

УДК 538.9; 538.94

## ФТОРИРОВАНИЕ КАК ВОЗМОЖНЫЙ МЕТОД УВЕЛИЧЕНИЯ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ КУПРАТНЫХ ВТСП

А. Н. ЛЫКОВ

*В данной статье предложен метод поиска и синтеза новых ВТСП с более высокими критическими температурами ( $T_c$ ). Было высказано предположение, что для увеличения  $T_c$  в купратных сверхпроводниках необходимо не только увеличить количество  $\text{CuO}_2$  плоскостей в сверхпроводящих слоях, но и добавить в  $\text{Ca}$  или  $\text{Y}$  плоскости анионы фтора. Предложены возможные кристаллические структуры и химические формулы соединений с более высокой критической температурой.*

**Ключевые слова:** высокотемпературная сверхпроводимость, электрон-фононное взаимодействие, граничные условия, теория Гинзбурга–Ландау, ионы кислорода и фтора, модель “желе”.

*Введение.* Открытие Беднорцем и Мюллером высокотемпературной сверхпроводимости в купратных соединениях [1] стимулировало появление множества теоретических и экспериментальных работ, посвященных изучению свойств этих сверхпроводников, и привело к большому прогрессу в направлении использования сверхпроводящих устройств на практике. Отметим, что интерес к купратным ВТСП не уменьшился даже после открытия сверхпроводимости в гидриде серы с  $T_c = 200$  К и в гидридах других металлов [2, 3]. В  $\text{LaH}_{10}$  обнаружена сверхпроводимость с  $T_c = 250$  К и даже выше [4]. Это связано с тем, что все эти гидриды достигают своих максимальных  $T_c$  при очень высоких давлениях свыше 150 ГПа, что является препятствием для их применения. Существование высокотемпературной сверхпроводимости в материалах с большим содержанием водорода было предсказано теоретически на основе фононного механизма [5], что увеличивает интерес к этому механизму сверхпроводимости. Сверхпроводники других семейств, например, железосодержащие, обнаруживают сверхпроводимость при существенно более низких температурах [6].

Для оценки критической температуры в рамках фононного механизма сверхпроводимости часто используется формула, полученная в работе Макмиллана [7]:

$$T_c = \frac{\Theta_D}{1.45} \exp \left[ -\frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu(1 + 0.62\lambda)} \right]. \quad (1)$$

Здесь  $\lambda$  – усредненный по поверхности Ферми параметр электрон-фононного взаимодействия,  $\mu$  – параметр, определяющий величину кулоновского взаимодействия между электронами ( $\mu \sim 0.1$ ). Подробную информацию об этом механизме сверхпроводимости можно найти в работе Элиашберга [8] и в монографии [9]. Как видно из формулы (1), критическая температура увеличивается с увеличением электрон-фононного взаимодействия.

Можно выделить две главные проблемы в области исследования купратных ВТСП. Первое – это выяснение механизма сверхпроводимости в них. Второе – создание новых сверхпроводников с более высокой  $T_c$ . Купратные ВТСП обладают рядом особенностей. Отметим некоторые из них. В нормальном несверхпроводящем состоянии купратные сверхпроводники обычно проявляют дырочный механизм проводимости [10, 11]. Эти сверхпроводники имеют блоки  $\text{CuO}_2$  плоскостей, которые находятся на небольшом расстоянии друг от друга в элементарной ячейке и отличаются только их числом ( $n$ ). Хорошо известно, что блоки плоскостей  $\text{CuO}_2$  образуют сверхпроводящие слои. Пока число плоскостей  $\text{CuO}_2$  в комплексах меньше 4 ( $n < 4$ ), при увеличении числа плоскостей наблюдается повышение критической температуры, и для  $n = 3$  достигается максимум  $T_c$ . При дальнейшем увеличении  $n$  наблюдается уже уменьшение  $T_c$ . Подобный колоколообразный характер зависимости  $T_c(n)$  наблюдается в  $\text{Bi-Hg}$ - и  $\text{Tl}$ -купратных сверхпроводниках [12, 13]. Это свойство семейств купратных ВТСП важно для понимания механизма сверхпроводимости в них и для синтеза новых соединений с более высокой  $T_c$  [10, 11].

*Роль граничных явлений в купратных ВТСП.* Несмотря на то, что не существует общепринятой микроскопической теории ВТСП, применение макроскопической теории Гинзбурга–Ландау (ГЛ) [14] к этим сверхпроводникам никем не оспаривается. Одномерное уравнение ГЛ для параметра порядка использовалось в работе [15] для описания свойств сверхпроводящих  $\text{CuO}_2$  слоев в ВТСП, при этом слабое джозефсоновское взаимодействие между ними не учитывалось. Это основывается на том, что в купратных ВТСП сверхпроводимость сохраняется в ультратонких пленках (толщиной в половину элементарной ячейки) и, например,  $T_c$  таких ультратонких пленок  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  равна критической температуре этого сверхпроводника [16]. Одной из особенностей ВТСП

является подавление параметра порядка на границах этих сверхпроводников. На это уже было указано в нобелевской лекции Беднорца и Мюллера [17]. Ранее Симонин [18] показал, что данное явление приводит к понижению параметра порядка и снижению критической температуры тонких сверхпроводящих пластин. Критическая температура пластины уменьшается с уменьшением толщины  $d$ , и при некоторой температуре  $T$  сверхпроводимость в пластине исчезает, как только  $d = d_c(T)$ . Уравнение ГЛ приводит в этом случае к выражению, определяющему эту толщину пленки:

$$d_c(T) = 2\xi(T)\tan^{-1}[\xi(T)/\Lambda], \quad (2)$$

где  $\Lambda$  – длина экстраполяции [15], а  $\xi(T)$  – зависящая от температуры длина когерентности ГЛ. Очевидно, что эта формула в неявной форме определяет зависимость  $T_c(d)$ . Такой подход был применен к тонким пленкам из металлических сверхпроводников, где оно успешно объяснило снижение критической температуры, наблюдаемое в тонких пленках Nb, Pb и Bi. Более того, этот метод был применен также в случае комплексов  $\text{CuO}_2$  плоскостей, которые являются основными структурными элементами, ответственными за сверхпроводимость в купратных соединениях с высоким  $T_c$  [15]. Сверхпроводящий параметр порядка значительно подавлен несверхпроводящими слоями, которые разделяют плоскости  $\text{CuO}_2$ . Как и в случае сверхпроводящих металлических пленок, такое граничное воздействие должно приводить к снижению критической температуры этих сверхпроводников. В работе [15] был сделан вывод о том, что количество плоскостей  $\text{CuO}_2$ , которые находятся на небольшом расстоянии друг от друга в единичной ячейке, должно быть увеличено для увеличения  $T_c$  купратных сверхпроводников.

К сожалению, это противоречит экспериментальной ситуации, в которой максимум в  $T_c$  достигается для  $n = 3$ , и в дальнейшем наблюдается снижение критической температуры с увеличением числа плоскостей  $\text{CuO}_2$  в сверхпроводящих комплексах. Для объяснения этого противоречия в работе [19] были более подробно рассмотрены процессы на границах, разделяющих сверхпроводящие и несверхпроводящие слои (SN) в купратных сверхпроводниках. Кристаллическая структура этих сверхпроводников содержит большое количество ионов кислорода, атомная масса которых существенно меньше атомной массы обычных металлических сверхпроводников. Существование большого количества ионов кислорода в кристаллической структуре купратных ВТСП важно для фононного механизма притяжения дырок в них.

Некоторые особенности процессов в купратных сверхпроводниках можно проанализировать с помощью диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon$ ), являющейся функцией частоты

ты ( $\omega$ ). Введение диэлектрической проницаемости определяет энергию взаимодействия ( $U$ ) между двумя зарядами, к примеру, между двумя электронами, находящимися на расстоянии  $r$  друг от друга в виде:

$$U = e^2/\varepsilon(\omega)r. \quad (3)$$

При  $\varepsilon < 0$  энергия  $U < 0$ , то есть возникает притяжение между зарядами одинаковой полярности. В рамках плазменной модели “желе” [9, 20] рассматриваются две взаимодействующие системы зарядов: электронная и ионная плазмы. Причем, ионы рассматриваются как жидкость, то есть не учитывается кристаллическая структура вещества. Собственными модами колебаний такой системы являются плазменные колебания. В рамках данной модели притяжение между электронами возникает из-за отрицательной диэлектрической проницаемости. В купратных ВТСП обычно наблюдается дырочная проводимость, поэтому в рамках модели “желе” надо рассматривать две взаимодействующие системы зарядов: дырок и ионов, прежде всего, это – отрицательно заряженные ионы кислорода. При этом для качественного понимания происходящих процессов плазменные колебания положительно заряженных металлических ионов не учитываются. В случае сверхпроводников  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  в элементарной ячейке возможно разное количество ионов кислорода в соседних элементарных ячейках. Возможно либо 1, либо 2 иона в случае  $0.5 < \delta < 1$  в кислородных цепочках. На рис. 1 они отмечены буквами  $O$  и  $O'$ . Кроме того, как было показано в работе [21], амплитуда колебаний ионов кислорода в несколько раз превышает амплитуды колебаний других ионов. Эти свойства ионов кислорода в купратных ВТСП являются дополнительным аргументом в пользу применимости модели “желе” для анализа процессов в ВТСП. Из-за эффекта экранирования диэлектрическая проницаемость может принимать отрицательные значения в частотном интервале  $0 < \omega < \omega_i$ . Здесь  $\omega_i$  – плазменная частота ионов, которая определяет среднюю частоту колебаний ионов, являющейся аналогом дебаевской частоты:

$$\omega_i = \left( \frac{4\pi n_i e_i^2}{M} \right)^{0.5}, \quad (4)$$

где  $n_i$  и  $e_i$  – концентрация и заряд ионов с массой  $M$ . Как показано в монографии [9], энергия взаимодействия между электронами в модели “желе” определяется следующим соотношением:

$$U_0(\gamma) = \alpha \int_{\frac{\omega}{v_F}}^{2q_F} \frac{dq}{\varepsilon(\omega, q)} = \frac{\beta}{2(1 - \gamma^{-2})} \times \ln \left| 1 + \frac{1}{\beta}(1 - \gamma^{-2}) \right|, \quad (5)$$

где  $\beta = \frac{e^2 m}{(3\pi^2 n_c)^{1/3} \pi \hbar^2}$ ,  $e$  – заряд электрона,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $m$  – масса электрона (дырки),  $n_c$  – концентрация электронов (дырок) и  $\gamma = \omega/\omega_i$ ,  $q$  – волновое число.

Очевидно,  $\omega_i$  кислородной плазмы существенно выше, чем плазменная частота ионов простых металлических сверхпроводников типа Nb, Pb и Sn. Большая частота  $\omega_i$  согласно формуле (1) должна приводить к более высоким  $T_c$ . Как следует из этой формулы, критическая температура сверхпроводников увеличивается также и с увеличением параметра электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$ . Анализ взаимодействия дырок, проделанный в работе [19], показывает, что в купратных ВТСП это взаимодействие может быть более сильным, чем в обычных металлических сверхпроводниках.

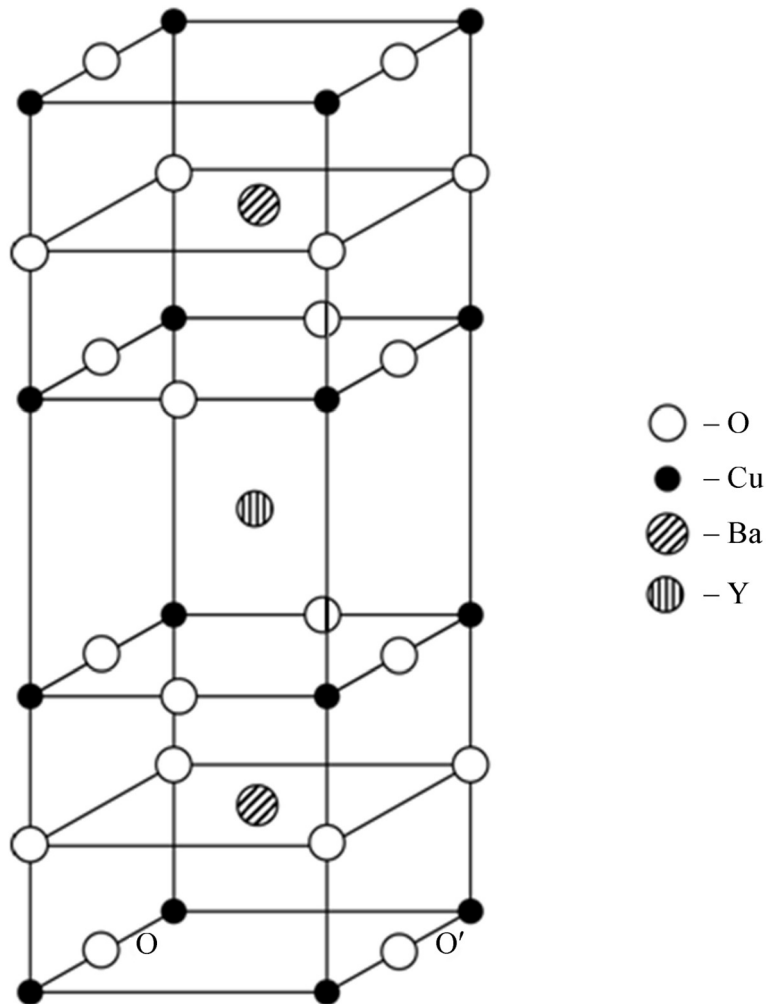
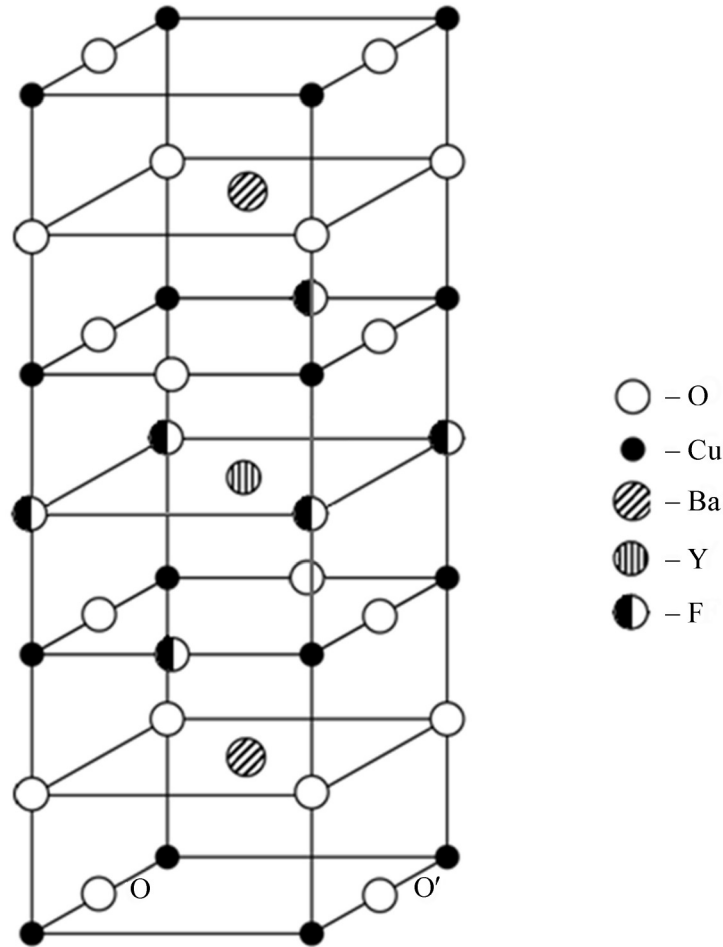


Рис. 1: Элементарная ячейка  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ . Для  $\delta = 1$  оба положения O и O' заняты ионами кислорода. Для  $\delta = 0.5$  занято либо O, либо O'.

Рис. 2: Возможная элементарная ячейка  $YBa_2Cu_3O_{5+\tau}F_2$ .

*Фторирование купратных ВТСП.* Как видно на рис. 1, в случае сверхпроводника  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$   $CuO_2$  плоскости граничат с внешней стороны с плоскостями  $BaO$ , обогащенными кислородом, а с внутренней стороны они граничат с плоскостями, образованными катионами иттрия. Подобная ситуация наблюдается и в гомологических рядах  $Bi$ -,  $Hg$ - и  $Tl$ -купратных сверхпроводников. В отличие от крайних  $CuO_2$  плоскостей, которые также граничат с внешней стороны с плоскостями  $BaO$ , центральные  $CuO_2$  слои в них при  $n \geq 3$  граничат с плоскостями, образованными катионами кальция. В обоих случаях эти катионные плоскости стремятся локализовать движение дырок в соответствующих  $CuO_2$  плоскостях. Малая концентрация ионов кислорода в  $Sr$  и  $Y$  плоскостях приводит к меньшему влиянию кислородной плазмы на диэлектрическую проницаемость в них. Это приводит к тому, что диэлектрические проницаемости в  $Sr$ ,  $Y$  плоскостях являются положительными величинами. В силу соотношения (3)

взаимодействие дырок между собой в этих плоскостях дает положительный добавок в полную энергию взаимодействия дырок. Качественные рассуждения о структуре зарядовой плотности в купратных ВТСП основаны на проведенных ранее зонных расчетах [22]. Таким образом, из-за отсутствия анионов кислорода в иттриевых или кальциевых плоскостях электрон-фононное взаимодействие в центральных  $\text{CuO}_2$  плоскостях менее эффективно, чем в двух крайних, граничащих с плоскостями  $\text{BaO}$ , которые содержат ионы кислорода. В работе [19] сделан вывод, что с увеличением количества  $\text{CuO}_2$  плоскостей, то есть с увеличением  $n$  при  $n > 3$ , уменьшается усредненное электрон-фононное взаимодействие, что должно приводить к уменьшению  $T_c$  в гомологических рядах купратных ВТСП. Таким образом, для увеличения  $T_c$  таких сверхпроводников необходимо не только увеличить количество  $\text{CuO}_2$  плоскостей, но надо добавить в  $\text{Ca}$  или  $\text{Y}$  плоскости ионы кислорода или другие анионы с небольшой массой.

При этом необходимо соблюдать зарядовый баланс в элементарных ячейках соединений. К примеру, сверхпроводник  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  содержит как положительные ионы  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  (наиболее стабильные из ионов меди), так и отрицательные ионы  $\text{O}^{2-}$ . Отметим, что в случае  $\delta = 0.5$  сверхпроводник не должен содержать дырки в силу простого соотношения для элементарной ячейки:  $1 \cdot 3 + 2 \cdot 2 + 3 \cdot 2 - 6.5 \cdot 2 = 0$ . Обычно сверхпроводимость наблюдается при  $\delta > 0.5$ , то есть в случае избытка отрицательно заряженных ионов кислорода, что и приводит к дырочной проводимости в этом материале. Простое добавление ионов в иттриевые плоскости затруднено, так как это приводит к нарушению электронейтральности этого сверхпроводника. Замена ионов кислорода на ионы фтора, как показано на рис. 2, позволяет решить проблему создания анионной плазмы в иттриевых плоскостях. К примеру, в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+\delta}\text{F}_2$ , кристаллическая структура которого показана на рис. 2, анион кислорода  $\text{O}^{2-}$  заменен на два аниона  $\text{F}^-$ . При этом в иттриевых плоскостях появляется плазма, образованная анионами фтора. Эта плазма так же как кислородная может привести к возникновению отрицательной диэлектрической проницаемости и в иттриевых плоскостях, увеличивая, таким образом, энергию взаимодействия дырок между собой. Это, в свою очередь, должно способствовать увеличению критической температуры. Стоит отметить, что ранее была обнаружена рекордно большая  $T_c = 150$  К в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4+\delta}\text{F}_2$  [23]. К сожалению, данный результат не был подтвержден дальнейшими исследованиями. В соответствии с изложенным выше подходом необходимо не просто заменить ионы  $\text{O}^{2-}$  на ионы  $\text{F}^-$ , но и увеличить их число для соблюдения зарядового баланса и для создания в  $\text{Y}$  плоскости анионной плазмы. Возможно, использование фторида иттрия  $\text{YF}_3$  вместо оксида

иттрия  $Y_2O_3$  при синтезе данного соединения поможет решить данную проблему. В соответствии с формулой (4) плазменная частота плазмы, образованной ионами фтора, существенно ниже, чем  $\omega_i$  кислородной плазмы. Это вызвано двумя причинами. Первое, заряд анионов фтора в два раза меньше заряда анионов кислорода. Кроме того, масса ионов фтора больше массы ионов кислорода. Малая плазменная частота ионов  $F^-$  приводит к уменьшению энергии взаимодействия между дырками и как результат к уменьшению  $T_c$  в соответствии с формулой (1). Таким образом, при внедрении ионов фтора в  $Y$  плоскости надо стремиться к тому, чтобы электронная структура соседних  $CuO_2$  плоскостей изменилась в возможно меньшей степени. На наш взгляд соединение  $YBa_2Cu_3O_{5+\tau}F_2$  с кристаллической структурой, показанной на рис. 2, если его можно синтезировать, удовлетворяет данному требованию в наибольшей степени. Очевидно, что  $\tau$  в этом соединении может отличаться от оптимального значения  $\delta$  в  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ .

Отметим, что даже небольшое увеличение критической температуры соединения  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  важно с прикладной точки зрения, так как в настоящее время именно на основе этого высокотемпературного сверхпроводника создают ВТСП провода и ленты 2-го поколения, которые могут использовать в качестве хладагента жидкий азот. С увеличением  $T_c$  должна увеличиваться плотность сверхпроводящего критического тока ( $J_c$ ) и критического магнитного поля ( $H_{c2}$ ) при температуре кипения жидкого азота ( $T_a$ ) –  $J_c$  и  $H_{c2}$  приблизительно пропорциональны разности  $(T_c - T_a)$ , что будет способствовать созданию таких объектов, пригодных для широкого использования в практике. Очевидно, данный подход – замена иона кислорода  $O^{2-}$  на два иона  $F^-$  – можно применить и в случае  $Bi$ -,  $Hg$ - и  $Tl$ -купратных сверхпроводников для внедрения анионов фторов в  $Ca$  плоскости. Для этой цели при синтезе таких новых соединений можно использовать фторид кальция  $CaF_2$ . При этом можно ожидать увеличения критической температуры и этих сверхпроводников. Вместе с тем предполагаемый подход не гарантирует успех в этом направлении. К примеру, замещение ионов кислорода ионами фтора в  $CuO_2$  плоскостях может существенно ослабить взаимодействие дырок между собой, что приведет даже к уменьшению  $T_c$ . Вместе с тем, результаты работы [23] показывают, что в случае успеха добавление ионов фтора в  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  может привести к существенному увеличению  $T_c$  и, как следствие, к прогрессу в создании ВТСП проводов и лент, пригодных для работы при температуре кипения жидкого азота.

*Заключение.* Таким образом, в данной статье предложен метод поиска и синтеза новых купратных ВТСП с более высокими критическими температурами, было высказано предположение, что для увеличения  $T_c$  в таких сверхпроводниках необходимо добавить



в Ca или Y плоскости анионы фтора. При этом меньший заряд ионов  $F^-$  позволяет увеличить число анионов в элементарных ячейках купратных ВТСП. Предложены кристаллические структуры и химические формулы соединений с более высокой критической температурой. Наибольший интерес в этом направлении представляет синтез соединения  $YBa_2Cu_3O_{5+\delta}F_2$ , кристаллическая структура которого показана на рис. 2.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] J. G. Bednorz, K. A. Müller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- [2] A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, et al., Nature **525**, 73 (2015). DOI: <https://doi.org/10.1038/nature14964>.
- [3] М. И. Еремец, А. П. Дроздов, УФН **186**, 1257 (2016). DOI: 10.3367/UFNr.2016.09.037921.
- [4] A. P. Drozdov, P. P. Kong, V. S. Minkov, et al., Nature **569**, 528 (2019). DOI: <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1201-8>.
- [5] N. W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. **92**, 187002 (2004). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.187002>.
- [6] К. С. Перваков, Л. Ф. Куликова, А. Ю. Цветков, В. А. Власенко, Краткие сообщения по физике ФИАН **49**(8), 13 (2022). <https://elibrary.ru/contents.asp?id=49030948>.
- [7] M. L. McMillan, Phys. Rev. **167**, 331 (1968).
- [8] Г. М. Элиашберг, ЖЭТФ **38**, 366 (1968).
- [9] В. Л. Гинзбург, Д. А. Киржниц, *Проблема высокотемпературной сверхпроводимости* (М., Наука, 1977), 400 с.
- [10] E. Dagotto, Rev. Mod. Phys. **66**, 763 (1994).
- [11] P. L. Lee, N. Nagaosa, X. G. Wen, Rev. Mod. Phys. **78**, 17 (2006).
- [12] B. A. Scott, E. Y. Suard, C. C. Tsuei, et al., Physica C **230**, 239 (1994).
- [13] K. Tanabe, S. Adachi, Y. Moriwaki, et al., in Proc. of Int. Workshop on Superconductivity, Hawaii, USA (1997), pp. 11-14.
- [14] В. Л. Гинзбург, Л. Д. Ландау, ЖЭТФ **20**, 1064 (1950).
- [15] A. N. Lykov, Physics Letters A **372**, 4747 (2008); Int. J. Mod. Phys. B **23**, 4269 (2009).
- [16] L. Bozovich, G. Logvenov, M. A. J. Verhoeven, et al., Nature **422**, 873 (2003). DOI: <https://doi.org/10.1038/nature01544>.
- [17] J. G. Bednorz, K. A. Müller, Nobel Lecture. Stockholm, December 8 (1987).
- [18] J. Simonin, Phys. Rev. B **33**, 7830 (1986).
- [19] А. Н. Лыков, ФТТ **64**, 1631 (2022). DOI: 10.21883/ФТТ.2022.11.53313.276.
- [20] П. де Жен, *Сверхпроводимость металлов и сплав* (М., Мир, 1968), 280 с.
- [21] J. J. Capponi, C. Chailout, A. W. Nemat, Europhys. Lett. **3**, 1301 (1987).

- [22] Г. П. Швейкин, В. А. Губанов, А. А. Фотиев и др., *Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников* (М., Наука, 1990), 239 с.
- [23] S. R. Ovshinsky, R. T. Young, D. D. Allred, et al., Phys. Rev. Lett. **58**, 2579 (1987).

Поступила в редакцию 15 марта 2023 г.

После доработки 21 апреля 2023 г.

Принята к публикации 22 апреля 2023 г.