен, но тем не менее в структуре можно выделить ионы кислорода, играющие роль эпикальных [3]. Между октаэдрами или пирамидами могут располагаться дополнительные атомные слои (BiO , TlO в $BiSr_2CuO_5$ или $TlBa_2CuO_5$; цепочки CuO в $YBa_2Cu_3O_7$). Это – общепринятая картина основной структуры купратных ВТСП. Физическая картина роли элементов структуры купратных ВТСП кажется вполне приемлемой, не противоречащей основным экспериментальным фактам.

В последние годы обнаружены новые классы ВТСП, структура которых сильно отличается от структуры вышеуказанных купратных оксидов. Это, во-первых, ВТСП с

"плоской" структурой – $SrCuO_2$, $Sr_{1-x}Ca_xCuO_2$ и их аналоги, в которых стронций частично замещается барием, лантаном, неодимом или празеодимом [1]. В этих ВТСП кислородные ионы расположены только в плоскости CuO_2 . Во-вторых, оксигалогенидные ВТСП, в которых эпикальный кислород заменен на хлор или фтор. В настоящее время известно уже довольно много ВТСП соединений, в которых присутствуют атомы галогенов. Примеры таких соединений и достигнутые для них максимальные критические температуры T_c приведены в таблице.

Т а б л и ц а

Оксигалогенидные ВТСП соединения

Соединение	T_c , K	Ссылка	Примечания
$YBa_2Cu_3O_{7-x}F_y$	92	4	
$YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-y}F_z$	83	4	
$YSr_2Cu_3O_{7-x}F_y$	63	5	
$Sr_2CuO_2F_2$	47	6,7	
$Ca_{2-x}Na_xCaCu_2O_4Cl_2$	49	8	
$(Ca, Na)_2CuO_2Cl_2$	26	9, 10	
$(Ca, K)_2CuO_2Cl_2$	24	11	
$Sr_{2-x}A_xCuO_2F_{2+\delta}$ ($A = Ca, Ba$)	64	12	Максимальная T_c достигнута в $Sr_{1.4}Ba_{0.6}CuO_2F_{2+\delta}$
$(Sr, Ca)_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$	80	13	Максимальная T_c в $Sr_{2.3}Ca_{0.7}Cu_2O_{4+\delta}Cl_{1.3}$
$Sr_2CuO_{3-x}F_x$	70	14	
$La_{2-x}Sr_xCu(O, F)_{4+\delta}$	55	15, 16	Максимальная T_c в $La_{0.7}Sr_{1.3}Cu(O, F)_{4+\delta}$
$Nd_2CuO_{4-x}F_y$	27	17, 18	

Конечно, атомы галогенов, в принципе, могут внедряться в междоузлия исходного оксидного соединения. Такие нестехиометрические атомы галогенов будут служить дополнительным источником дырок (что может повышать T_c), но они не являются принципиальным структурным элементом. Ниже мы будем рассматривать лишь такие оксигалогениды, в которых атомы галогена замещают эпикальные ионы кислорода, т.е. играют принципиальную структурную роль, а не просто являются примесями, источниками свободных носителей заряда. В первом приближении мы не будем учитывать наличие определенного количества междузельных 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 $Sr_2CuO_2F_{2+\delta}$ эпикальные ионы кислорода полностью замещены ионами фтора, а ионы кислорода вынуждены занимать состояния в плоскостях CuO_2 , в которых в исходном соединении Sr_2CuO_3 половина кислородных состояний вакантна [6, 12]. Аналогичная ситуация наблюдается в соединении $(Ca, Na)_2CuO_2Cl_2$ [9, 10], где также все позиции эпикального кислорода замещены хлором. В этих работах авторы специально отмечают отсутствие атомов хлора в междоузлиях. В соединении $YBa_2Cu_3O_{7-x}F_y$ наблюдается уменьшение содержания кислорода и понижение валентности ионов меди при легировании фтором [4]. Хорошей иллюстрацией к тому, как происходит замена кислорода на галоген, служит соединение $(Sr, Ca)_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$, в котором хлор также замещает эпикальный кислород [13]. Это соединение изоструктурно соединению $(La, Sr)_2CaCu_2O_6$. Беря вместо трехвалентного La двухвалентный элемент (Sr, Ca) , удастся заместить O^{-2} на F^{-1} , сохраняя кристаллическую структуру. Отметим также, что из-за большого размера иона Cl^{-1} (1,81 Å) по сравнению с ионом O^{-2} (1,40 Å), он неохотно внедряется в междоузлия 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 .

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 T_c и структуры, или существует некая общность у всех этих классов? В настоящей работе будет показано, что имеется фундаментальная общность всех этих классов ВТСП, которая позволяет рассматривать сверхпроводимость этих соединений с единой позиции.

Во всех оксидных и оксигалогенидных ВТСП имеется принципиальный структурный элемент – "эпикальная пара" (рис. 1а), состоящая из двух ионов кислорода, фтора или хлора (X_1, X_2) с разной валентностью. Между этими эпикальными ионами расположены ионы Cu или Bi (один или несколько). Ковалентная связь центрального иона M (одного из них в случае нескольких таких ионов) с эпикальным ионом X_1 пониженной валентности в эпикальной паре эквивалентна существованию тяжелой дырки, локализованной на связи $M - X$. Эта "дырочная" связь $M - X_1$ показана на рис. 1а пунктирной линией с локализованной на ней тяжелой дыркой. В перпендикулярной плоскости, проходящей

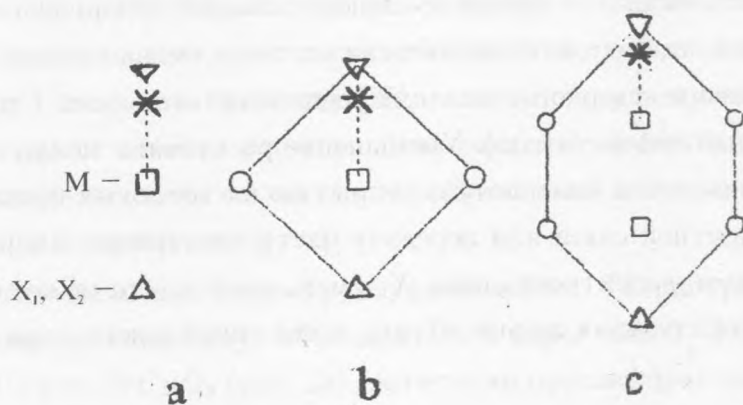


Рис. 1. (а) Эпикальная пара: M – ион Cu или Bi , X_1, X_2 – эпикальные ионы кислорода, фтора или хлора с разной валентностью, * – тяжелая локализованная дырка; (б) проекция структурной единицы для случая октаэдра или ромба; (в) проекция структурной единицы для случая полиэдра: \square – ион M , Δ – ионы эпикальной пары, o – ионы кислорода, * – локализованная дырка.

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 ($YBa_2Cu_3O_7$, рис. 1с) в трехмерном (3D) случае и ромб ($SrCuO_2$, рис. 1б) в двумерном (2D) случае. Октаэдр может быть искажен, как в $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$. Как показано на рис. 1, каждая структурная единица содержит лишь одну дырочную связь. Отметим, что состояние иона M , связанного с эпикальным ионом X_1 , несколько отличается от состояний других ионов M (если их несколько) в структурной единице. В принципе, эпикальными ионами могли бы быть и другие элементы (халькогены, азот, водород), хотя такие ВТСП пока, по-видимому, не известны.

Возникновение таких "эпикальных пар" и "дырочных" связей в оксидных и оксигалогенидных соединениях связано с энергетическим вырождением d - или s -уровня иона M и p -уровня иона X (например, в купратах d -уровней Cu и p -уровней O). Такое резонансное совпадение уровней энергетически невыгодно, поэтому вырождение снимается классическим образом 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). В оксидах это может быть изменение расстояния между ионом Cu (или Bi) и одним из

ионов кислорода, в оксигалогенидах – одним из ионов галогена. 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, нецентральный дефект и т.д.). Уменьшение расстояния между ионом M и эпикальным ионом X приводит к большему перекрытию их волновых функций, что означает увеличение ковалентной связи или передачу части электронного заряда иона X_1 иону M . Другими словами, валентность иона X_1 уменьшается, что может быть модельно представлено как локализация дырки вблизи этого эпикального иона на связи $M - X_1$.

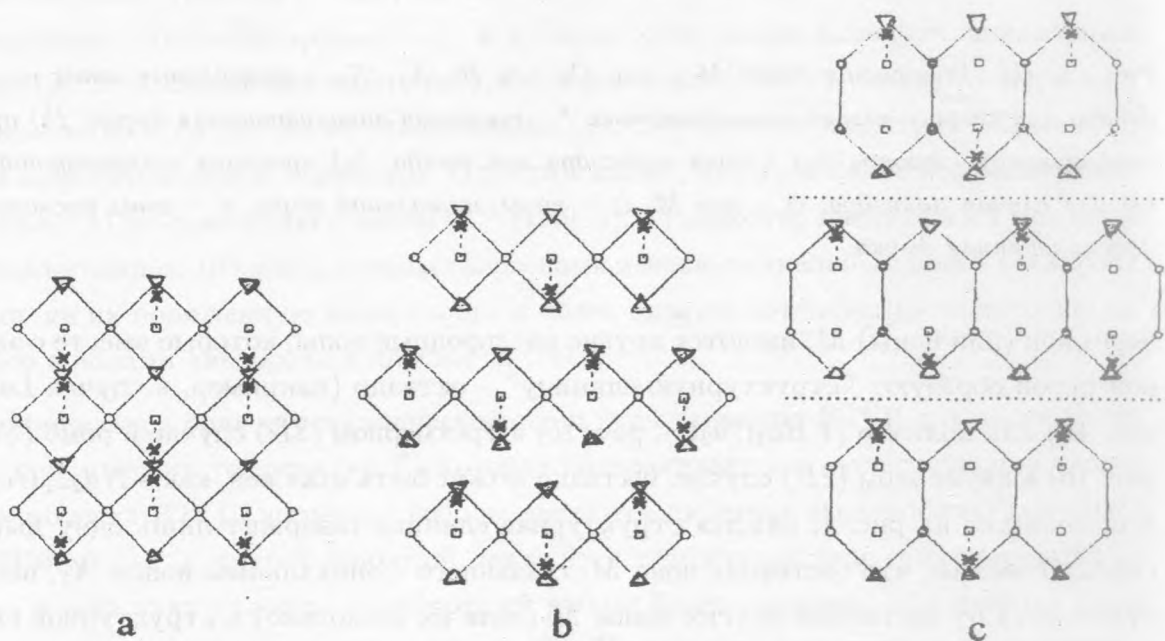


Рис. 2. Примеры упорядочения дырочных связей в кристаллах. (а) $VKBiO$ (3D) или $SrCuO_2$ (2D), (б) $Sr_2CuO_2F_2$, (с) $Ca_{2-x}Na_xCaCu_2O_4Cl_2$. Обозначения те же, что и на рис. 1. Для простоты остальные ионы решетки не показаны.

Образующиеся в кристалле дырочные связи структурных единиц будут упорядочиваться. Примеры такого упорядочения приведены 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 с результирующей диэлектризацией электронного спектра. Упорядочение возникает

из-за уменьшения потенциальной электростатической энергии (кристаллизация Вигнера) [19]. Известно, что даже квазисвободные тяжелые дырки образуют упорядоченную структуру – дырочную решетку [20], если амплитуда нулевых колебаний этих дырок заметно меньше периода решетки. Дополнительный выигрыш в кинетической энергии при упорядочении получается за счет образования энергетической щели $E_g \sim 1 - 2$ 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. Расстояние между тяжелыми дырками такой пары меньше расстояний до других дырок. Именно такой тип упорядочения приводит к удвоению периода решетки, появлению энергетической щели E_g и максимальному выигрышу в 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 короткодействующих локальных бозонов [3, 21], которая объясняла аномальные свойства и высокие критические температуры таких соединений. Эта модель без существенных изменений может быть перенесена на оксигалогенидные ВТСП.

Наличие дырки на связи галогена X с ионом M понижает эффективный заряд иона X . В этом случае формула основного состояния, например, для ВТСП соединения $Sr_2CuO_2F_2$ может быть 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 $\delta\mu_B$, где μ_B – магнетон Бора. В системе также должна возникать волна спиновой плотности.

Упорядочение тяжелых дырок помимо изменения симметрии кристаллической структуры приводит к перестройке как фононного, так и электронного спектра оксигалогенидных соединений. Эти изменения для оксидных ВТСП рассмотрены нами ранее [3, 21].

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 изучения ЭПР. Некоторые отличия свойств оксигалогенидов от оксидных ВТСП обусловлены особенностями

локальной поляризуемости и деформации решетки, связанными с различием параметров ионов кислорода и галогенов. Однако отмеченная выше структурная общность этих двух классов ВТСП должна приводить к локальной неустойчивости решетки, появлению энергетической щели W , описывающей перескоки тяжелых дырок между соседними эпикальными связями, аномалиям упругих свойств и коэффициента теплового расширения оксигалогенидных ВТСП в полном соответствии с тем, как это происходит в оксидных ВТСП [3, 21]. Так же как и в оксидных ВТСП, в оксигалогенидах должен наблюдаться концентрированный фазовый переход диэлектрик-металл [3, 21].

Отмеченная выше локальная неустойчивость решетки оксигалогенидов играет фундаментальную роль в возникновении высокотемпературной сверхпроводимости в оксигалогенидных соединениях. Появление в системе локальных короткодействующих бозонов – возбуждений через щель W с энергией порядка высокочастотных фононов на границе зоны Бриллюэна – и взаимодействие их со свободными носителями, приводит к спариванию последних. Таким парам соответствует малая длина когерентности из-за локальности бозонов. Критическая температура определяется выражением $T_c \sim W \exp(-1/\lambda)$. Константа электрон-бозонного взаимодействия $\lambda \sim 1$, т.к. это взаимодействие в силу локальности не может быть слабым. Для $W = 0,05 - 0,1$ эВ величина $T_c \simeq 50 - 100$ К, что и наблюдается во всех оксигалогенидных ВТСП [4 - 18]. 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].

Малая длина когерентности 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 [22, 23]. К сожалению, нам не известны пока измерения зависимости $H_{c2}(T)$ в оксигалогенидных ВТСП.

Сходство структуры, электронных спектров и других параметров оксигалогенидных ВТСП с оксидными должно проявляться и в наличии других аномальных зависимостей, наблюдаемых для последних [24]. Наконец, наличие ВСП в оксигалогенидах не исключает и участия магнитного механизма ВТСП.

Таким образом, разные с первого взгляда системы ВТСП – оксигалогенидные, "плоские" и объемные оксидные – можно описать с единых структурных и физических позиций. Все они содержат эпикальные связи с локализованными на них тяжелыми дырками; упорядочение этих связей (появление волн зарядовой плотности) 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 эпитаксиальными связями создают локальное бозонное поле, которое спаривает свободные носители и приводит к сверхпроводящему состоянию с высокими T_c . Этот механизм эквивалентен спариванию свободных носителей через биполярны, поскольку тяжелые дырки являются аналогом поляронов, а пары тяжелых дырок, получающиеся при упорядочении, являются биполяронами [24].

Работа поддержана научным советом по программе ВТСП и РФФИ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Park C., Snyder R. L. J. Am. Ceram. Soc., **78**, N 12, 3171 (1995).
- [2] Sherman A., Schreiber M. Phys. Rev., **B52**, 10621 (1995).
- [3] Аншуква Н. В., Головашкин А. И., Иванова Л. И. и др. ЖЭТФ, **108**, 2132 (1995).
- [4] Sugise R., Ihara H., Yokoyama Y. et al. Japan. J. Appl. Phys., **27**, N 7, L1254 (1988).
- [5] Sheen S.-R., Chen D.-H., Chang C.-T. et al. Japan. J. Appl. Phys., **34**, N 9A, 4749 (1995).
- [6] Al-Mamouri M., Edwards P. P., Greaves C., Slaski M. Nature, **369**, 382 (1994).
- [7] Morosin B., Venturini E. L., Schirber J. E. et al. Physica C, **241**, N 1/2, 181 (1995).
- [8] Zenitani Y., Inari K., Sahoda S. et al. Physica C, **248**, 167 (1995).
- [9] Argyriou D. N., Jorgensen J. D., Hitterman R. L. et al. Structure and Superconductivity without Apical Oxygens in $(Ca, Na)_2CuOCl_2$. Preprint ANL (USA), 1994; Phys. Rev., **B51**, 8434 (1995).
- [10] Hiroi Z., Kobayashi N., Takano M. Nature, **371**, 139 (1994).
- [11] Tatsuiki T., Adachi S., Itoh M. et al. Physica C, **255**, 61 (1995).
- [12] Slater P. R., Edwards P. P., Greaves C. et al. Physica C, **241**, N 1/2, 151 (1995).
- [13] Jin C.-Q., Wu X.-J., Laffer P. et al. Nature, **375**, 301 (1995).

- [14] Asaf U., Felner I., Hechel D. Superconductivity at 70k in the $Sr-Cu-O-F$ system. Preprint Rocah Inst. of Physics, Hebrew University of Jerusalem (Israel), 1994.
- [15] Chen X., Liang J., Tang W. et al. Phys. Rev., **B 52**, 16233 (1995).
- [16] Tissue B. M., Crillo K. M., Wright J. C. Solid State Commun., **65**, 51 (1988).
- [17] James A. C. W., Zahurak S. M., Murphy D. W. Nature, **388**, 240 (1989).
- [18] Kim J. H., Lee C. E. Phys. Rev., **B 53**, 2265 (1996).
- [19] Rusakov A. P. Phys. Stat. Sol. (b), **72**, 503 (1975).
- [20] Halperin B. I., Rice T. M. Rev. Mod. Phys., **40**, 755 (1968).
- [21] Аншукова Н. В., Головашкин А. И., Иванова Л. И. и др. ФТТ. **38**, N 8 (1996).
- [22] Alexandrov A. S., Ranninger J. Solid State Commun., **81**, 403 (1992).
- [23] Cooper J. R., Loram J. W., Wade J. M. Phys. Rev., **B 51**, 6179 (1995).
- [24] Аншукова Н. В., Головашкин А. И., Иванова Л. И. и др. Препринт ФИАН N 10, М., 1996.

Поступила в редакцию 15 октября 1996 г.