

УДК 538.91; 538.945

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ЗАВИСИМОСТИ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РТУТНЫХ
СВЕРХПРОВОДНИКОВ ОТ АНИОННОГО СОСТАВА
И ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ

А. М. Балагуров, В. Л. Аксенов

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

Е. В. Антипов, С. Н. Путилин

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва

Д. В. Шептяков

Лаборатория нейтронного рассеяния, Институт П. Шерера, Виллиген, Швейцария

ВВЕДЕНИЕ	1351
ОБРАЗЦЫ И НЕЙТРОННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ	1352
РЕЗУЛЬТАТЫ	1355
СВЯЗЬ ЧИСЛА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПЛОСКОСТИ CuO_2 С УРОВНЕМ ДОПИРОВАНИЯ И ДАВЛЕНИЕМ	1363
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	1365
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	1367

УДК 538.91; 538.945

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ЗАВИСИМОСТИ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РТУТНЫХ
СВЕРХПРОВОДНИКОВ ОТ АНИОННОГО СОСТАВА
И ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ

А. М. Балагуров, В. Л. Аксенов

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

Е. В. Антипов, С. Н. Путилин

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва

Д. В. Шептяков

Лаборатория нейтронного рассеяния, Институт П. Шерера, Виллиген, Швейцария

Представлен обзор результатов исследований кристаллической структуры, полученных для различных членов семейства ртутных сверхпроводников с помощью нейтронных дифракционных экспериментов, проводившихся в основном в ЛНФ ОИЯИ. В совокупности эти результаты являются уникальными по разнообразию и прецизионности, что позволяет сделать на их основе целый ряд заключений, имеющих принципиальное значение для понимания возникновения сверхпроводимости в сложных оксидах меди.

The results of neutron diffraction studies of the mercury-based superconductors are presented. The experiments have been mainly performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR. On the whole these results are unique from the point of view of diversity and precision. They became the basis for a series of conclusions which are of fundamental importance for understanding of superconductivity phenomenon in complex copper oxides.

ВВЕДЕНИЕ

Первый ртутьсодержащий сверхпроводник на основе оксида меди $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ был синтезирован на химическом факультете МГУ в 1993 г. [1]. Температура его перехода в сверхпроводящее состояние варьировалась, в зависимости от условий приготовления, от $T_c = 94$ до 98 К, т. е. оказалась выше, чем у знаменитого в то время соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Проведенное в работе [1] структурное исследование показало, что $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (далее Hg-1201) имеет относительно простое кристаллическое строение, обусловленное отсутствием несоответствия между чередующимися вдоль кристал-

логографической оси c слоями CuO_2 , BaO и HgO_δ , и, возможно, именно эта особенность его структуры обеспечивает высокую температуру перехода. Предположение подтвердилось при исследовании следующих членов гомологического ряда семейства $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$, имеющих уже не один, а два и больше слоев CuO_2 . У второго члена ряда (Hg-1212) температура сверхпроводящего перехода $T_c = 127$ К, а третий член (Hg-1223) до сих пор остается рекордсменом среди других ВТСП-соединений: у него $T_c = 135$ К при нормальных условиях [2, 3] и $T_c = 164$ К при внешнем давлении ~ 30 ГПа [4, 5].

Вскоре после открытия сверхпроводимости в ртутных оксидах меди с Hg-1201 был выполнен ряд нейтронных экспериментов [6–9], результаты которых продемонстрировали хорошее согласие по координатам атомов в элементарной ячейке, т. е. по межатомным расстояниям и валентным углам. Однако в величинах заселенности позиций атомов ртути и сверхстехиометрического кислорода, определенных в этих работах, наблюдались сильные различия. Выяснение причин различий и определение истинных значений заселенностей носило принципиальный характер, поскольку T_c напрямую зависит от величины δ , изменением которой регулируется концентрация носителей (дырок) в зоне проводимости.

Исследования структуры ртутьсодержащих соединений, проводившиеся совместно группами из ЛНФ ОИЯИ и химфака МГУ, начались в 1994 г., и уже в следующем году была опубликована работа [10] о влиянии высокого давления на структуру Hg-1212. Синтез и анализ макроскопических характеристик образцов выполнялись на химфаке МГУ, а нейтронные дифракционные эксперименты проводились в основном в ЛНФ ОИЯИ на реакторе ИБР-2 и были направлены на прецизионное определение кристаллической структуры и ее зависимостей от анионного состава и внешнего давления. Предполагалось, что информация о влиянии именно этих двух параметров на структуру и свойства является определяющей для понимания формирования сверхпроводимости в ртутных купратах. Необходимость применения дифракции нейтронов диктовалась тем, что только с ее помощью можно получить достоверную информацию об анионной стехиометрии и конфигурации кислородных октаэдров, внутри которых находятся атомы меди. В настоящей работе изложены основные результаты выполненных экспериментов и проведено их сравнение с данными, полученными в других лабораториях.

1. ОБРАЗЦЫ И НЕЙТРОННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Все образцы (табл. 1), с которыми проводились нейтронные дифракционные эксперименты, были синтезированы на химическом факультете МГУ в соответствии с методиками, кратко описанными в работах [11, 12]. Подроб-

Таблица 1. Ртутные сверхпроводящие соединения, изученные в работах группы ЛНФ-МГУ

Тип соединения	Состав, T_c	Дифрактометр	Температура, К	Давление, ГПа	Ссылки
1201	$\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ $0,06 \leq \delta \leq 0,19$ $T_c = 70-97$ К	HRFD, 3T2, DN-12, D2B	8, 293 293 293	0 0-5,0 0-0,8	[18, 19, 23]
1212	$\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6,3}$ $T_c = 123$ К	DN-2, DN-12	293 293	0 0-3,6	[10]
1201-F	$\text{HgBa}_2\text{CuO}_4\text{F}_\delta$ $\delta = 0,24, 0,32$ $T_c = 80, 97$ К	HRFD	293	0	[12, 28]
1223-F	$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8\text{F}_{0,4}$ $T_c = 137$ К	HRFD	8	0	[29]

ное изложение проблем синтеза ртутных оксидов меди содержится в обзоре [13]. После синтеза образцов определялись их фазовый состав (рентгеновская камера Гинье FR-552) и формальная степень окисления меди (йодометрическое титрование), а также измерялась магнитная восприимчивость (индукционный метод на частоте 27 Гц с амплитудой переменного магнитного поля $H_0 = 1$ Э). Для некоторых образцов проводилось измерение спектров ЭПР (ЭПР-спектрометр E-4 фирмы «Varian» 3-сантиметрового диапазона).

Основная структурная информация получена на нейтронном фурье-дифрактометре высокого разрешения (HRFD) [14] на импульсном реакторе ИБР-2 в Дубне. Контрольный эксперимент с Hg-1201 выполнен на дифрактометре 3T2 в LLB (Сакле, Франция), а с Hg-1212 — на дифрактометре DN-2 в Дубне. Эксперименты при высоком внешнем давлении выполнялись

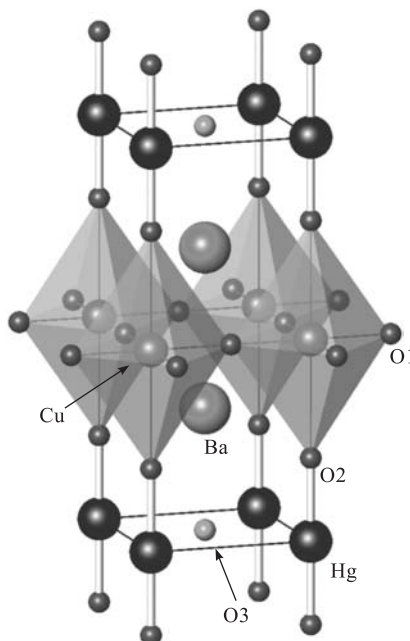


Рис. 1. Изображение структуры $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ с обозначениями атомов. Позиция O3 заполнена частично на величину δ

на дифрактометрах D2B в ILL (Гренобль, Франция) в диапазоне до 0,8 ГПа и DN-12 на реакторе ИБР-2 в диапазоне до 5 ГПа. HRFD, ЗТ2 и D2B являются дифрактометрами высокого разрешения с $\Delta d/d \approx 0,001$, и на них удалось получить прецизионную структурную информацию. Разрешающая способность DN-12 почти в 10 раз хуже, чем у D2B, но это компенсировалось большим диапазоном достижимых давлений.

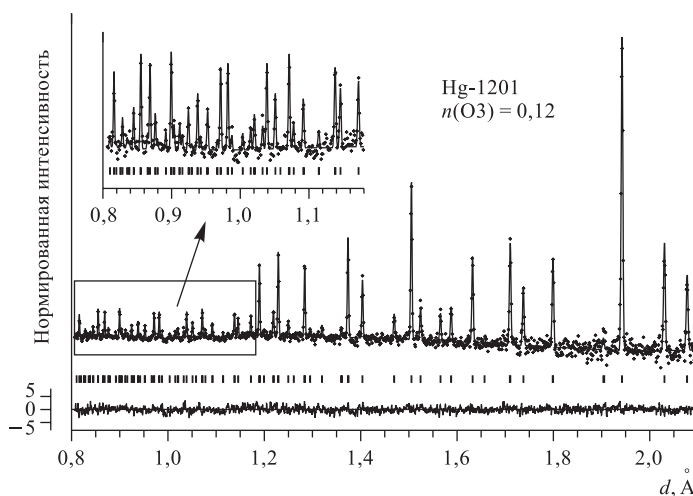


Рис. 2. Дифракционный спектр $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4,12}$, измеренный на HRFD при комнатной температуре и обработанный по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, расчетная и разностная кривые. Разностная кривая приведена в нормированном на среднеквадратичное отклонение виде

Все измеренные дифракционные спектры индцировались в тетрагональной пространственной группе $P4/mmm$. Схематическое изображение структуры соединения Hg-1201 и номенклатура атомов представлены на рис. 1. Заметных пиков от посторонних фаз в дифракционных спектрах найдено не было, что подтвердило высокое качество исследуемых образцов. Для обработки данных по методу Ритвельда использовались стандартные программные пакеты MR1A, GSAS и FullProf [15, 16]. Когерентные длины рассеяния брались из [17]: 12,69, 5,07, 7,718 и 5,803 Фм ($1 \text{ Фм} = 10^{-13} \text{ см}$) соответственно для Hg, Ba, Cu и O. Поправка на поглощение рассчитывалась исходя из известных сечений поглощения и некогерентного рассеяния. Для спектров, измеренных на HRFD, ее влияние было заметным для $d \geq 1,8 \text{ \AA}$ ($\lambda \geq 3,5 \text{ \AA}$). Параметры элементарной ячейки уточнялись с калибровкой по данным, полученным на Al_2O_3 (предоставлен NIST, США, стандарт SRM-676). Пример дифракционного спектра Hg-1201, измеренного на HRFD

и обработанного по методу Ритвельда, приведен на рис. 2. Для этой структуры уточнялись z -координаты атомов Ва и O2 (апикальный кислород), факторы заселенности Hg и O3 (кислород в Hg-плоскости) и тепловые факторы всех атомов, кроме O3.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ

2.1. Структура Hg-1201 с различным содержанием кислорода [18, 19].

Структура Hg-1201 исследовалась для трех различных значений содержания кислорода: $\delta \approx 0,06, 0,13$ и $0,19$, которые соответствуют недо-, оптимально и передопированному состояниям сверхпроводника. На HRFD были получены структурные данные, в том числе при низкой температуре, позволившие установить сразу несколько принципиальных фактов. Было показано, что распределение катионов в решетке соответствует стехиометрическому без заметного числа вакансий и взаимных замещений. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода от содержания кислорода в плоскости HgO_δ оказалась параболической с максимумом при $\delta \approx 0,13$. В дальнейшем этот результат был подтвержден в экспериментах на дифрактометрах 3T2 и D2B (рис. 3). Зависимость именно такого типа была обоснована теоретически [20] для сверхпроводников, в структуре которых имеется только один элемент с переменной валентностью (атомы меди в плоскости CuO_2 в случае Hg-1201):

$$T_c = T_{c,\max}[1 - q(\delta - \delta_{\text{opt}})^2]. \quad (1)$$

Описание наших данных этой формулой приводит к следующим значениям параметров: $T_{c,\max} = 97,8$ К, $q = 52$, $\delta_{\text{opt}} = 0,128$. Значение δ_{opt} , являющейся количеством кислорода в центре базисной плоскости структуры при оптимальном уровне допирования, оказалось несколько неожиданным. Оно не соответствовало величине, полученной при йодометрическом анализе образцов $\delta_{\text{opt}} = 0,08$, отвечающей формальной степени окисления меди $V_{\text{Cu}} = +2,16$, которая, в свою очередь, считается оптимальной для формирования сверхпроводящих свойств. Значительно

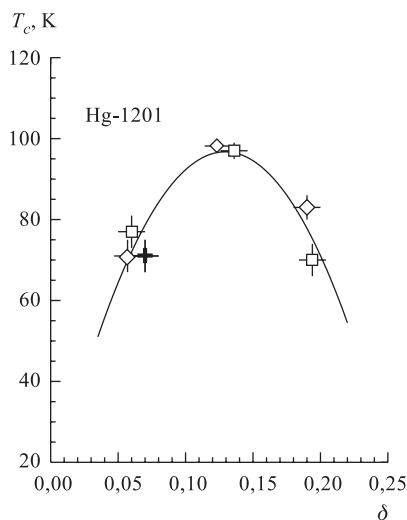


Рис. 3. Зависимость T_c от фактора заселенности позиции O3, построенная по данным, полученным на нейтронных дифрактометрах HRFD (\diamond), 3T2 (+) и D2B (\square)

завышенное (по сравнению с ожидаемым) значение $\delta_{\text{opt}} = 0,18$ было получено и в работе по нейтронографии [8], где была сделана попытка объяснить полученный результат образованием кислорода с формальным зарядом -1 . Однако это объяснение противоречило некоторым экспериментальным данным (например, отсутствию ЭПР-сигнала от O^{-1}) и не получило дальнейшего развития. Результаты повторных нейтронных дифракционных экспериментов (см. далее) и исследование фторированных образцов позволяют нам утверждать, что в стехиометрических по катионам образцах Hg-1201 дополнительный кислород находится только в середине базисной плоскости и значение $\delta_{\text{opt}} \approx 0,13$ отвечает максимальной T_c для этого состава. Отсюда и из предположения, что при внедрении каждого дополнительного кислорода образуются две дырки, следует, что для окисления меди до $+2,16$ в плоскость CuO_2 переходит только $\sim 60\%$ носителей заряда.

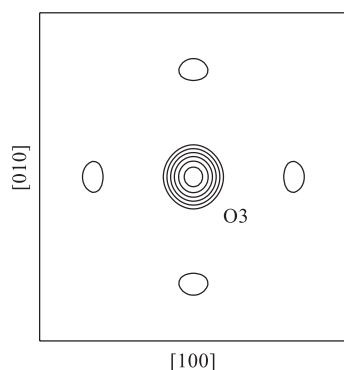


Рис. 4. Синтез рассеивающей плотности в базисной плоскости элементарной ячейки образца с $\delta \approx 0,06$, построенный по разностям экспериментальных и расчетных структурных факторов. При расчете F_{hkl} кислород O3 был исключен из модели. Амплитуда пика от O3 отвечает значению когерентной длины рассеяния нейтронов 0,35 Фм, максимальная амплитуда фоновых пиков не превышает значения 0,14 Фм

Вопрос о позициях, в которых может располагаться дополнительный кислород, был предметом специального внимания нескольких структурных исследований. Например, авторы [6, 9] обосновывали правдоподобность вероятного замещения атомов Hg на Cu найденным при анализе дифракционных данных дополнительным атомом кислорода O4, располагающимся около середины ребра ртутной плоскости с образованием характерной квадратной координации для атомов меди в ртутной позиции. Нами был предпринят поиск этого дополнительного атома кислорода с помощью построений различных сечений синтезов Фурье. Высокая разрешающая способность использованных нейтронных дифрактометров позволила наблюдать большое число хорошо разделенных дифракционных пиков, что, в свою очередь, дало возможность определить большое число экспериментальных структурных факторов, необходимых для построения сечений рассеивающей плотности. О чувствительности метода можно судить по рис. 4, где приведен разностный синтез

рассеивающей плотности для базисной плоскости образца с $\delta \approx 0,06$. Отчетливо виден максимум рассеивающей плотности атома O3, амплитуда его пика в 2,5 раза больше, чем наиболее интенсивные фоновые максимумы. Это означает, что атомы с близкой к кислороду когерентной длиной рассеяния (например, углерод) были бы обнаружены, если бы их концентрация составляла $\sim 3\%$ или больше. Сечение синтеза Фурье для образца с $\delta \approx 0,13$ плоскостью $[1/2, y, z]$ показано на рис. 5. Видно, что в позициях $1/2, 0, z$ ($z \approx 0,04$) и $1/2, y, 0$ ($y \approx 0,08$), где располагались дополнительные атомы кислорода O4 в работах [6, 9], по нашим данным, какие-либо максимумы отсутствуют. Следует отметить также отсутствие статического смещения O3 вдоль диагонали, найденного в [9]. Таким образом, дополнительный атом кислорода O4 и соответственно сколько-нибудь значимое замещение атомов Hg на атомы Cu, сопровождающееся появлением O4, в наших образцах отсутствуют. Впоследствии построение разностных фурье-синтезов электронной плотности, выполненное по прецизионным рентгеновским данным в работе [21], подтвердило возможность синтеза образцов Hg-1201 с единственным дополнительным кислородом, располагающимся в центре базисной плоскости.

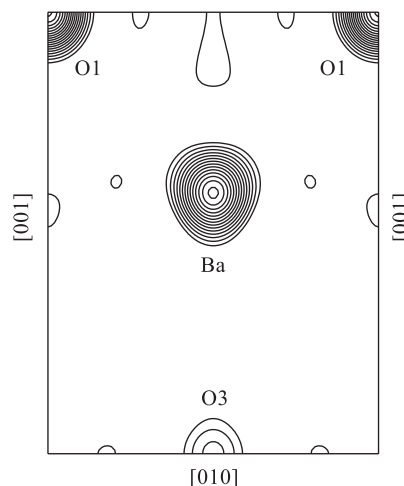


Рис. 5. Синтез рассеивающей плотности в сечении ($x = 0,5, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 0,5$) элементарной ячейки образца с $\delta \approx 0,13$, выполненный по экспериментальным F_{hkl} . В позициях $y = 0, z = 0$ какие-либо максимумы отсутствуют

Результаты уточнения структурных параметров нескольких образцов Hg-1201 приведены в табл. 2 вместе с наиболее характерными межатомными расстояниями. Следует отметить хорошее согласие величин, полученных на разных дифрактометрах и с применением разных программ обработки дифракционных данных, и их высокую точность. Типичная ошибка в величине δ составляет $\sim 0,01$, в величинах межатомных расстояний — от 0,003 до 0,005 Å. Высокая точность нейтронных дифракционных данных позволила, несмотря на небольшую величину абсолютных изменений, наблюдать четкую корреляцию между δ , параметрами решетки и межатомными расстояниями. Например, длины связей Cu-O1 и Cu-O2 уменьшаются при увеличении δ , в то время как длина связи Hg-O2 — увеличивается. Интересно, что в то время как уменьшение параметра элементарной ячейки при увеличении δ от 0,06

Таблица 2. Структурные параметры $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, полученные на дифрактометрах HRFD, D2B и 3T2

Образец	$\delta \approx 0,06, T_c = 70 \text{ K}$			$\delta \approx 0,19, T_c = 80 \text{ K}$		$\delta \approx 0,13, T_c = 97 \text{ K}$	
	HRFD	3T2	3T2	HRFD	D2B	HRFD	D2B
Парам./T	293 K	293 K	8 K	293 K	293 K	293 K	293 K
$a, \text{Å}$	3,8864(1)	3,8862(2)	3,8783(2)	3,8795(1)	3,8792(1)	3,8851(1)	3,8837(1)
$c, \text{Å}$	9,5316(3)	9,5319(5)	9,5073(4)	9,5237(3)	9,5244(2)	9,5263(3)	9,5298(1)
Hg, n	1			1	1	1	1
$B, \text{Å}^2$	1,92(6)			1,82(5)	1,39	1,66(5)	1,39(4)
Hg, n	0,97(1)	0,94(2)	0,94	0,94(1)		0,96(2)	
$B, \text{Å}^2$	1,77(12)	1,04(8)	0,22(6)	1,45(6)		1,45(11)	
Ba, z	0,3007(3)	0,3004(4)	0,3007(4)	0,2976(3)	0,2970(2)	0,2982(3)	0,2984(1)
$B, \text{Å}^2$	0,90(7)	0,6	0,1	0,44(5)	0,61	0,46(6)	0,61(4)
Cu, $B, \text{Å}^2$	0,5	0,5	0,1	0,5	0,22	0,5	0,22(4)
O1, $B, \text{Å}^2$	1,08(7)	0,70(8)	0,38(8)	0,79(5)	0,52	0,65(6)	0,52(7)
O2, z	0,2059(3)	0,2066(4)	0,2079(4)	0,2090(3)	0,2083(2)	0,2074(3)	0,2078(1)
$B, \text{Å}^2$	1,76(6)	1,53(8)	0,67(7)	1,79(6)	1,42	1,69(6)	1,42(7)
O3, n	0,057(10)	0,07(2)	0,07	0,19(1)	0,194(5)	0,124(9)	0,136(4)
$B, \text{Å}^2$	1,0	1,0	0,5	1,0	0,8	1,0	0,8
R_p	0,068	0,057	0,068	0,058		0,070	
R_w	0,068	0,071	0,085	0,059		0,065	
R_e	0,086	0,066	0,077	0,062		0,088	
χ^2	1,065	1,18	1,21	1,78	1,08	1,07	1,72
Cu-O2, Å	2,803(3)	2,797(4)	2,777(4)	2,771(3)	2,778(2)	2,787(3)	2,784(1)
Hg-O2, Å	1,963(3)	1,969(4)	1,977(4)	1,990(3)	1,984(2)	1,975(3)	1,980(1)
Cu-O1, Å	1,9432(1)	1,9431(1)	1,9392(1)	1,9398(1)	1,9396(1)	1,9426(1)	1,9419(1)
Ba//Cu//, Å	1,900(3)	1,903(4)	1,895(4)	1,928(3)	1,927(5)	1,922(3)	1,921(1)
Ba//O2//, Å	0,904(4)	0,894(5)	0,882(5)	0,844(4)	0,844(3)	0,865(4)	0,862(2)
Ba-O3, Å	2,866(3)	2,863(4)	2,859(4)	2,834(3)	2,828(2)	2,834(3)	2,844(1)

Примечание. Приведены данные, соответствующие уточнению при фиксированном значении фактора заполнения позиции ртути $n(\text{Hg}) = 1$, а также результаты для $n(\text{Hg})$ и $B(\text{Hg})$, полученные при их совместном уточнении (данные с дифрактометра 3T2 уточнялись только по этому варианту). Остальные параметры структуры изменялись при переходе от фиксированного $n(\text{Hg})$ к свободному заметно меньше, чем их указанные среднеквадратичные отклонения. Параметры, приведенные без ошибок, были фиксированы в процессе уточнения. Приведены обычные критерии качества уточнения по методу Ритвельда. Наиболее характерные межатомные и межслоевые расстояния (обозначенные //) даны в Å .

до 0,19 составляет только $\approx 0,008 \text{ \AA}$, межатомные расстояния Cu-O2 и Ba-O3 уменьшились на $\approx 0,03 \text{ \AA}$. В результате резко уменьшилось (на $\approx 0,06 \text{ \AA}$) расстояние между слоями Ba и O2. Качественно это можно интерпретировать на основе кулоновской модели расщепления слоя Ba-O, предложенной в [22], как следствие перехода положительного заряда в плоскость (CuO₂) при увеличении содержания кислорода в плоскости HgO_δ.

2.2. Влияние внешнего давления на структуру Hg-1201 [19, 23]. Во введении отмечалось, что в соединении Hg-1223 при внешнем давлении 30 ГПа достигнута наивысшая до сих пор температура сверхпроводящего перехода $T_c = 164 \text{ K}$, что на $\sim 30 \text{ K}$ выше, чем при нормальных условиях. Увеличение T_c под давлением в той или иной степени наблюдается во многих дырочных сверхпроводящих медных оксидах [24, 25], что может указывать на общую для них физическую причину этого явления. Этот вопрос, так же, как и вопрос о том, почему зависимость $T_c(P)$ разная для разных уровней допирования, обсуждается во многих теоретических работах (см., например, [26, 27]). Предполагается, что вследствие изменения межатомных расстояний под действием давления изменяется концентрация свободных зарядов в проводящих плоскостях CuO₂. Соответственно информация о влиянии давления на структуру необходима для обоснованных выводов.

Для исследования были приготовлены образцы Hg-1201 с примерно теми же тремя уровнями допирования ($\delta \approx 0,06, 0,13$ и $0,19$), что и ранее. Измерения нейтронных спектров проведены на дифрактометрах DN-12 (образец с $\delta \approx 0,13$) и D2B (все образцы). Следует отметить, что нейтронные эксперименты при высоких давлениях до сих пор являются технически весьма сложными и требуют значительного измерительного времени на пучке нейтронов. Вследствие этого для оптимально допированного образца экспериментальные данные были получены при четырех, а для недо- и передопированных образцов при трех значениях давления, включая нормальное. Тем не менее, несмотря на ограниченный объем данных, удалось сделать вполне обоснованные выводы о влиянии давления на структуру Hg-1201. Это связано как с высокой точностью экспериментов, так и с простотой функциональных зависимостей параметров структуры от давления — в исследованном диапазоне все параметры являются линейными функциями давления.

В измерениях на D2B при $P = 0$, помимо структурных характеристик, уточнялось еще и содержание кислорода в образцах, которое при обработке данных, полученных для $P > 0$, фиксировалось. Результаты уточнения, показанные на рис. 3, хорошо соответствуют величинам, определенным ранее на дифрактометрах HRFD и 3T2.

В качестве примера зависимости межатомных расстояний от давления на рис. 6 показаны расстояния между апикальным кислородом O2 и атомами меди и ртути. В обобщенном виде полученные структурные результаты представлены на рис. 7 в виде сжимаемостей отдельных параметров как функций

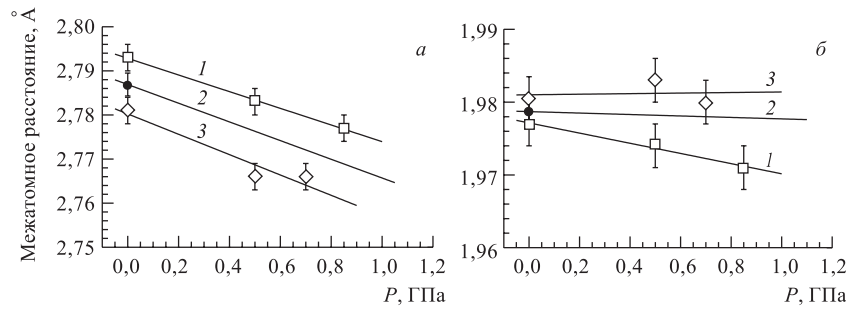


Рис. 6. Зависимость от давления апикальных расстояний Cu-O2 (а) и Hg-O2 (б) для трех уровней допирования: $\delta \approx 0,06$ (1), $\delta \approx 0,13$ (2) и $\delta \approx 0,19$ (3). Линии для образцов с $\delta \approx 0,06$ и $0,19$ проведены по методу наименьших квадратов. Линия для образца с $\delta \approx 0,13$ проведена с наклоном, определенным в [23]

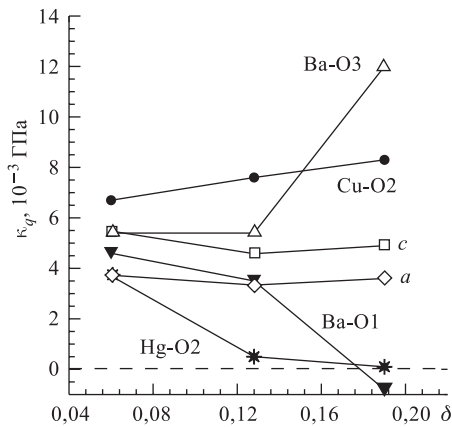


Рис. 7. Сжимаемости структурных параметров Hg-1201 для трех уровней допирования: $\delta \approx 0,06$, $\delta \approx 0,13$ и $\delta \approx 0,19$. Показаны зависимости для параметров элементарной ячейки (а и с) и основных межатомных расстояний

соответственно [23]. Сжимаемость связи Cu-O2 увеличивается с ростом δ , несмотря на укорочение этого расстояния при больших δ . Наиболее заметно изменяется сжимаемость расстояния между Ba и базисной плоскостью: при малых уровнях допирования она близка к κ_c , но для образца с $\delta \approx 0,19$ увеличивается сразу в 2,5 раза, т.е. при увеличении давления атом бария значительно приближается к плоскости HgO $_{\delta}$.

содержания кислорода δ . Сжимаемость определялась как

$$\kappa_q = -(1/q)\Delta q/\Delta P(10^{-3}/\text{ГПа}), \quad (2)$$

где q — параметр. Для вычисления $\Delta q/\Delta P$ использовалась линейная интерполяция данных типа тех, что показаны на рис. 6, по методу наименьших квадратов. Из рис. 7 видно, что сжимаемость решетки Hg-1201 слабо зависит от δ , оставаясь анизотропной для всех трех уровней допирования ($\kappa_c/\kappa_a \approx 1,4-1,5$). Наоборот, сжимаемость апикальных расстояний Cu-O2 и Hg-O2 весьма сильно зависит от δ . Так, связь Hg-O2 становится практически несжимаемой для $\delta \approx 0,13$ и $0,19$, причем это наблюдалось, по крайней мере, до давлений 5 и 2,4 ГПа

2.3. Влияние фторирования на структуру Hg-1201 [12]. В работе [12] представлены результаты изучения атомной структуры $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4\text{F}_\delta$, т.е. соединения, в котором сверхстехиометрический кислород замещен на атомы фтора. Идея эксперимента основывалась на замене двухвалентного допирующего элемента на одновалентный. Сохранение баланса заряда и ионная природа формирования носителей в сверхпроводящей плоскости потребовали бы в этом случае удвоения количества допирующего атома для достижения эквивалентной температуры сверхпроводящего перехода. Исходная кислородная фаза Hg-1201 с $T_c = 61$ К была фторирована, что привело к увеличению T_c до 97 К. При дальнейшем увеличении содержания фтора в образце T_c закономерным образом уменьшалась. Нейтронографический анализ двух составов $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4\text{F}_\delta$ с разным содержанием фтора подтвердил внедрение фтора в середину базисной плоскости и действительно показал удвоенное содержание фтора в структуре, по сравнению с кислородными фазами Hg-1201, имеющими близкие величины T_c (рис. 8): для образцов с $T_c = 97$ и 80 К получены значения $\delta = 0,24 \pm 0,02$ и $0,32 \pm 0,02$ соответственно. Замена кислорода на удвоенное количество фтора показала также, что апикальные расстояния Cu-O2 и Hg-O2 зависят от числа анионов в базисной плоскости структуры, а не от их заряда (рис. 9). Наоборот, расстояния Cu-O в плоскости (CuO_2) так же, как T_c , определяются зарядовым состоянием системы.

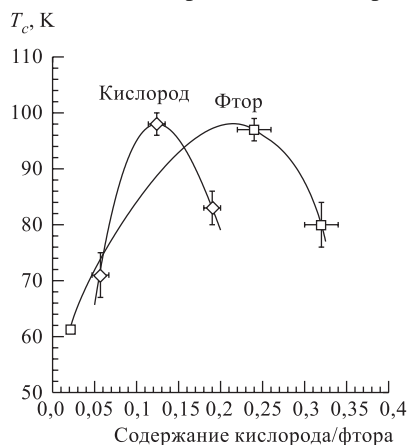
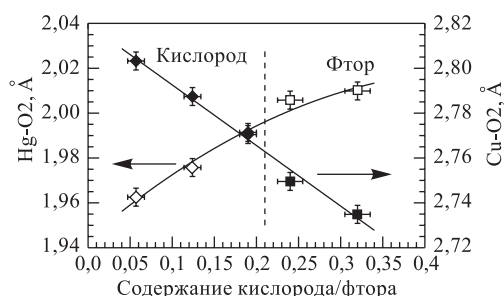


Рис. 8. Температура сверхпроводящего перехода как функция количества допирующего аниона (кислорода или фтора) для Hg-1201. Для удобства восприятия показаны только характерные экспериментальные точки

Рис. 9. Апикальные расстояния Cu-O2 и Hg-O2 в структуре Hg-1201 как функция количества дополнительного кислорода или фтора. Составы с содержанием кислорода $\delta \approx 0,13$ и фтора $\delta \approx 0,24$ имеют одинаковую $T_c \approx 97$ К



2.4. Влияние фторирования на структуру Hg-1223 [28, 29]. В 1999 г. на химфаке МГУ удалось синтезировать практически однофазный состав Hg-1223 и провести его фторирование. Весьма неожиданным фактом оказалось резкое увеличение температуры перехода в сверхпроводящее состояние до 138 К, т.е. сразу на 4 К по сравнению с кислородным составом. Проведенные рентгеновские и нейтронные эксперименты показали, что во фторированном составе заметно сократились межатомные расстояния между медью и кислородом, тогда как гофрированность слоев CuO_2 изменилась незначительно. Зависимость T_c при оптимальном допировании от параметра a элементарной ячейки для первых трех членов серии ртутных ВТСП и фторированного состава Hg-1223 показана на рис. 10. С хорошей точностью функция $T_c(a)$ является линейной с $dT_c/da \simeq -1,35 \cdot 10^3 \text{ K/\AA}$. Отсюда можно заключить, что увеличение T_c обусловлено «химическим» сжатием кристаллической решетки, причем не вдоль длинной оси структуры, а в перпендикулярном направлении. Интересно отметить, что величина производной dT_c/da при «химическом» сжатии существенно больше, чем при сжатии под действием внешнего давления. Оценка показывает, что под давлением dT_c/da для Hg-1223 составляет около $-1,6 \cdot 10^2 \text{ K/\AA}$, что почти в 10 раз меньше эффекта «химического» сжатия.

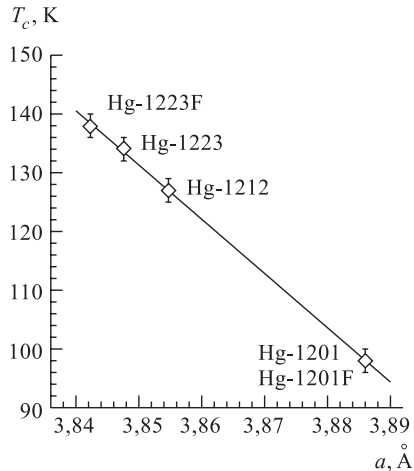


Рис. 10. Зависимость T_c при оптимальном допировании от величины параметра a элементарной ячейки для ртутных ВТСП, допированных кислородом и фтором

Причина столь разительного отличия может заключаться в разном влиянии «химического» и внешнего сжатий на степень гофрированности слоев CuO_2 . Например, в Hg-1223 угол Cu-O-Cu в плоскости CuO_2 уменьшается почти на 5° при увеличении давления до 2 ГПа [30], в то время как при «химическом» сжатии он остается практически неизменным. Таким образом, химическая модификация структуры, вызывающая в основном ее плоскостное сжатие без заметного изменения гофрированности, является существенно

более эффективным фактором увеличения T_c в ртутных сверхпроводниках, чем изотропное внешнее давление.

3. СВЯЗЬ ЧИСЛА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПЛОСКОСТИ CuO_2 С УРОВНЕМ ДОПИРОВАНИЯ И ДАВЛЕНИЕМ

Для Hg-1201 зависимость T_c от δ в виде перевернутой параболы была напрямую многократно подтверждена данными йодометрического анализа (см., например, [31]). Имеются и косвенные свидетельства именно такой функциональной зависимости для $T_c(\delta)$, например, перевернутая парабола была зафиксирована для зависимости T_c от параметра a элементарной ячейки [12] (рис. 11) и для зависимости T_c от z -координаты Ва [21].

Более сложная, чем параболическая, зависимость T_c от δ была опубликована в нейтронографической работе [32] — плато с $T_c = \text{const} \approx 95$ К, начиная от $\delta = 0,06$ вплоть до 0,18. Для объяснения этого результата авторы [32] предположили возможность заполнения кислородом позиций как O3, так и O4 с конкурентным влиянием на T_c . Однако перечисленные выше факты позволяют утверждать, что при использовавшемся нами способе синтеза образцов Hg-1201 кислородом заполняется только позиция O3 и соответственно реализуется параболическая зависимость T_c от δ .

Удвоение числа анионов во фторированных образцах Hg-1201 по сравнению с кислородными образцами, имеющими близкие значения T_c , явилось сильным аргументом в пользу ионной модели образования носителей электрического заряда (дырок) в Hg-1201 при допировании, согласно которой $p = g\delta$, где p — число носителей (дырок), δ — число внедренных анионов, g — коэффициент передачи дырок из резервуара HgO_δ в плоскость CuO_2 . В простейшем варианте модели g должно равняться 2 для кислородных и 1 для фторированных образцов. Однако, как уже отмечалось в п. 2.1, сравнение $p_{\text{opt}} = 0,16$ и $\delta_{\text{opt}} = 0,13$ свидетельствует о том, что $g \approx 1,2$, и, следовательно, только $\sim 60\%$ носителей передаются

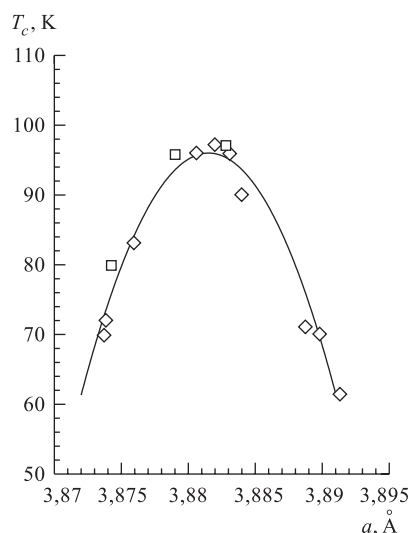


Рис. 11. Связь между температурой перехода и параметром a элементарной ячейки для кислородных (\diamond) и фторированных (\square) составов Hg-1201

в плоскости CuO_2 , а 40 % фиксируются в каких-то других элементах структуры. Можно предположить, в частности, что часть атомов ртути окисляется до состояния Hg^{3+} . Подтверждение этого предположения имеется в работе [33], где с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии наблюдалось $\sim 26\%$ ионов Hg^{3+} в свежеприготовленных образцах Hg-1201 с $\delta = 0,06$.

Для зависимости T_c от числа носителей заряда n в сверхпроводящей плоскости CuO_2 можно написать аналогичное (1) уравнение:

$$T_c = T_{c,\max}[1 - q_n(n - n_{\text{opt}})^2], \quad (3)$$

где $n_{\text{opt}} \approx 0,16$ [20]. Полагая, что из параметров формулы (3) только $T_{c,\max}$ и n зависят от внешнего давления, и дифференцируя (3), легко получить

$$dT_c/dP = [1 - q_n(n - n_{\text{opt}})^2](dT_{c,\max}/dP) - 2q_n T_{c,\max}(n - n_{\text{opt}})(dn/dP). \quad (4)$$

Первое слагаемое в этом выражении связано с физическими свойствами системы. Для его интерпретации привлекается влияние давления на некоторые физические параметры, например, на ширину сверхпроводящей щели. Очевидно, что оно максимально при $n = n_{\text{opt}}$. Второе слагаемое обусловлено изменением числа носителей заряда в плоскости CuO_2 под влиянием давления. Этот член не дает вклада в dT_c/dP при $n = n_{\text{opt}}$, но может быть заметным вдали от n_{opt} .

В работе [34] было показано, что при давлениях до $\sim 1,5$ ГПа справедливо $T_c(P) = T_c(0) + \alpha P + \beta P^2$, где α и β — параметры, зависящие от уровня допирования δ . Несмотря на неудовлетворительную точность определения α и β , можно утверждать, что $\alpha(\delta) = \alpha_0 \approx 2$ К/ГПа при $\delta \leq \delta_{\text{opt}}$, а затем быстро уменьшается, $\beta(\delta) \approx 0$ при $\delta \leq \delta_{\text{opt}}$, а затем становится отрицательной. Такое поведение функций $\alpha(\delta)$ и $\beta(\delta)$ приводит к тому, что $T_c(P)$ растет со скоростью 2 К/ГПа при $\delta \leq \delta_{\text{opt}}$, а в передопированном состоянии T_c уменьшается с увеличением P .

Для $\delta \leq \delta_{\text{opt}}$ из (4) можно получить соотношение для величины заряда, переходящего в плоскости CuO_2 под влиянием давления:

$$dn/dP = \alpha_0(n_{\text{opt}} - n)/(2T_{c,\max}), \quad (5)$$

что является функцией, линейно уменьшающейся до нуля при увеличении уровня допирования от минимального до оптимального. Подставляя в (5) $\alpha_0 = 2$ К/ГПа, $T_{c,\max} = 97$ К и, например, $n_{\text{opt}} - n = 0,1$, получаем $dn/dP = 0,001$ e/ГПа, т. е. весьма малую величину, становящуюся еще меньше при приближении к n_{opt} (e — заряд электрона). Из данных, представленных в [31], следует, что при $\delta > \delta_{\text{opt}}$ производная dn/dP становится положительной, но ошибки экспериментальных точек слишком велики, чтобы делать количественные оценки.

Из наших данных по сжимаемостям структурных параметров Hg-1201, представленных на рис. 7, следует, что при $\delta \leq \delta_{\text{opt}}$ структура сжимается однородно и это согласуется с тем, что переход заряда под давлением мал. Резкое приближение атома бария к плоскости HgO_δ при увеличении давления, в свою очередь, согласуется с переходом значительного положительного заряда в плоскость CuO_2 , что и приводит к его отталкиванию в сторону базисной плоскости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для изучения явления высокотемпературной сверхпроводимости семейства ртутных оксидов меди имеет несколько привлекательных особенностей, наиболее важными из которых являются относительная простота кристаллической структуры и возможность вариации T_c в широких пределах путем внедрения соответствующего количества допирующего аниона. За время, прошедшее с момента их открытия в 1993 г., опубликовано множество работ с подробным анализом проблем их синтеза, деталей структуры, соотношения структуры и физических свойств, влияния на их свойства различных внешних воздействий, катионных и анионных замещений и т. д. (см., например, [13]). В настоящем обзоре представлены только результаты нейтронных дифракционных экспериментов, выполненных группой сотрудников ЛНФ им. И. М. Франка ОИЯИ и химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, основной целью которых было получение прецизионной структурной информации о ртутных сверхпроводниках $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ с $n = 1$ (Hg-1201), 2 (Hg-1212) и 3 (Hg-1223). Ниже перечислены особенно важные из полученных результатов.

Наиболее подробно изучен состав Hg-1201, для температуры сверхпроводящего перехода которого получена параболическая зависимость от количества кислорода: $T_c(\delta) = T_{c,\text{max}}[1 - q(\delta - \delta_{\text{opt}})^2]$ с $T_{c,\text{max}} = 97,8$ К и $\delta_{\text{opt}} \approx 0,13$. Установленная величина δ_{opt} свидетельствует о том, что только $\sim 60\%$ образовавшихся при допировании носителей заряда передаются в плоскости CuO_2 . Дополнительный атом кислорода обнаружен только в середине базисной плоскости в позиции $(1/2, 1/2, 0)$. Оказалось, что сжимаемость кристаллической решетки Hg-1201 под действием внешнего давления (до 5 ГПа) практически не зависит от δ , а анизотропия сжимаемости структуры (в плоскостях и вдоль длинной оси) велика: $\kappa_c/\kappa_a \approx 1,4-1,5$. При $\delta \leq \delta_{\text{opt}}$ переход заряда из резервуара в плоскости CuO_2 под влиянием давления мал и не влияет на изменение $T_{c,\text{max}}$. Соответственно положительная величина dT_c/dP ($dT_{c,\text{max}}/dP \approx 2$ К/ГПа) обусловлена «внутренними» причинами. При $\delta > \delta_{\text{opt}}$ происходит заметная перестройка структуры под действием давления: гантель O2-Hg-O2 становится несжимаемой, атом Ba резко

приближается к базисной плоскости. Последнее может быть связано с переходом значительного положительного заряда в плоскости CuO_2 , что приводит к отрицательной dT_c/dP .

Интересные результаты были получены при изучении влияния допирования фтором на структуру и сверхпроводящие свойства Hg-1201. Во-первых, анализ показал удвоение содержания фтора в структуре, по сравнению с кислородными фазами, имеющими близкие величины T_c , что подтверждает ионную модель образования носителей электрического заряда: при внедрении ионов O^{2-} и F^{1-} образуются две и одна дырка соответственно. Во-вторых, фторирование позволило резко увеличить число анионов в базисной плоскости и установить, что апикальные расстояния Cu-O2 и Hg-O2 в очень широком диапазоне (от $\delta = 0,06$ до $\delta = 0,32$) практически линейно зависят именно от числа анионов, в то время как расстояния в плоскости и температура перехода T_c определяются зарядовым состоянием системы.

Синтез однофазного состава Hg-1223 и его успешное фторирование позволили добиться увеличения температуры перехода в сверхпроводящее состояние до рекордной величины 138 К (на 4 К больше, чем в кислородном составе). Анализ причин этого явления показал, что увеличение T_c обусловлено «химическим» сжатием кристаллической решетки в направлениях, перпендикулярных длинной оси структуры. Установлено также, что при оптимальном допировании составов с $n = 1-3$ (включая фторированный Hg-1223), T_c является линейной функцией параметра a элементарной ячейки с $dT_c/da \simeq -1,35 \cdot 10^3 \text{ K/\AA}$. Скорость изменения T_c при «химическом» сжатии почти в 10 раз больше, чем при сжатии под действием внешнего давления. Найденная закономерность может являться мотивацией при поиске новых сверхпроводящих соединений с увеличенной T_c .

Благодарности. Авторы благодарны А. М. Абакумову, В. А. Алешину, А. А. Гиппиус, К. А. Локшину, Д. А. Михайловой, Д. А. Павлову и М. Г. Розовой, участвовавшим в синтезе и характеристике образцов ртутных ВТСП, В. П. Глазкову, И. Н. Гончаренко, Б. Н. Савенко, В. А. Соменкову и С. Ш. Шильштейну за помощь в проведении экспериментов под давлением, В. В. Сиколенко и В. Г. Симкину, участвовавшим в структурных экспериментах. Мы благодарны нашим зарубежным коллегам F. Bouree, J.-J. Capponi, M. Marezio и P. G. Radaelli за помощь в проведении экспериментов на нейтронных источниках в ILL и LLB.

В ходе выполнения работы была получена финансовая помощь от фонда РФФИ (проекты 93-02-2530, 96-02-17823, 97-02-16622, 97-02-17103, 00-02-16758), Госпрограммы по ВТСП (проекты 93101, 93192 и «Поиск-3»), фонда CRDF (проект 2256), программы INTAS (проекты 93-2483, 95-639, 99-1136), фонда NATO (проект NTECH.LG 951022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Putilin S. N. et al. // Nature (London). 1993. V. 362. P. 226.*
2. *Schilling A. et al. // Ibid. V. 363. P. 56.*
3. *Antipov E. V. et al. // Physica C. 1993. V. 215. P. 1.*
4. *Chu C. W. et al. // Nature (London). 1993. V. 365. P. 323.*
5. *Gao L. et al. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 4260.*
6. *Wagner J. L. et al. // Physica C. 1993. V. 210. P. 447.*
7. *Chmaissem O. et al. // Ibid. V. 212. P. 259.*
8. *Huang Q. et al. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 462.*
9. *Asab A. et al. // Physica C. 1995. V. 255. P. 180.*
10. *Aksenov V. L. et al. // High Press. Res. 1995. V. 14. P. 127.*
11. *Alyoshin V. A., Mikhailova D. A., Antipov E. V. // Physica C. 1995. V. 255. P. 173.*
12. *Abakumov A. M. et al. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 385.*
13. *Antipov E. V., Putilin S. N., Abakumov A. M. // Supercond. Sci. Technol. 2002. V. 15. P. R31.*
14. *Aksenov V. L. et al. // J. Neutron Res. 1997. V. 5. P. 181.*
15. *Zlokazov V. B., Chernyshev V. V. // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 447.*
16. *Roisnel T., Rodríguez-Carvajal J. // Materials Sci. Forum. 2001. V. 378. P. 118.*
17. *Sears V. F. // Neutron News. 1992. V. 3. P. 26.*
18. *Aksenov V. L. et al. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 3966.*
19. *Balagurov A. M. et al. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 7209.*
20. *Presland M. R. et al. // Physica C. 1991. V. 176. P. 95.*
21. *Hodges J. P. et al. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 12776.*
22. *Shilstein S. Sh., Ivanov A. S., Somenkov V. A. // Physica C. 1995. V. 245. P. 181.*
23. *Aksenov V. L. et al. // Physica C. 1997. V. 275. P. 87.*
24. *Huang C. Y., Lin J. G., Huang Z. J. // Mod. Phys. Lett. B. 1995. V. 9. P. 1259.*
25. *Schilling J. S. Frontiers of High Pressure Research II // Proc. of the NATO ARW, Colorado State University, 2001; cond-mat/0110267.*
26. *Jansen L., Block R. // Physica A. 1996. V. 230. P. 467.*
27. *de Mello E. V. L., Acha C. // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 466.*
28. *Putilin S. N. et al. // Physica C. 2000. V. 338. P. 52.*
29. *Lokshin K. A. et al. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 064511.*
30. *Armstrong A. R. et al. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 15551.*
31. *Fukuoka A. et al. // Physica C. 1996. V. 265. P. 13.*
32. *Chmaissem O. et al. // Physica B. 1998. V. 241–243. P. 805.*
33. *Gopinath C. S., Subramanian S. // Physica C. 1994. V. 232. P. 222.*
34. *Cao Y. et al. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 6854.*