

Высокотемпературные сверхпроводники на основе сложных слоистых оксофторидов меди[†]

А.М.Абакумов, М.Г.Розова, Е.И.Ардашникова, Е.В.Антипов

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет,
119992 Москва, Ленинские горы, факс (095)939–4788*

Обсуждены химические аспекты синтеза сложных слоистых оксофторидов меди, обладающих сверхпроводящими свойствами или являющихся структурной матрицей для получения новых сверхпроводников. Особое внимание уделено процессам фторирования слоистых купратов. Рассмотрены различные пути введения фтора в сложные оксиды меди и соответствующие им синтетические подходы, влияние условий на протекание реакции фторирования по пути либо внедрения фтора, либо замещения части кислорода на фтор. Отмечены преимущества дифторида ксенона по сравнению с другими фторирующими агентами. Показано, что фторирование сложных оксидов меди часто приводит к структурным изменениям, которые проиллюстрированы на примере фторсодержащих фаз, полученных с использованием как XeF_2 , так и других фторирующих агентов.

Библиография — 104 ссылки.

Оглавление

I. Введение	442
II. Химические аспекты синтеза сложных оксофторидов меди	443
III. Структурные трансформации при фторировании сложных купратов	445
IV. Структура, синтез и сверхпроводящие свойства различных классов оксофторидов меди	446
V. Заключение	458

I. Введение

Сверхпроводящие материалы обладают рядом уникальных свойств. Высокий практический потенциал нового поколения высокотемпературных сверхпроводников — сложных оксидов меди — обусловил всесторонние исследования их физических и химических свойств, структурных характеристик, выявление закономерностей типа «химический состав — свойства — структура — условия синтеза».

По результатам исследований взаимного влияния состава, структуры и свойств многочисленных медьсодержащих высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) оксидов можно сформулировать следующие структурные и химические критерии, необходимые для проявления сверхпроводимости:¹

А.М.Абакумов. Кандидат химических наук, научный сотрудник Химического факультета МГУ. Телефон: (095)939–5244, e-mail: abakumov@icr.chem.msu.ru

Е.В.Антипов. Доктор химических наук, профессор того же факультета. Телефон: (095)939–3375, e-mail: antipov@icr.chem.msu.ru

М.Г.Розова. Кандидат химических наук, доцент того же факультета. Телефон: (095)939–5244, e-mail: rosova@icr.chem.msu.ru

Е.И.Ардашникова. Кандидат химических наук, доцент того же факультета. Телефон: (095)939–5502, e-mail: ard@inorg.chem.msu.ru
Область научных интересов авторов: синтез и кристаллохимия неорганических соединений, высокотемпературные сверхпроводники, физико-химический анализ, химия фторидов.

Дата поступления 15 марта 2002 г.

— слоистый характер структуры, в которой слабо деформированные или плоские сверхпроводящие слои CuO_2 представляют собой бесконечную сетку медь-кислородных квадратов CuO_4 , соединенных друг с другом общими вершинами;

— оптимальные межатомные расстояния Cu—O (от 1.90 до 1.97 Å) в плоскости проводящего слоя, чтобы стало возможным перекрывание $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталей меди и $2p_{x,y}$ -орбиталей кислорода с образованием делокализованных состояний в σ^* -зоне;

— оптимальная концентрация носителей заряда в проводящих слоях CuO_2 должна соответствовать диапазону формальной степени окисления меди от +2.05 до +2.25 для дырочных и от +1.8 до +1.9 для электронных сверхпроводников.

В структурах, удовлетворяющих таким критериям, отрицательный заряд слоев CuO_2 (если рассматривать его состоящим из катионов Cu^{2+} и анионов O^{2-}) компенсируется положительным зарядом соседних с ними непроводящих катионно-анионных блоков, выполняющих роль «зарядовых резервуаров», с помощью которых можно изменять степень окисления меди в слоях CuO_2 . Варьируя положительный заряд этих блоков, например, посредством гетеровалентного катионного замещения либо за счет изменения содержания атомов кислорода, можно достичь требуемой концентрации носителей заряда в зоне проводимости. Другим способом изменения концентрации носителей заряда может быть частичное замещение атомов кислорода в анионной подре-

[†] Обзор посвящен памяти профессора Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова Л.М.Ковбы.

Таблица 1. Сверхпроводящие сложные оксофториды меди.

Оксифторид	T_c , К	Кислородный аналог	T_c , К
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6\text{F}_2$	94	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$	92
$\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14}\text{F}_2$	62	$\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14.92}$	80
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_4\text{F}_{0.24}$	97	$\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4.12}$	97
$\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6\text{F}_\delta$	128	$\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6.22}$	127
$\text{Hg}_{0.8}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{O}_{8+\delta}$	138	$\text{Hg}_{0.8}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{O}_{8+\delta}$	134
$\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$	46	Sr_2CuO_3	—
$\text{La}_2\text{CuO}_4\text{F}_\delta$, $\delta \leq 0.18$	35–40	$\text{La}_2\text{CuO}_{4.032}$	38
$\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.7}\text{F}_{0.3}$	27	$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$	24
$\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{4.6}\text{F}_2$	99	—	—
$\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}\text{F}_{3.2}$	111	—	—
$\text{Sr}_2\text{Nd}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_5\text{F}$	85	—	—

шетке сложного купрата на атомы фтора или введение атомов фтора в структуру.

У анионов кислорода и фтора близкие ионные радиусы: $r_{\text{F}^-} = 1.29 \text{ \AA}$, $r_{\text{O}^{2-}} = 1.35 \text{ \AA}$ (для КЧ 2 (см.²)); многие оксиды имеют структурные аналоги среди фторидов и оксофторидов (например, CaO и NaF ; LaOF и CaF_2 ; La_2CuO_4 и K_2CuF_4 и т.д.). Следовательно, при введении фтора в сложные слоистые оксиды меди возможно образование оксофторидов, близких по строению к этим оксидам. Фтор может занимать вакантные анионные позиции или замещать атомы кислорода, в обоих случаях изменяется формальная степень окисления меди. Если при этом слои CuO_2 не разрушаются и не деформируются, то сложный оксофторид может обладать сверхпроводящими свойствами. В некоторых случаях сложные оксофториды меди имеют значения критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) даже выше, чем их кислородные аналоги (табл. 1). Поэтому сложные слоистые оксофториды меди можно рассматривать как перспективный класс соединений, на основе которых возможно создание высокотемпературных сверхпроводящих материалов.

Помимо достижения оптимальной концентрации носителей заряда, фторирование сложных купратов открывает дополнительные возможности для поиска новых слоистых соединений. Требования сохранения зарядового баланса и соответствия межатомных расстояний в структурных фрагментах (соразмерность) накладывают ограничения на выбор катионов, входящих в состав непроводящих блоков, компенсирующих отрицательный заряд слоев CuO_2 . При замене O^{2-} на F^- , характеризующегося вдвое меньшим формальным зарядом, отрицательный заряд анионной подрешетки уменьшается. Следовательно, круг катионов, которые совместно с атомами меди, кислорода и фтора могут участвовать в образовании перспективных в плане проявления сверхпроводимости соединений, можно расширить. В то же время при такой разности формальных зарядов анионов фтора и кислорода необходимо вдвое больше анионов фтора для достижения такого же уровня дырочного допирования в оксофторидах, как в кислорододержащих соединениях. Появление сверхстехиометрических анионов может привести к значительной перестройке структуры соединения-прототипа и изменению его сверхпроводящих характеристик.

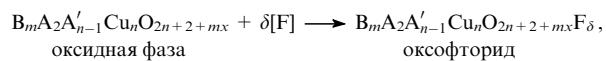
В обзоре обобщены результаты собственных работ авторов и работ других исследовательских групп в области синтеза и изучения структуры сложных оксофторидов меди.

II. Химические аспекты синтеза сложных оксофторидов меди

1. Обобщенные схемы введения фтора в слоистые купраты

Для получения сверхпроводящего оксофторида меди необходимо достижение определенной концентрации дырок или электронов в зоне проводимости. Тип носителей заряда определяется структурными особенностями исходной оксидной фазы. Рассмотрим основные процессы, происходящие при фторировании и оказывающие влияние на формальную степень окисления меди. Выделяют две схемы фторирования сложных купратов, приводящие к диаметрально противоположным изменениям степени окисления меди.

В соответствии с первой схемой оксофторидную фазу формально рассматривают как результат внедрения фтора в структуру оксидного прототипа, при этом содержание кислорода в обоих соединениях одинаково, а увеличение числа анионов происходит только за счет появления дополнительных анионов F^- :

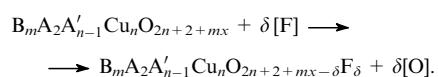


где B — меньший по размеру катион, например Hg^{2+} , Bi^{3+} и др.; A' — катионы щелочноземельных и редкоземельных металлов; $m = 0, 1, 2$; $n = 1, 2, 3, 0 \leq x \leq 1$. (Мы используем общую формулу слоистых купратов $\text{B}_m\text{A}_2\text{A}'_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+m}$, записанную согласно последовательности слоев



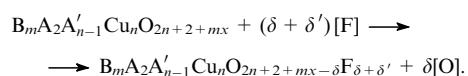
Внедрение анионов фтора приводит к увеличению степени окисления катионов меди (если нет других катионов, способных изменять степень окисления), увеличению концентрации дырок и, возможно, образованию сверхпроводников с p -типом проводимости.

В соответствии со второй схемой фтор замещает часть атомов кислорода в анионной подрешетке сложного купрата. Оксифторид, образующийся в результате анионного обмена, содержит меньше кислорода по сравнению с оксидной фазой, но общее число анионов остается постоянным вследствие замещения атомов кислорода эквивалентным количеством атомов фтора:



Гетеровалентное замещение в анионной подрешетке носит восстановительный характер и способствует образованию сверхпроводников с n -типом проводимости.

Условия, благоприятные для преимущественного внедрения фтора либо анионного обмена, зависят от многих факторов, например, от структуры исходной оксидной фазы, выбора способа фторирования, температуры и продолжительности синтеза. На практике не всегда удается провести фторирование только по одному из двух путей, и в большинстве случаев внедрение фтора и анионный обмен протекают одновременно:



В результате степень окисления меди может оставаться такой же, как в исходной оксидной фазе, но фторирование будет приводить к появлению дополнительных анионов в структуре.

2. Методы синтеза слоистых оксофторидов меди

В первых экспериментах по получению сверхпроводящих оксофторидов использовали твердофазные реакции: фтор вводили в исходную смесь карбонатов и оксидов путем частичной замены одного из реагентов на фторид меди, щелочноземельного или редкоземельного металла или оксофторид редкоземельного элемента. Электронный сверхпроводник $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ был получен твердофазным синтезом при температурах 1133–1423 К (источником фтора служили NdF_3 (см.^{3–7}), NdOF (см.⁸) или $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (см.⁹)). Следует отметить возможность получения оксофторидов $\text{Sr}_2\text{MCu}_2\text{O}_5\text{F}_{1+\delta}$ ($\text{M} = \text{Y}$, La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb),¹⁰ $\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{4+\delta}\text{F}_{2\pm y}$ и $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}\text{F}_{2\pm y}$ (см.¹¹) со сверхпроводимостью дырочного типа твердофазной реакцией под высоким давлением (5.5–6 ГПа, 1523–1573 К, источник фтора — SrF_2 или CaF_2). При нормальном давлении высокотемпературный твердофазный синтез не приводит к образованию фторпроизводных сложных купратов, если исходное соединение содержит катионы щелочноземельных металлов. Результаты работы¹², в соответствии с которыми наблюдали рост критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние до 155 К для соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y\text{F}_x$ (по сравнению с $T_c = 90$ К кислородного аналога $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$ (Y123)), полученного твердофазной реакцией с участием BaF_2 , так и не были воспроизведены. Более того, тщательное исследование продуктов твердофазного синтеза фторсодержащей фазы Y123 показало, что фторид бария всегда присутствует в конечной смеси после высокотемпературного (1073–1223 К) отжига, независимо от того, в какой форме фтор присутствовал в исходных реагентах.^{13–16}

Высокотемпературный твердофазный синтез непригоден для получения и других ВТСП-фаз, например $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_2$: при температурах ≥ 753 К этот оксофторид разлагается с образованием SrF_2 , Sr_2CuO_3 и $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (см.^{17, 18}). Однако соединение $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ может быть синтезировано в гораздо более мягких (чем требуется для протекания твердофазной реакции) условиях: путем обработки Sr_2CuO_3 газовой смесью 10% F_2 и 90% N_2 (15 мин, 483 К)¹⁹ или NH_4F в присутствии кислорода (6–8 ч, 498 К),^{18, 20, 21} или XeF_2 (от 40 мин до 10 ч, 433–623 К).¹⁷

При низкотемпературном фторировании были получены фторпроизводные слоистых купратов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ (см.^{22, 23}), La_2CuO_4 (см.²⁴), $\text{M}_{2-x}\text{A}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{M} = \text{La}$, Nd; A = Ca, Sr),²⁵ $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YC}_3\text{O}_8$ (см.²⁶) и др. Фторпроизводные сложных купратов разлагаются при нагревании с образованием термодинамически стабильных продуктов распада. Их стабильность в первую очередь обусловлена высокими значениями энергий кристаллических решеток флюоритоподобных фторидов щелочноземельных металлов и оксофторидов редкоземельных элементов.

3. Фторирующие агенты для синтеза фторсодержащих высокотемпературных сверхпроводников

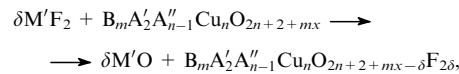
Для низкотемпературного синтеза сложных оксофторидов меди используют разнообразные фторирующие агенты: газообразный фтор (чистый^{22, 27} или в смеси с другими газами^{19, 24}), NF_3 (см.²³), NH_4F (см.^{28–31}), NH_4HF_2 (см.^{32, 33}), фториды переходных металлов (ZnF_2 , CuF_2 , NiF_2 , AgF_2 (см.^{34–38})), ClF_3 (см.^{39, 40}).

Один из перспективных фторирующих агентов — дифторид ксенона — был впервые предложен авторами работы¹⁷ для фторирования ВТСП-купратов. По сравнению с другими реагентами он обладает рядом преимуществ. При комнатной температуре XeF_2 является твердым веществом, что позволяет точно дозировать его количество, а следовательно, добиваться необходимого уровня фторирования и требуемой

степени окисления меди. Дифторид ксенона гораздо менее агрессивен, чем газообразный фтор, поэтому для проведения реакции не требуется использовать дорогую громоздкую аппаратуру. Кроме продуктов взаимодействия с фторируемым веществом, дифторид ксенона не образует других побочных продуктов, загрязняющих синтезируемый образец.

Дифторид ксенона является окисляющим агентом, в отличие от фторида аммония, создающего восстановительные условия и приводящего к увеличению степени окисления меди только при проведении реакции в присутствии кислорода^{18, 30} или за счет диспропорционирования продуктов реакции с образованием окисленной и восстановленной фаз.²⁰

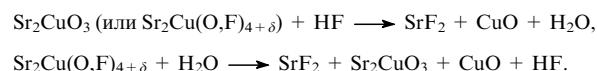
Многие фториды переходных металлов $\text{M}'\text{F}_2$ ($\text{M}' = \text{Hg}$, Ag), как и XeF_2 , являются окисляющими фторирующими агентами, но при их использовании, наряду с внедрением фтора, может происходить и анионное замещение, вероятность которого повышается с увеличением температуры реакции. Фторирование при помощи $\text{M}'\text{F}_2$ ($\text{M}' = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}$) преимущественно протекает по реакции



При этом степень окисления меди не изменяется. Если обмен проводят не через газовую фазу, а $\text{M}'\text{F}_2$ непосредственно смешивают с фторируемым веществом, то примеси образующегося оксида металла загрязняют полученный образец.

4. Особенности применения XeF_2 в качестве фторирующего агента для синтеза фторсодержащих высокотемпературных сверхпроводников

Следовые количества воды, присутствующей, например, в адсорбированном виде на порошках исходных веществ, приводят вследствие пирогидролиза к загрязнению продуктов фторирования. Фтороводород, выделяющийся при взаимодействии XeF_2 или образующегося оксофторида с водой, вступает в реакцию с исходным оксидом или оксофторидом с выделением воды, которая вновь принимает участие в пирогидролизе.¹⁷ Например,



Для проведения фторирования при повышенной температуре необходимы герметичные, устойчивые к воздействию фтора контейнеры, так как нужно, во-первых, изолировать реакционную систему от контакта с парами воды, а во-вторых, предотвратить утечку дифторида ксенона, обусловленную его высокой летучестью. Нами была разработана оригинальная методика фторирования, в соответствии с которой реакцию проводят в заполненной азотом запаянной медной ампуле. В ампулу помещают никелевый тигель со смесью исходного вещества и XeF_2 . (Все операции по приготовлению образцов необходимо проводить в сухой камере.) В интервале температур 423–673 К XeF_2 находится преимущественно в газовой фазе и взаимодействует со сложным оксидом по механизму газ–твердое тело. Как показал расчет температурной зависимости равновесного состава газовой смеси (с использованием банка данных⁴¹), содержащей 1 моль XeF_2 , при 1 атм (рис. 1), ее основными компонентами при температуре ниже 673 К являются Xe , XeF_2 и XeF_4 , причем два последних соединения выступают в качестве фторирующих агентов. По своей окислительной активности тетрафторид ксенона превосходит дифторид,^{42, 43} но его концентрация в газовой смеси при $T < 673$ К намного ниже, чем

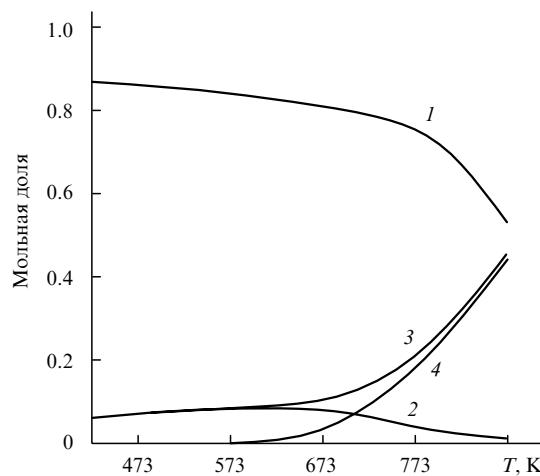
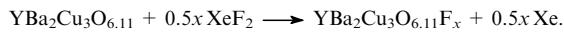


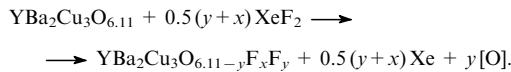
Рис. 1. Температурная зависимость равновесного состава газовой смеси, содержащей 1 моль XeF₂, при 1 атм.⁴¹
1 — XeF₂, 2 — XeF₄, 3 — Xe, 4 — F₂.

концентрация XeF₂. При температуре реакции выше 673 К становится заметной диссоциация XeF₂ с образованием F₂ и Xe.

Можно выделить следующие основные реакции, протекающие при фторировании дифторидом ксенона в разных температурных интервалах. В работе⁴⁴ показано, что при фторировании YBa₂Cu₃O_{6.11} (фаза Y123) в интервале температур от 423 до 573 К основным процессом является внедрение фтора в структуру сложного купрата

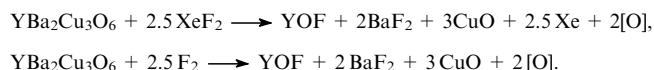


В результате этой реакции формальная степень окисления меди возрастает от +1.74 в исходной сильно восстановленной фазе YBa₂Cu₃O_{6.11} до +2.03—+2.14 во фторированных образцах. Повышение температуры до 673 К приводит к протеканию конкурирующей реакции анионного обмена, т.е. к замещению части атомов кислорода на фтор. Анионный обмен вызывает частичное восстановление катионов меди, так как при образовании фторированной фазы один анион O²⁻ замещается на один анион F⁻. Однозначно выделить температурные области, в которых процессы внедрения фтора и анионного обмена протекают автономно, невозможно; оба конкурирующих процесса могут протекать и одновременно



Можно лишь отметить, что с повышением температуры анионный обмен усиливается и начинает преобладать над процессом внедрения фтора. Так, взаимодействие окисленной фазы YBa₂Cu₃O_{6.95} с XeF₂ при 623 К приводит к уменьшению степени окисления меди от +2.30 до +2.22, что свидетельствует об образовании более восстановленной фазы, т.е. о частичном замещении атомов кислорода на F. Кислород, выделяющийся в ходе этого процесса, поглощается стенками медной ампулы с образованием Cu₂O, поэтому он не может выступать в качестве окислителя. Парциальное давление кислорода в ампуле при 603 К lnP_{O₂} = -22.2 (атм), соответствующее равновесному давлению кислорода над смесью Cu и Cu₂O при этой температуре, сопоставимо с парциальным давлением кислорода над сильно восстановленной фазой YBa₂Cu₃O_{6.1} (lnP_{O₂} = -21.1 (атм)) при той же температуре.⁴⁴

Тем не менее можно направить процесс в сторону преимущественного внедрения фтора или преимущественного анионного замещения, меняя температурный интервал, что может быть использовано для выбора пути допирования с целью создания сверхпроводников *p*- или *n*-типа. Конечной стадией реакции анионного обмена является разрушение структуры сложного оксида меди (в температурном интервале 673–773 К) под действием дифторида ксенона или фтора, образующегося при его разложении:



III. Структурные трансформации при фторировании сложных купратов

Как отмечалось выше, ионные радиусы кислорода и фтора близки, и простая замена атомов кислорода на эквивалентное количество атомов фтора не должна приводить к существенным изменениям структуры сложного оксофторида меди по сравнению со структурой сложного оксида, но должна сопровождаться уменьшением формальной степени окисления меди. В качестве примера такого замещения можно привести твердые растворы Nd₂CuO_{4-x}F_x, имеющие тетрагональную структуру T'-фазы (Nd₂CuO₄) (рис. 2). Увеличение степени замещения атомов O на F сопровождается ростом параметра *a* элементарной ячейки, так как уменьшение формальной степени окисления меди приводит к увеличению степени заселенности разрыхляющей σ*-зоны и удлинению экваториальной связи Cu—O_{eq}. Одновременно происходит незначительное сжатие структуры вдоль оси *c*, что может быть связано с различием ионных радиусов кислорода и фтора.^{4,28}

Исследование фторированных образцов при помощи анализа тонкой структуры края рентгеновской полосы поглощения показало, что фтор замещает кислород в тетраэдрически координированных позициях флюоритового блока Nd₂O₂.⁴⁵ Искажения кристаллической структуры твердых растворов Nd₂CuO_{4-x}F_x и Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ изучали методами электронной дифракции и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР).⁴⁶ Наблюдавшиеся разнообразные варианты сверхструктур были одинаковы для фторированных соединений и не были связаны с замеще-

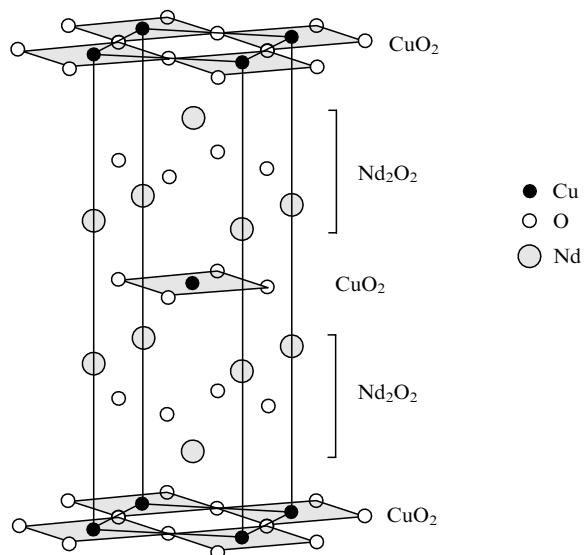


Рис. 2. Кристаллическая структура Nd₂CuO₄.

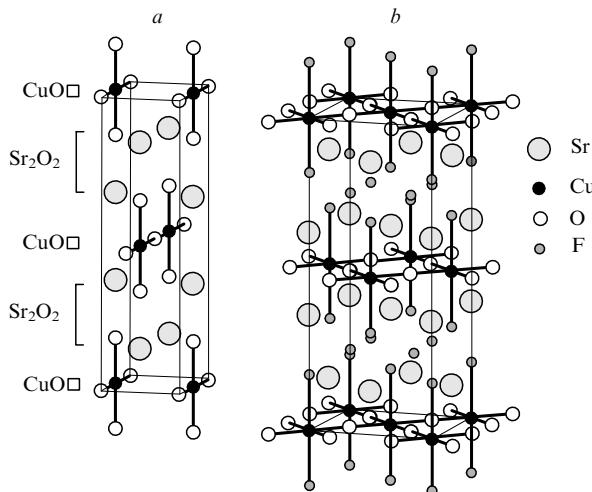


Рис. 3. Кристаллическая структура Sr_2CuO_3 (а) и $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ (б).

нием кислорода на фтор, а возникали, по-видимому, из-за упорядочения анионов и анионных вакансий, образующихся при отжиге образцов при 523–1023 К в вакууме. Исследование сверхпроводящего образца $\text{Nd}_2\text{CuO}_3.8\text{F}_0.2$ методом ПЭМВР не показало какой-либо сверхструктуры для этого соединения.⁴

Вследствие появления сверхстехиометрических анионов в структуре за счет внедрения фтора или при обмене одного аниона O^{2-} на два иона F^- могут происходить структурные трансформации — изменения координационных полизэдротов, межатомных расстояний, пространственной симметрии, вплоть до полной перестройки кристаллической структуры. Так, купрат стронция Sr_2CuO_3 имеет структуру, близкую к структуре La_2CuO_4 , однако за счет упорядочения атомов кислорода и анионных вакансий вместо слоев CuO_2 в структуре Sr_2CuO_3 присутствуют цепи связанных общими вершинами квадратов CuO_4 (рис. 3,а), что соответствует составу слоя $\text{CuO}\square$. Фторирование Sr_2CuO_3 вызывает перегруппировку атомов кислорода и их миграцию из блока Sr_2O_2 в экваториальное окружение атомов меди.^{19,47} Вследствие этого в сложном оксофториде $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ образуются проводящие слои CuO_2 (рис. 3,б). Внедрение дополнительных атомов фтора в тетраэдрические пустоты блока Sr_2O_2 приводит к тому, что концентрация дырок в зоне проводимости оказывается выше оптимальной, но при последующем восстановительном отжиге достигается необходимая степень допирования и соединение переходит в сверхпроводящее состояние при 46 К. Замещение части стронция на барий с образованием твердого раствора $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ позволяет поднять T_c до 64 К ($x = 0.6$).²⁰ На основании расчета энергии электростатического взаимодействия авторами работ^{19,47} было предположено, что движущей силой анионной перегруппировки является разность энергий кристаллической решетки соединения с атомами фтора в аксиальных вершинах октаэдров вокруг атомов меди и кристаллической решетки того же соединения с расположением фтора в экваториальных позициях с формированием слоев CuOF .

Следствием внедрения дополнительных анионов в вакантные позиции анионной подрешетки соединений $\text{B}_m\text{A}_2\text{A}'_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+m\delta}$ является увеличение КЧ у В-катионов, у которых оно было меньше 6. Если такими катионами являются Cu^{2+} , то дополнение их координационного окружения до октаэдра должно приводить к деформации кристаллической структуры, сопровождающейся увеличением расстояния между слоем, содержащим катионы меди, и соседними слоями, содержащими А-катионы. Октаэдр $\text{Cu}(\text{O},\text{F})_6$ подвергается тетрагональному искажению за счет

эффекта Яна–Теллера, обусловленного несимметричным заселением e_g -уровня ($3d_z^23d_{x^2-y^2}^1$). В результате расстояние $\text{Cu}—\text{O}_{\text{ax}}$ становится намного больше расстояния $\text{Cu}—\text{O}_{\text{eq}}$, что приводит к увеличению межслоевых расстояний в структуре. Так, при формировании октаэдра вокруг атомов меди в $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ значительно увеличивается параметр элементарной ячейки c ($c = 13.468 \text{ \AA}$)¹⁹ по сравнению с параметром в исходном соединении Sr_2CuO_3 ($a = 12.716 \text{ \AA}$).⁴⁸

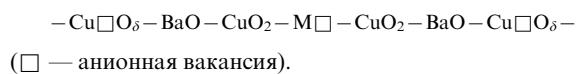
Если в В-подрешетке присутствуют катионы с устойчивым КЧ меньше 6, например Ga^{3+} в тетраэдрическом окружении в структурах фаз $\text{Ga}1201$ (MACuGaO_5 , $\text{M} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}; \text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$)^{49,50} и $\text{Ga}1212$ ($\text{Y}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{GaO}_7$),⁵¹ то такие структуры, в том числе и слои CuO_2 , могут искажаться за счет упорядочения атомов кислорода и анионных вакансий в слоях $\text{B}(\text{O},\square)_2$. Деформация структуры может быть причиной отсутствия сверхпроводящих свойств. Заселение вакантных позиций дополнительными анионами при фторировании приводит к уменьшению деформаций вплоть до образования структуры, характеризующейся более высокой пространственной симметрией и недеформированными проводящими слоями. Такого же эффекта можно ожидать, если фторирование вызывает изменение размеров структурных блоков в плоскости слоев CuO_2 , способствующее установлению соразмерности между ними и снятию структурных искажений, возникающих при «адаптации» структурных блоков друг к другу. Если же фтор внедряется в межслоевые пустоты структуры с завершенной анионной подрешеткой, то наиболее вероятным следствием будет понижение симметрии из-за смещений атомов из идеальных позиций для минимизации электростатического отталкивания между анионами в межслоевых пустотах и анионами соседних атомных слоев.

Таким образом, сверхпроводящие свойства сложных оксофторидов меди определяются не только характером изменения степени окисления меди за счет различных механизмов фторирования, но и возможными структурными трансформациями.

IV. Структура, синтез и сверхпроводящие свойства различных классов оксофторидов меди

1. Фторирование фаз $\text{MV}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}$) и $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14+\delta}$

Перовскитоподобная аниондефицитная структура фаз $\text{MV}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ (фазы M123) с параметрами $a \approx b \approx a_p$, $c \approx 3a_p$, где a_p — параметр перовскитной субъячейки (рис. 4,а) включает последовательность слоев



Анионные позиции в слое $\text{Cu}\square\text{O}_\delta$ (слой Cu1) могут быть полностью вакантны при $\delta = 0$, что отвечает структуре тетрагональной сильно восстановленной фазы M123, не являющейся сверхпроводником (формальная степень окисления меди + 1.67). Атомы Cu1 (см. рис. 4,а) находятся в гантельной координации, характерной для катионов Cu^{+} . При $\delta \approx 1$ атомы кислорода упорядоченно занимают половину вакантных позиций в слое Cu1, дополняя координационное окружение меди до квадрата. Цепи соединенных общими вершинами квадратов CuO_4 ориентированы вдоль оси b , что приводит к ромбическому искажению структуры. Концентрация дырок в соединениях с $\delta \approx 1$ близка к оптимальной и среди соединений $\text{MV}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ они имеют наивысшие температуры перехода в сверхпроводящее состояние: $T_c = 92$ –94 К.

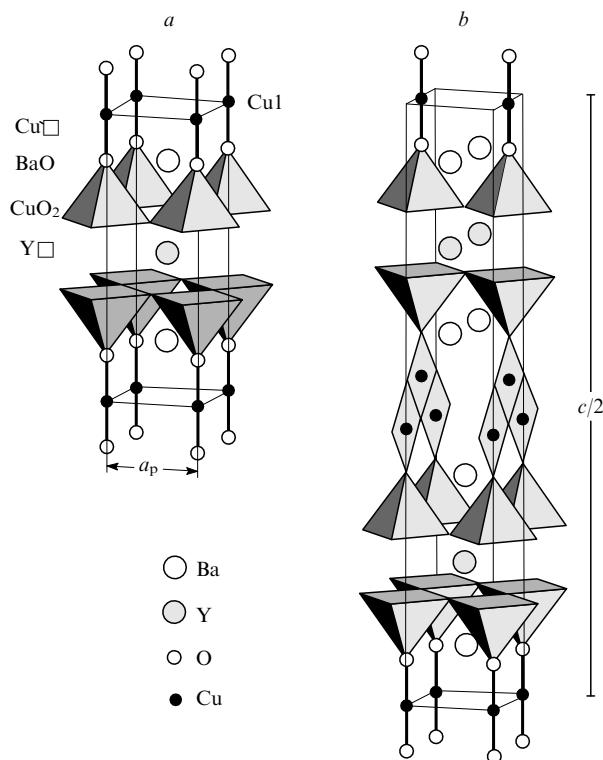


Рис. 4. Кристаллическая структура $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (а) и $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14+\delta}$ (б).

Структура соединения $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14+\delta}$ (фаза Y247) родственна структуре $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ (Y123), но отличается от нее наличием цепей, состоящих из сдвоенных медь-кислородных квадратов (см. рис. 4, б). В структурах обеих фаз вместо атомов кислорода в анионных позициях слоя Cu1 могут располагаться атомы фтора. Фторированию фазы Y123 с различным содержанием кислорода посвящены многочисленные работы, результаты которых кратко обобщены ниже.

Фтор внедряется в структуры частично восстановленных или полностью окисленных образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ ($\delta \geq 0.65$) и занимает вакантные позиции в слое Cu1 вдоль обоих направлений a и b ромбической ячейки. Заселение позиций происходит последовательно: при малой степени фторирования фтор занимает преимущественно позицию $(0, 1/2, 0)$; методом нейтронной порошковой дифракции показано,⁵² что после достижения заселенности 80% этой позиции фтор начинает внедряться в позицию $(1/2, 0, 0)$. Такая схема заполнения позиций согласуется с увеличением степени ромбического искажения элементарной ячейки для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}\text{F}_{0.15}$ и последующего его уменьшения для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}\text{F}_{0.3}$. При фторировании $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ отмечено повышение T_c от 65 до 90 K.

При фторировании сильно восстановленного образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$ электрохимическим методом наблюдается ромбическое искажение его тетрагональной структуры.⁵³ Внедрение фтора вызывает появление размытого сверхпроводящего перехода с $T_c = 55 - 60$ K, что близко к T_c для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$.

Фторирование сильно окисленной фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ с δ , близким к 1, в подавляющем большинстве случаев позволяет получать соединения с T_c , не превышающим значения, достигнутого для образца, оптимально допированного кислородом.^{22, 23, 53, 54} Сообщалось, однако, что обработка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ смесью азота и фтора приводит к повышению T_c от 92 до 96 K (см.⁵⁵).

Увеличение степени фторирования исходной фазы Y123 независимо от содержания сверхстехиометрического кислорода в ней приводит к образованию фторированной фазы с тетрагональной элементарной ячейкой.^{53, 56} При фторировании, как и при внедрении кислорода, наблюдается сжатие структуры вдоль оси c . Это свидетельствует о сходстве координационного окружения атомов меди во фторированных и допированных кислородом фазах Y123, а также о значительном количестве анионных вакансий в слое Cu1, сохраняющемся даже при высокой степени фторирования. Тетрагональная симметрия, как показано на примере образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.65}$, обработанного NF_3 (см.⁵⁶), возникает из-за статистического заселения позиций $(1/2, 0, 0)$ и $(0, 1/2, 0)$ анионами (заселенность позиций 68%).

Возможность существования сложного оксофторида $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6\text{F}_2$, в структуре которого анионные вакансии в слое Cu1 полностью заполнены атомами фтора, была предсказана Кистенмакером.⁵⁷ Степень окисления меди в этом соединении должна быть равна + 2.33; это значение соответствует степени окисления меди в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (фаза Y123, допированная кислородом). Оксифторид должен иметь тетрагональную симметрию (благодаря замене медь-кислородных цепочек на двумерные слои Cu_2F_2) и проявлять сверхпроводящие свойства. Очевидно, что параметр c тетрагональной ячейки сложного оксофторида $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6\text{F}_2$ должен быть значительно больше аналогичного параметра оксидной фазы вследствие проявления эффекта Яна–Теллера в октаэдрах CuO_2F_4 .

Чтобы образовался сложный оксофторид $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6\text{F}_2$, исходное соединение должно содержать как можно меньше кислорода в слое Cu1. Фторирование восстановленного несверхпроводящего соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.11}$ привело к сильным изменениям рентгеновской дифракционной картины, увеличению степени окисления меди до + 2.14 и появлению сверхпроводимости при 94 K (объем сверхпроводящей фазы ~25%). Дифрактограмма фторированного соединения характеризуется наличием узких интенсивных рефлексов с индексами Миллера $hk0$. Рефлексы общего типа hkl практически отсутствуют. На основании этих данных определили только параметр $a = 3.869 \text{ \AA}$ тетрагональной ячейки фторированного соединения и предположили существование сильного беспорядка, а также наличие многочисленных дефектов вдоль направления c .⁴⁴

Структура фторированного образца изучена с использованием метода ПЭМВР в совокупности с локальным рентгеноспектральным анализом, подтвердившим присутствие фтора в кристаллитах. Картина электронной дифракции и изображения, полученные методом ПЭМВР (рис. 5), однозначно свидетельствуют об образовании нового соединения с параметрами элементарной ячейки $a \approx 3.87$, $c \approx 13 \text{ \AA}$ (см.⁵⁸).

Домены этого соединения (фаза F2) или протяженные дефекты чередуются в кристаллитах с доменами исходной структуры (фаза F1). Локальный рентгеноспектральный анализ показал, что содержание фтора в фазе F2 намного больше, чем в фазе F1 (точно определить содержание фтора этим методом нельзя). Значительное уширение и уменьшение интенсивности линий с ненулевыми индексами Миллера l в рентгеновских дифракционных экспериментах обусловлено малыми размерами доменов вдоль направления [001]. Сравнение экспериментально наблюдавшегося контраста на изображениях, полученных методом ПЭМВР, с результатами расчетов с использованием различных структурных моделей позволило сделать вывод, что увеличение параметра c для фазы F2 связано с увеличением расстояния между слоями BaO и Cu1, но не между слоями CuO_2 и Y^\square . С учетом этого было высказано предположение о том, что внедрение фтора происходит в вакантные анионные позиции слоя Cu1 и

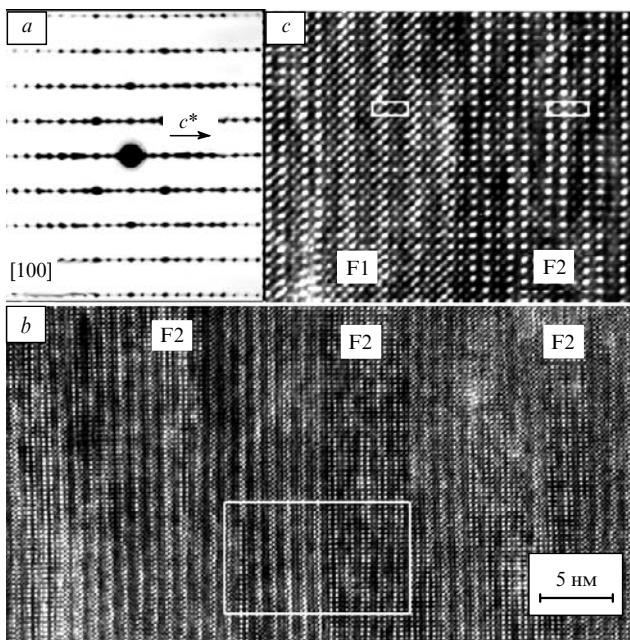


Рис. 5. Изображение, полученное методами электронной дифракции (*a*) и ПЭМВР (*b*, *c*) вдоль направления [100]. Образец получен обработкой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.11}$ дифторидом ксенона при 623 К в течение 50 ч.

сопровождается образованием искаженных октаэдров $\text{Cu}_2\text{O}_4\text{F}_4$. Согласно предложенной структурной модели, увеличение аксиального расстояния $\text{Cu} - \text{O}$ от 1.85 Å в исходном соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.11}$ до 2.3–2.5 Å во фторированном соединении должно приводить к значениям параметра *c* в структуре $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6\text{F}_2$, равным 12.8–13.2 Å. Результаты электронно-микроскопического исследования подтвердили это предположение, а также позволили сделать вывод о

синтезе нового сверхпроводящего оксофторида состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6\text{F}_2$. Схема структурных превращений при внедрении в исходную тетрагональную структуру $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ атомов кислорода и фтора представлена на рис. 6.

Другое соединение, сходным образом меняющее свои свойства при фторировании, — $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14+\delta}$ (фаза Y247). Внедрение атомов фтора в структуру сильно восстановленного оксида $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14.09}$ приводит к повышению T_c с 30 до 62 К и увеличению параметра элементарной ячейки *c* от 50.6 до 53.5 Å.⁵⁹ Структура фторированной фазы Y247, в отличие от структуры фторированной фазы Y123, остается ромбической, так как фторирование не влияет на цепи, образованные сдвоенными медью-кислородными квадратами Cu_4 , хотя степень ромбического искажения несколько уменьшается.

Методом ПЭМВР показано, что внедрение фтора в фазы Y123 и Y247 происходит негомогенно. Полностью фторированная фаза состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6\text{F}_2$ была обнаружена в виде протяженных доменов в матрице частично фторированной фазы Y123. Во фторированной фазе Y247 области с полным заселением позиций в слое Cu1 фтором присутствуют только в виде локальных дефектов (рис. 7). Такая же микроструктура обнаружена и у фторированных фаз $\text{M}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.12}$ ($\text{M} = \text{Dy}$, Ho и Tm).⁶⁰ В отличие от фазы Y123 взаимодействие фаз M123 с XeF_2 протекает в основном по механизму анионного обмена, что не позволяет достичь подходящей для появления сверхпроводимости степени окисления меди.

2. Фторпроизводные ртутьсодержащих сверхпроводящих купратов $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (Hg1201) и $\text{Hg}_{0.8}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg1223)

Фтор, внедряющийся в структуры Y123 и родственные ей фазы, образует в слоях Cu1 прочные связи с катионами меди, изменяя их координационное окружение и межатомные расстояния (рис. 8). Особенностью строения ртутьсодержащих купратов является наличие анионной позиции (1/2, 1/2, 0) в ртутном слое. Эта позиция может быть частично заселена атомами кислорода или фтора, что приводит к изменению

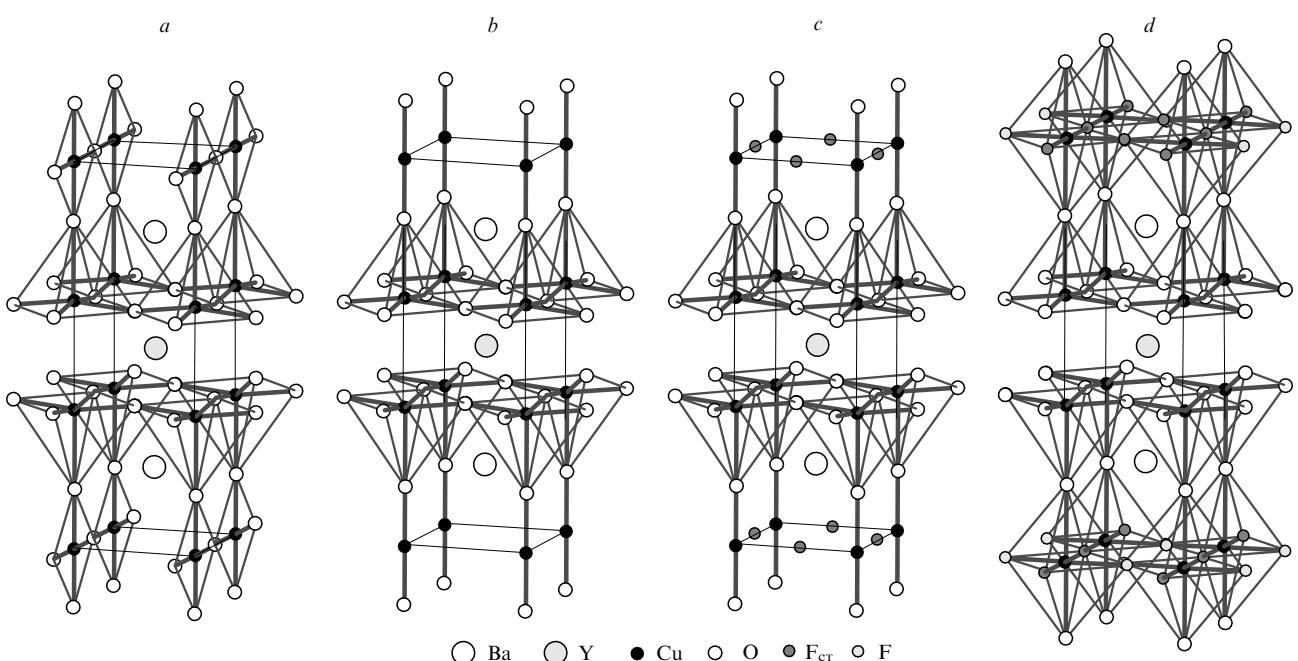


Рис. 6. Схема структурных преобразований в фазе Y123 при внедрении кислорода и фтора. *a* — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$; *b* — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$; *c* — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6\text{F}$; *d* — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6\text{F}_2$.

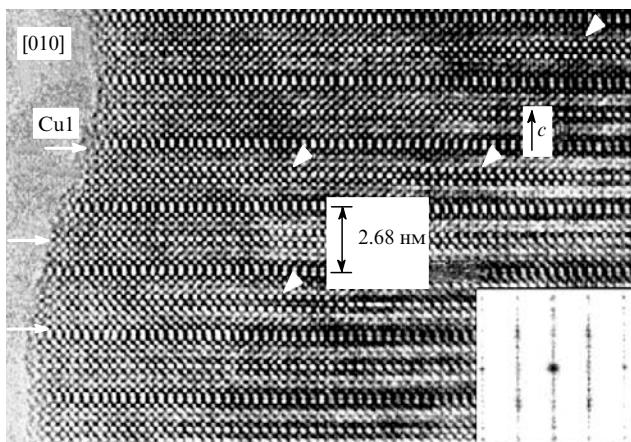


Рис. 7. Изображение зоны [010], полученное методом электронной микроскопии высокого разрешения. Стрелками отмечены локальные дефекты, представляющие собой включения образовавшейся фазы $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14}\text{F}_2$. На вставке приведено изображение оптической дифракции.

концентрации дырок в зоне проводимости. Отсутствие стерических затруднений и слабое взаимодействие этих анионов с катионами ртути обусловлены устойчивой гантелиобразной координацией катионов Hg^{2+} . Благодаря образованию длинной и слабой связи $\text{Hg}-\text{O}(\text{F})$ в плоскости слоя, внедрение в него анионов не должно приводить к значительным структурным изменениям, которые наблюдались для фаз Y123 и Y247.⁶¹ На основании сравнительного анализа свойств образцов, окисленных фтором или кислородом (сравнивали содержания анионов, формальные степени окисления меди, структурные параметры и температуры перехода в сверхпроводящее состояние), сделаны важные выводы о природе сверхпроводимости в ртутных купратах.

В первых экспериментах по синтезу фторированных фаз Hg1212 и Hg1223 в качестве источника фтора использовали BaF_2 (см.⁶²) или CuF_2 (см.⁶³). Эксперименты проводили при высоких (923–1073 К) температурах. В результате получали многофазные образцы, в которых присутствовали сверхпроводящие фазы, с параметрами кристаллических решеток, близкими к параметрам соответствующих фаз в образцах, насыщенных кислородом.

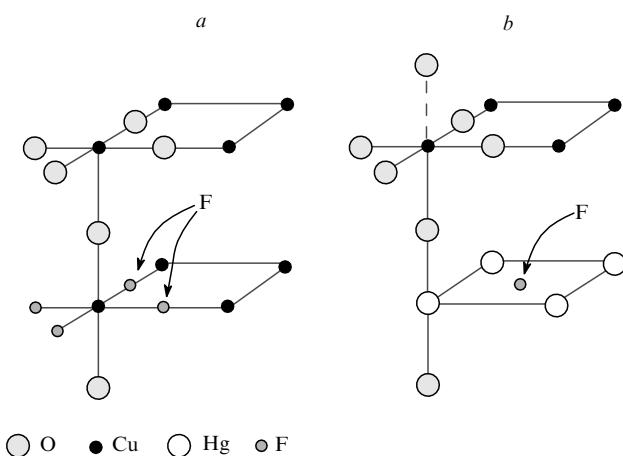
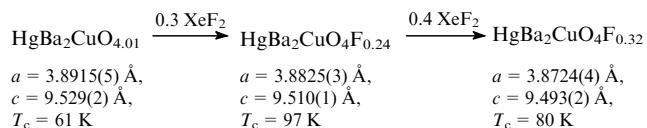


Рис. 8. Схема внедрения атомов фтора в структуры фаз Y123, Y247 (a) и Hg1201, Hg1223 (b).

Взаимодействие ртутьсодержащих купратов с дифторидом ксенона протекает при достаточно низких температурах (423–473 К), что позволяет осуществлять фторирование преимущественно путем внедрения фтора, при этом значительно снижается вероятность реакции анионного обмена. При фторировании сильно восстановленной фазы $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4.01}$ с $T_c = 61$ К критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние меняется: при низких степенях фторирования T_c достигает максимального значения 97 К, а затем уменьшается. При слишком высокой степени окисления (переокислении) меди сверхпроводимость может быть полностью подавлена.⁶⁴ Сказанное иллюстрирует следующий пример:



Присутствие атомов фтора в ртутном слое однозначно доказано методом ЯМР на ядрах ^{19}F (см.^{65,66}). По температурным зависимостям скоростей спин-решеточной релаксации ^{19}F для оптимально допированного фтором и переокисленного образцов Hg1201 можно судить о возможном распределении атомов по кристаллографическим позициям в этих структурах. В оптимально допированном соединении атомы фтора находятся в позиции (1/2, 1/2, 0); при повышении содержания фтора происходит частичная замена кислорода на фтор в позиции (0, 0, ~0.21) (аксиальная вершина октаэдра CuO_6).⁶⁷ Структуры соединений с оптимальным уровнем допирования фтором ($T_c = 97$ К) и переокислением ($T_c \approx 80$ К) уточняли, используя метод нейтронной порошковой дифракции. По результатам уточнения число анионов в позиции (1/2, 1/2, 0) в ртутном слое составило 0.24(2) и 0.32(2) для первого и второго соединений соответственно. Эти значения существенно больше, чем значения заселенности, найденные для окисленных кислородом фаз Hg1201 с близкими T_c (0.124(9) и 0.19(1) соответственно).⁶⁸ Зависимости T_c от содержания фтора или кислорода в ртутном слое имеют куполообразный вид, однако кривая для фторированных образцов сдвинута в сторону больших значений δ (рис. 9). Видно, что для достижения одинаковых значений T_c и соответствующего уровня допирования требуется вдвое больше фтора, чем кислорода, что соответствует различию формальных зарядов O^{2-} и F^- . Этот факт подтверждает ионную модель допирования ртутных купратов — один атом

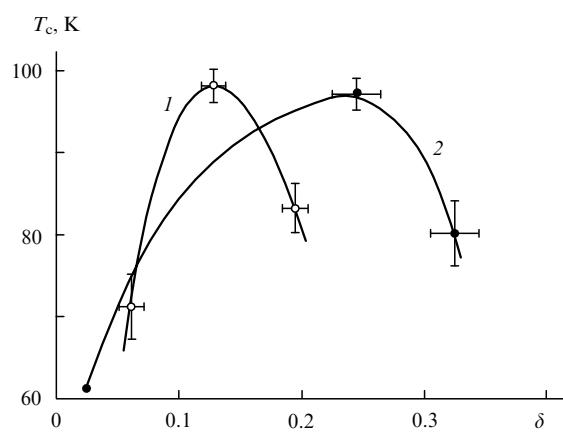


Рис. 9. Зависимость T_c от содержания избыточного кислорода (1) или фтора (2) в фазе Hg1201.

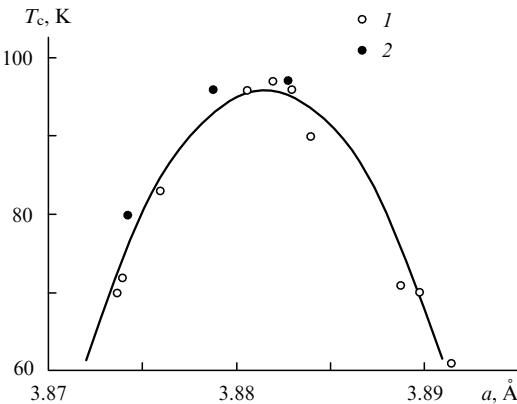


Рис. 10. Зависимость T_c от параметра a элементарной ячейки для допированного кислородом (1) и фторированного (2) образцов Hg1201.

кислорода создает вдвое большее число дырок в зоне проводимости, чем один атом фтора.

Зависимость T_c от параметра a элементарной ячейки (или от межатомного расстояния $\text{Cu} - \text{O}_{\text{eq}}$ в плоскости слоя CuO_2) и для фторированных, и для окисленных кислородом образцов можно аппроксимировать единой параболической кривой с максимумом при 97 К и $a = 3.882$ Å (рис. 10). Таким образом, в сложных ртутьсодержащих купратах одинаковые значения температур перехода в сверхпроводящее состояние достигаются не только при одинаковом уровне допирования, но и при близких длинах экваториальных связей $\text{Cu} - \text{O}_{\text{eq}}$. Расстояние $\text{Cu} - \text{O}_{\text{eq}}$ при постоянной степени окисления меди практически не зависит от числа сверхстехиометрических анионов. Напротив, расстояние $\text{Cu} - \text{O}_{\text{ax}}$ значительно меняется при варьировании степени заселения анионной позиции в ртутном слое: с увеличением числа сверхстехиометрических анионов связь $\text{Cu} - \text{O}_{\text{ax}}$ становится короче. На рис. 11 представлена практически линейная зависимость этого расстояния от содержания избыточного (δ) кислорода или фтора. Во фторированных соединениях длина этой связи существенно меньше, чем в кислородных с близкими значениями T_c .

Возможной причиной уменьшения расстояния $\text{Cu} - \text{O}_{\text{ax}}$ может быть растяжение гантелеей $\text{Hg} - \text{O}$, вызванное увеличением КЧ атомов ртути за счет появления дополнительных анионов в ртутном слое. Это приводит к сдвигу атома O_{ax} от ртути к меди, сопровождающему заметным сокращением расстояния $\text{Cu} - \text{O}_{\text{ax}}$, при этом длины связей $\text{Cu} - \text{O}_{\text{eq}}$ и T_c

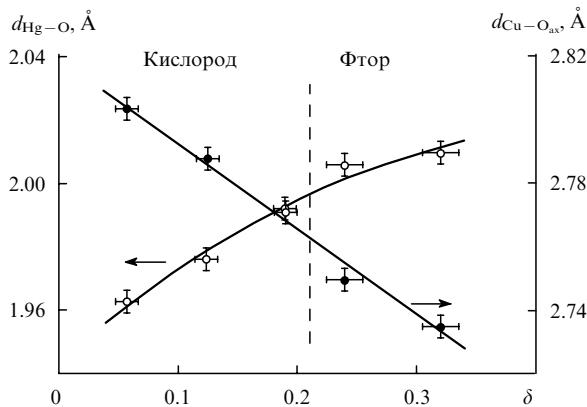


Рис. 11. Зависимость межатомных расстояний $\text{Cu} - \text{O}_{\text{ax}}$ и $\text{Hg} - \text{O}$ от числа атомов кислорода или фтора в ртутном слое.

остаются практически постоянными. Такое изменение межатомных расстояний можно рассматривать как результат анизотропного сжатия октаэдров CuO_6 под действием внешнего давления (~2 ГПа), приложенного вдоль оси c (см.⁶⁹). В соответствии с величиной $dT_c/dP \approx 2 \text{ K} \cdot \text{ГПа}^{-1}$ для оптимально допированного кислородом соединения,⁷⁰ для фторированного образца с $\delta_F \approx \delta_{\text{опт}}$ можно было бы ожидать повышения T_c на ~4 К. Отсутствие различий в значениях T_c для образцов, оптимально допированных фтором и кислородом, свидетельствует, что сжатие связи $\text{Cu} - \text{O}_{\text{ax}}$ мало влияет на рост T_c в ртутьсодержащих купратах при приложении внешнего давления. Наиболее вероятной причиной увеличения T_c , по всей видимости, является сокращение расстояний $\text{Cu} - \text{O}_{\text{eq}}$.

Такой вывод подтвержден результатами исследований фторированных образцов $\text{Hg}_{0.8}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{O}_{8+\delta}$ (фаза Hg1223). Восстановленный образец Hg1223 ($T_c = 100$ К) был разделен на две части, одну из которых отжигали в токе кислорода, а другую — фторировали. Для обоих образцов установлен рост T_c , но у фторированного температура перехода была на 4 К выше (138 К), чем у окисленного кислородом (134 К).^{71,72} Параметры элементарных ячеек a и c этих образцов приведены ниже:

Образец	a , Å	c , Å
$\text{Hg}_{0.8}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{O}_{8+\delta}$	3.8524(4)	15.819(4)
$\text{Hg}_{0.8}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{O}_{8+\delta}$	3.8501(2)	15.773(3)

Уточнение структуры фторированного образца по данным метода нейтронографии показало, что в нем, в отличие от фторированного образца Hg1201, заняты две анионные позиции в ртутном слое: $(1/2, 1/2, 0)$ и $(1/2, 0, 0)$ с заселенностью 27(1) и 10(1)% соответственно.⁷² По-видимому, расположение анионов в позиции $(1/2, 0, 0)$ связано с частичным замещением атомов ртути на медь. Общее число анионов в ртутном слое для фторированного образца с максимальным значением T_c существенно превышает число сверхстехиометрических атомов кислорода в образце, оптимально допированном кислородом (18 и 8% соответственно для позиций $(1/2, 1/2, 0)$ и $(1/2, 0, 0)$).⁷³

Максимальные значения T_c для трех первых членов гомологического ряда ртутьсодержащих сложных купратов $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ и фторированных фаз Hg1201 и Hg1223 линейно зависят от параметра a , причем $dT_c/da \approx 1350 \text{ K} \cdot \text{\AA}^{-1}$ (рис. 12).^{72,74} Можно считать, что T_c для этих соединений зависит от степени сжатия плоскостей CuO_2 , вызванного модификацией химического состава. Близкое значение dT_c/da найдено также при epitаксиальном сжатии тонких монокристаллических пленок $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ (см.⁷⁵).

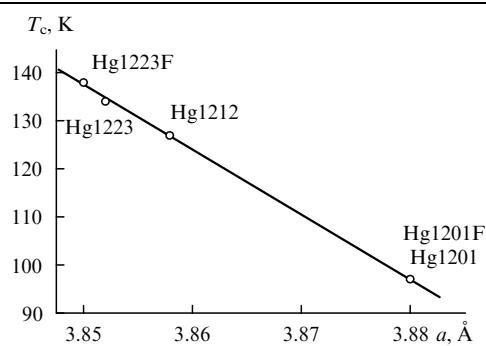


Рис. 12. Зависимость максимальных значений T_c от параметра a элементарной ячейки для окисленных кислородом и фторированных ртутьсодержащих купратов.

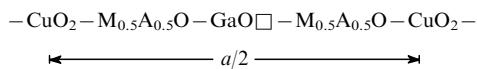
По абсолютной величине $dT_c/d\alpha$, полученное для фторированного образца Hg1223, почти на порядок превосходит $dT_c/d\alpha$, полученное в результате приложения внешнего давления ($dT_c/dP \approx 1.7 \text{ K} \cdot \text{ГПа}^{-1}$, $dT_c/d\alpha \approx -160 \text{ K} \cdot \text{\AA}^{-1}$).⁷⁶ Причина такого различия может заключаться в структурном изменении слоев CuO_2 . В фазе Hg1201 эти слои плоские, а в Hg1212 угол Cu—O—Cu близок к 180° (см.⁷⁷). Под действием высокого внешнего давления происходит «гофрирование» слоев CuO_2 . Например, в структуре Hg1223 угол Cu—O—Cu уменьшается до 175.0° под давлением 2 ГПа, при этом T_c повышается до 138 К. При фторировании фазы Hg1223 угол Cu—O—Cu существенно не изменяется: 178.4° для окисленного образца⁷⁷ и 177.3° для фторированного. Значение валентного угла Cu—O—Cu — важный параметр, влияющий на T_c ; для ВТСП с $T_c > 100$ К отклонение угла от 180° не превышает 4° .

Таким образом, химическое модифицирование структуры, приводящее к уменьшению расстояния Cu—O без изменения степени «гофрирования» слоев CuO_2 — перспективный путь увеличения T_c в сложных сверхпроводящих оксидах меди.

3. Внедрение фтора в структуры несверхпроводящих аниондефицитных перовскитоподобных сложных купратов

Обсудим влияние внедрения атомов фтора на структуру и свойства аниондефицитных медьсодержащих перовскитов, для которых не наблюдалось сверхпроводящих свойств, но которые, тем не менее, могли бы быть сверхпроводниками при достижении достаточного уровня дипиорования и реализации подходящей для проявления сверхпроводимости структуры.

Перовскитоподобные сложные купраты со структурой браунмиллерита MACuGaO_5 ($\text{M} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}; \text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$), которые обозначают как Ga1201 (см.^{49,50}), имеют ромбическую структуру (рис. 13,*a*) с параметрами $a \approx 4a_p$, $b \approx c \approx a_p\sqrt{2}$ (a_p — параметр перовскитной субячейки), состоящую из чередующихся слоев



Катионы галлия и меди находятся соответственно в тетраэдрической и октаэдрической координации. Тетраэдры

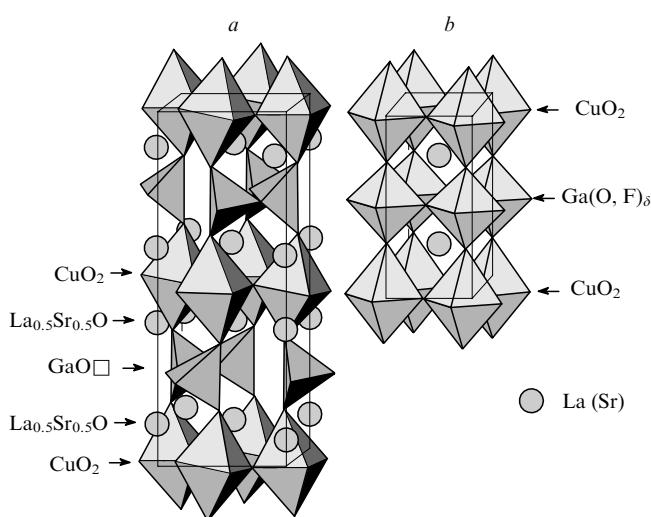
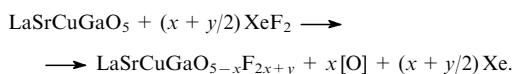


Рис. 13. Кристаллические структуры LaSrCuGaO_5 (*a*) и $\text{LaSrCuGaO}_{5-x}\text{F}_{2x-s}$ (*b*).

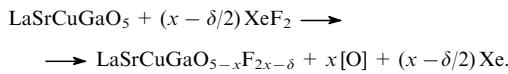
GaO_4 в плоскости слоя $\text{GaO}\square$ соединены друг с другом общими вершинами и образуют цепи вдоль направления *c* элементарной ячейки. Упорядочение атомов кислорода и анионных вакансий в этих слоях приводят к искажению экваториального координационного окружения для атомов меди. Для соединений Ga1201 найдены два коротких (1.89 Å) и два длинных (1.96 Å) расстояния Cu—O.^{78,79} Сильное различие длин связей Cu—O_{eq} в плоскости слоев CuO_2 может быть причиной отсутствия сверхпроводящих свойств у таких соединений, даже если для них достигнута подходящая степень окисления меди. Действительно, твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CuGaO}_5$ (фаза Ga1201) ($0 \leq x \leq 1.2$, максимальная степень окисления меди +2.2) не являются сверхпроводниками.⁸⁰ В то же время гомологи соединений Ga1201 — соединения Ga1212 — являются сверхпроводниками. Такое различие в свойствах связано с различием в координационном окружении атомов меди в этих соединениях. В структуре сверхпроводника $\text{Y}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{GaO}_7$ ($T_c = 44$ К) атом меди занимает положение в центре квадратной пирамиды из атомов кислорода, при этом экваториальные расстояния Cu—O практически одинаковы (1.92 и 1.93 Å).⁵¹

Для появления сверхпроводящих свойств у фаз Ga1201 необходимо не только достичь необходимого уровня дипиорования, но и подавить сильное искажение структуры, вызванное анионным упорядочением в слоях $\text{GaO}\square$. Этого можно добиться внедрением атомов фтора в вакантные анионные позиции. В этом случае наряду с увеличением формальной степени окисления меди будет формироваться пяти- и шестикоординационное окружение для атомов галлия, что будет способствовать уменьшению ромбического искажения и выравниванию экваториальных расстояний Cu—O.

Обработка LaACuGaO_5 ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$) дифторидом ксенона действительно уменьшает искажение элементарной ячейки, вплоть до перехода ромбической фазы в тетрагональную (для $\text{A} = \text{Sr}$) с параметрами $a \approx a_p$, $c \approx 2a_p$ (см.⁸¹). Степень окисления меди при фторировании в значительной степени зависит от условий проведения реакции. Если фторирование проводить долго (150 ч) большим избытком дифторида ксенона при достаточно низкой температуре (573 К), то реакция будет протекать по комбинированному механизму анионного обмена и внедрения фтора:



При таком фторировании степень окисления меди достигнет +2.16. Повышение температуры до 673 К сопровождается некоторым уменьшением степени окисления меди (до +1.95) вследствие преобладания процесса анионного обмена:



Результат структурной трансформации, происходящей при фторировании, представлен на рис. 13,*b*. Избыточные атомы фтора заселяют часть вакантных позиций в слоях $\text{GaO}\square$, при этом координационное окружение атомов галлия приближается к октаэдрическому. Атомы кислорода, фтора и анионные вакансии располагаются неупорядоченно в позициях (1/2, 0, 1/2). При пространственной симметрии $P4/mmm$ и указанных выше параметрах элементарной ячейки слои CuO_2 должны быть плоскими, а расстояния Cu—O в плоскости слоя — одинаковыми. В этом случае структура фторированной фазы будет отвечать критериям, необходимым для появления сверхпроводящих свойств. Однако ни при каком

уровне допирования для фторированных образцов не удалось достичь перехода в сверхпроводящее состояние.

Простейшие оксофториды меди, для которых возможно проявление сверхпроводящих свойств, — гипотетические твердые растворы состава $(\text{La}, \text{Sr})\text{CuO}_2\text{F}$ на основе структуры перовскита. Требуемой степени окисления меди можно достичь за счет гетеровалентного замещения La на Sr в A-подрешетке. Такие твердые растворы должны иметь структуру тетрагонально искаженного перовскита, в которой присутствуют плоскости CuO_2 , а атомы фтора занимают аксиальные позиции в октаэдрическом окружении атомов меди. Синтез может быть осуществлен путем мягкого фторирования аниондефицитных перовскитов с отношением $(\text{La}, \text{Sr})/\text{Cu} = 1$.

Известны разнообразные перовскитоподобные аниондефицитные оксиды меди с трехмерными структурами, различающимися в основном характером упорядочения атомов кислорода и анионных вакансий в плоскости ab перовскитной субъячейки: колонки атомов кислорода, проходящие вдоль направления [001], удаляются в определенном порядке, что приводит к уменьшению КЧ атомов меди с 6 до 5, 4 или 2. К числу таких оксидов принадлежат и твердые растворы $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_8\text{Cu}_8\text{O}_{20-\delta}$ с тетрагональной структурой и параметрами элементарной ячейки $a \approx a_p 2\sqrt{2}$, $c \approx a_p$ (рис. 14).^{82, 83}

Для получения сверхпроводящего соединения необходимо, чтобы при фторировании изменился характер распределения атомов кислорода в исходной структуре таким

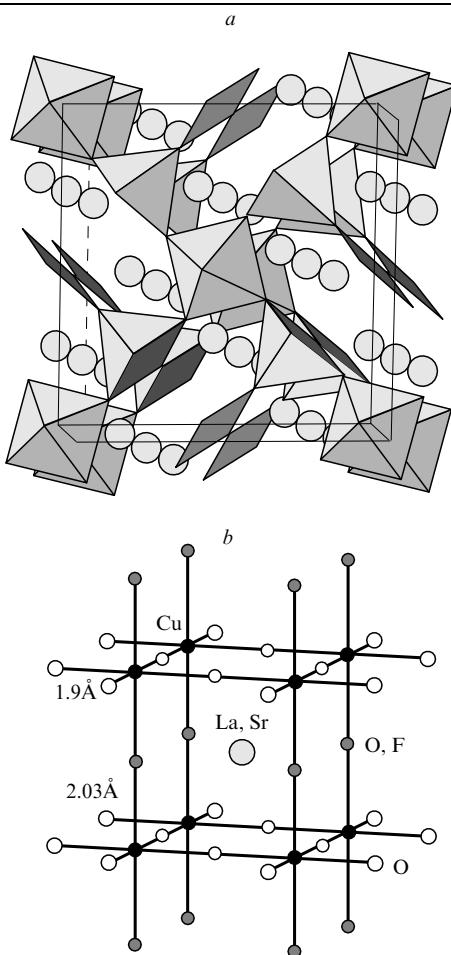


Рис. 14. Схема структурной трансформации $\text{La}_{6.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_8\text{O}_{19.65}$ (a) в $\text{La}_{0.813}\text{Sr}_{0.187}\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{3-\delta}$ (b) при фторировании.

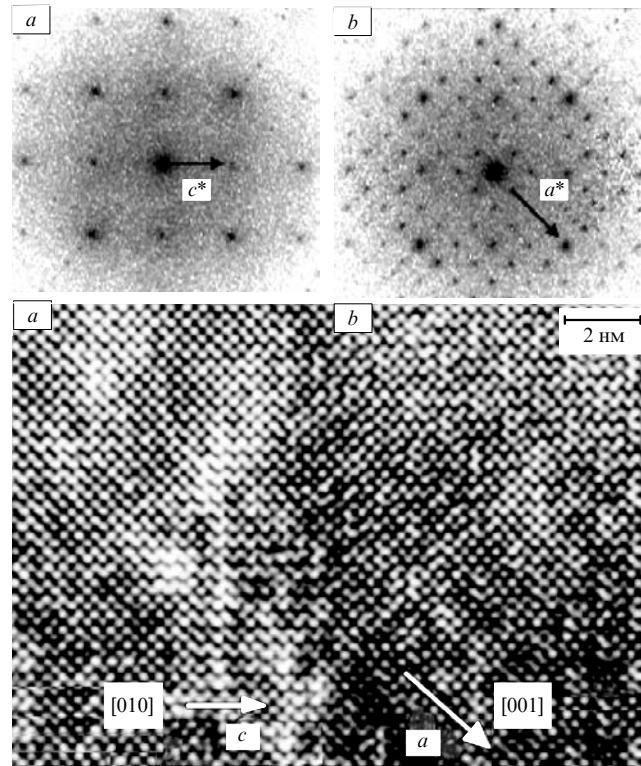


Рис. 15. Изображение, полученное методом ПЭМВР, доменов фторированной $\text{La}_{0.813}\text{Sr}_{0.187}\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{3-\delta}$ (a) и исходной $\text{La}_{6.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_8\text{O}_{19.65}$ (b) фаз. На оптических дифрактограммах показано подавление сверхструктур $a_p 2\sqrt{2}$ при фторировании.

образом, чтобы образовались плоскости CuO_2 . При фторировании $\text{La}_{6.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_8\text{O}_{19.65}$ дифторидом ксенона образуется тетрагональная перовскитоподобная фаза предположительного состава $\text{La}_{0.813}\text{Sr}_{0.187}\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{3-\delta}$ с параметрами элементарной ячейки $a < c \approx a_p$ (см.⁸⁴). В одном образце в пределах одного кристаллита фторированная фаза всегда сосуществует с исходной (рис. 15). Термообработка при 673 К на воздухе приводит к распаду $\text{La}_{0.813}\text{Sr}_{0.187}\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{3-\delta}$ с образованием LaOF и SrF_2 , что свидетельствует о значительном количестве фтора в этой фазе. Структура $\text{La}_{0.813}\text{Sr}_{0.187}\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{3-\delta}$ была уточнена методом Ритвельда и подтверждена при помощи ПЭМВР (см. рис. 14). Анионные позиции в экваториальном окружении атомов меди в этом соединении заняты полностью, а вакансию сосредоточены в аксиальных позициях. Эффект Яна–Теллера, возникающий из-за того, что часть атомов меди имеет октаэдрическую координацию, приводит к удлинению аксиальных расстояний (2.026 \AA) по сравнению с экваториальными (1.896 \AA) и тетрагональному искажению перовскитной ячейки. Оксофторид $\text{La}_{0.813}\text{Sr}_{0.187}\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{3-\delta}$ не проявляет сверхпроводящих свойств.

Два рассмотренных выше примера показали, что заполнение вакантных анионных позиций при фторировании приводит к подавлению структурных искажений, вызванных упорядочением кислородных вакансий. Однако статистическое распределение атомов фтора, кислорода и анионных вакансий по определенным кристаллографическим позициям (например, в экваториальном окружении атомов галлия в структуре фторированных браунмиллеритов или в аксиальных положениях октаэдров $\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{6-\delta}$ в структуре $\text{La}_{0.813}\text{Sr}_{0.187}\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{3-\delta}$) может быть причиной значительных статистических смещений, связанных с присутствием катионов типа В с незавершенной координационной сферой и, как

следствие, вызывать локальные искажения слоев CuO_2 . Этим фактом, а также возможностью частичного замещения кислорода на фтор в слоях CuO_2 можно объяснить отсутствие сверхпроводимости у фторированных аниондефицитных перовскитоподобных купратов.

4. Внедрение атомов фтора в межслоевые пустоты в структурах сложных купратов

Если фторирование аниондефицитных купратов сопровождается чаще всего образованием соединений с более простой высокосимметричной структурой, то фторирование сложных оксидов меди с заполненной анионной подрешеткой, наоборот, чаще приводит к структурным искажениям. Соединения $(\text{M}', \text{M}'', \text{A})_2\text{CuO}_{4-\delta}$ (M' , M'' — катионы редкоземельных металлов разного радиуса, A — катион щелочноzemельного металла) имеют структуры с упорядоченным чередованием слоев CuO_2 и блоков $(\text{M}, \text{A})_2\text{O}_2$, в которых присутствуют межслоевые пустоты, доступные для размещения дополнительных анионов. Эти купраты кристаллизуются в трех структурных типах — T , T' и T^* . В структуре T -фаз (La_2CuO_4 , $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$), структурный тип K_2NiF_4) слои CuO_2 чередуются с блоками $[(\text{La}, \text{A})\text{O})(\text{O}(\text{La}, \text{A})]$, построенными по типу хлорида натрия (рис. 16). Купраты РЗЭ с меньшими ионными радиусами ($\text{M} = \text{Pr} - \text{Gd}$) кристаллизуются в структурном типе T' . Структуру T' -фаз можно представить как результат чередования флюоритоподобных фрагментов $(\text{M})(\text{O}_2)(\text{M})$ (см. рис. 2) и слоев CuO_2 . В T^* -фазах $((\text{La}, \text{M}, \text{Sr})_2\text{CuO}_{4-\delta}$, $\text{M} = \text{Sm} - \text{Er}$) присутствуют оба типа блоков — со структурой флюорита и NaCl , так что структуру этих фаз можно описать такой последовательностью слоев:



Во всех трех структурных типах катионы занимают одни и те же позиции, а распределение анионов в блоках $(\text{M}, \text{A})_2\text{O}_2$ различно. Если считать, что катионы образуют плотноупакованный мотив, то в структуре T -фаз блок $[(\text{M}, \text{A})\text{O})(\text{O}(\text{M}, \text{A})]$ со структурой типа NaCl образуется при размещении атомов кислорода в октаэдрических пустотах плотнейшей упаковки. В структуре T' -фаз флюоритоподобный блок $(\text{M})(\text{O}_2)(\text{M})$ образуется при размещении атомов кислорода в половине тетраэдрических пустот. Таким образом, анионные позиции в блоках $(\text{M}, \text{A})_2\text{O}_2$, занятые атомами кислорода в T -фазе,

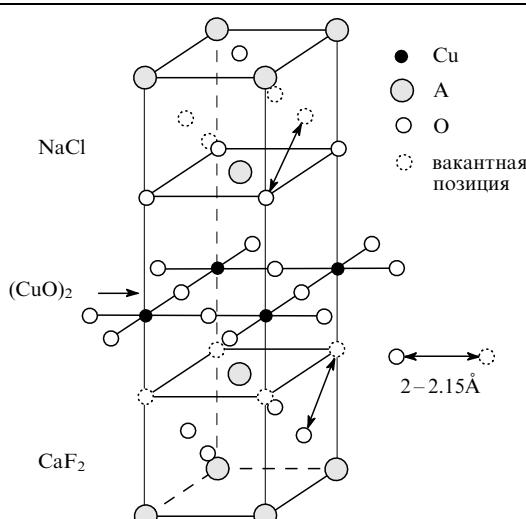
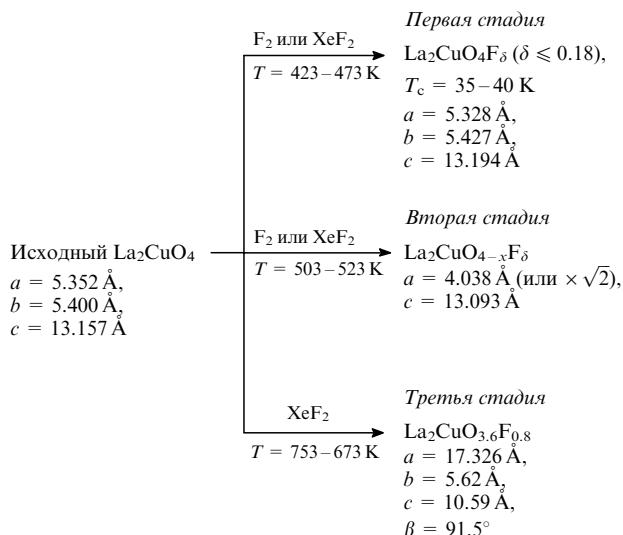


Рис. 16. Схема образования структур срастания при чередовании слоев CuO_2 и блоков $(\text{M}, \text{A})_2\text{O}_2$ со структурой флюорита и/или хлорида натрия.

остаются вакантными в T' -фазе, и наоборот (см. рис. 16). Дополнительные анионы в структурах такого типа будут размещаться в вакантных межслоевых тетраэдрических (в случае блока NaCl) или октаэдрических (в случае флюоритоподобного блока) пустотах. При заселении одновременно обоих типов пустот расстояние между анионами в блоке $(\text{M}, \text{A})_2\text{O}_2$ и анионами в межслоевых пустотах не должно превышать 2–2.15 Å. Расположение одноименно заряженных ионов на таких коротких расстояниях будет дестабилизировать структуру, и из-за электростатического отталкивания анионов она может существенно деформироваться.

Купрат лантана La_2CuO_4 — одно из первых соединений, при фторировании которого было получено соединение, обладающее сверхпроводимостью.^{24, 27, 30, 85–87} При фторировании данного купрата с помощью разнообразных агентов образуются оксофториды, различающиеся в зависимости от условий термообработки структурой и свойствами. Основные стадии внедрения фтора в La_2CuO_4 представлены на схеме 1.

Схема 1



При обработке La_2CuO_4 фтором или XeF_2 при достаточно низкой температуре образуется фторированный купрат лантана с $T_c = 35 - 40 \text{ K}$. Внедрение малых количеств фтора ($\delta \leq 0.18$) в структуру La_2CuO_4 сопровождается увеличением степени ромбического искажения элементарной ячейки и незначительным увеличением параметра c (см.²⁷). Исследования кристаллической структуры исходного и фторированного образцов методом нейтронной дифракции показали, что при малой степени фторирования исходная структура не подвергается значительной перестройке.⁸⁵ Избыточные атомы фтора располагаются в межслоевых пустотах, тетраэдрически окруженных атомами лантана (блок типа NaCl). Внедрение фтора происходит аналогично внедрению атомов кислорода,⁸⁸ причем степень ромбического искажения, зависящая от числа сверхстехиометрических анионов, оказывается близкой для окисленных кислородом и фторированных образцов с близкой анионной стехиометрией ($a = 5.332 \text{ \AA}$, $b = 5.423 \text{ \AA}$, $c = 13.222 \text{ \AA}$ для $\text{La}_2\text{CuO}_{4.18}$).⁸⁹ Фторирование T -фаз с частично замещенными атомами лантана на щелочноzemельный металл может привести к соединениям, проявляющим сверхпроводящие свойства, но только при малых степенях замещения (аналогично эффекту внедрения кислорода). Сверхпроводимость появляется у фторированных твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x < 0.1$, $T_c = 36 - 40 \text{ K}$)^{85, 90} и $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x < 0.15$, $T_c = 32 - 42 \text{ K}$).^{86, 91} При большем содержании стронция или бария T_c для исходных и фторированных образцов остается одинаковой.

При повышении температуры обработки La_2CuO_4 фтором или XeF_2 до 503–523 К (вторая стадия) образуется несверхпроводящий оксофторид с объемноцентрированной тетрагональной ячейкой, отвечающей субъячейке K_2NiF_4 (см.⁸⁷), либо отличающейся от нее только параметром a , равным $\sqrt{2}a_{\text{K}_2\text{NiF}_4}$ ($a_{\text{K}_2\text{NiF}_4}$ — параметр элементарной ячейки K_2NiF_4).⁹² На этой стадии происходит значительное расширение элементарной ячейки в плоскости ab ($a_{\text{K}_2\text{NiF}_4} = a/\sqrt{2} \approx 3.802 \text{ \AA}$ и $a_{\text{K}_2\text{NiF}_4} = 4.038 \text{ \AA}$ для исходного и фторированного образцов соответственно). Методом электронной дифракции обнаружена сверхструктура с $a = 2a_{\text{K}_2\text{NiF}_4}$, $c = 2c_{\text{K}_2\text{NiF}_4}$ (см.⁸⁷), появление которой обусловлено чередованием вакантных и заполненных тетраэдрических пустот вдоль направлений $[001]_{\text{K}_2\text{NiF}_4}$ и $[110]_{\text{K}_2\text{NiF}_4}$ (рис. 17). Такое упорядочение может также сопровождаться кооперативным вращением октаэдров CuO_6 вокруг направления $[\bar{1}10]_{\text{K}_2\text{NiF}_4}$ для достижения максимальных расстояний между атомами кислорода, находящихся в аксиальном окружении из атомов меди и анионами в межслоевых пустотах.

На третьей стадии взаимодействие с XeF_2 протекает в основном по механизму анионного обмена с образованием оксофторида состава $\text{La}_2\text{CuO}_{3.6}\text{F}_{0.8}$ со степенью окисления меди + 2. Это соединение имеет моноклинную структуру, элементарная ячейка определяется следующими векторами:

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_m &= 2(\mathbf{a}_{\text{K}_2\text{NiF}_4} + \mathbf{b}_{\text{K}_2\text{NiF}_4}) + \mathbf{c}_{\text{K}_2\text{NiF}_4}, \\ \mathbf{b}_m &= -\mathbf{a}_{\text{K}_2\text{NiF}_4} + \mathbf{b}_{\text{K}_2\text{NiF}_4}, \\ \mathbf{c}_m &= -\frac{1}{2}(3\mathbf{a}_{\text{K}_2\text{NiF}_4} + 3\mathbf{b}_{\text{K}_2\text{NiF}_4} - \mathbf{c}_{\text{K}_2\text{NiF}_4}), \\ \beta &\approx 91.5^\circ.\end{aligned}$$

Структурная модель, полученная по данным методов электронной дифракции и ПЭМВР, представлена на рис. 18. Заселение 40% тетраэдрических пустот атомами фтора происходит упорядоченно. При таком заселении часть атомов кислорода удаляется из слоев LaO и часть октаэдров CuO_6 преобразуется в квадратные пирамиды CuO_5 . Оставшиеся октаэдры разворачиваются вокруг оси b_m таким образом,

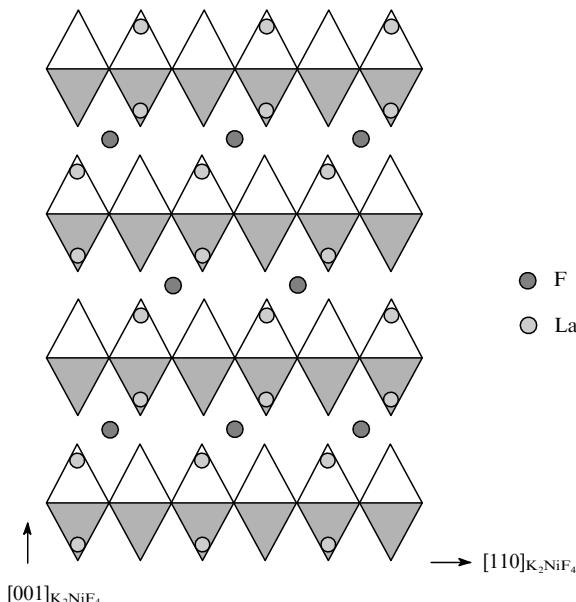


Рис. 17. Модель кристаллической структуры оксофторида, образующегося при фторировании La_2CuO_4 при 523 К. Атомы меди находятся в октаэдрах.

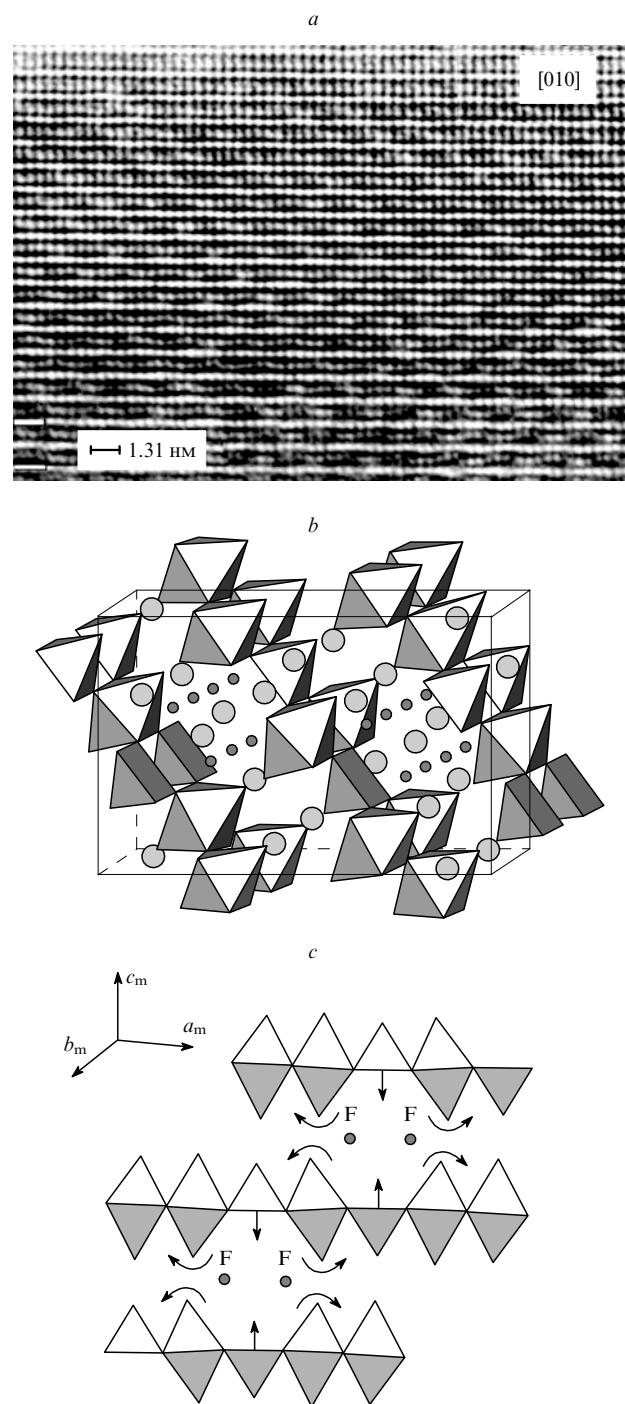


Рис. 18. Изображения, полученные методом ПЭМВР (a), структурная модель (атомы меди в октаэдрах и тетрагональных пирамидах) (b) и проекция, показывающая направления кооперативных атомных смещений в фазе $\text{La}_2\text{CuO}_{3.6}\text{F}_{0.8}$ (c).

чтобы расстояние между аксиальными атомами кислорода и атомами фтора было максимальным. Блоки с заполненными тетраэдрическими позициями и удаленными аксиальными атомами кислорода (флюоритные фрагменты) чередуются с фрагментами структуры хлорида натрия, однако, в отличие от структуры T^* -фаз, чередование происходит не только вдоль направления $[001]_{\text{K}_2\text{NiF}_4}$, но и вдоль направления $[110]_{\text{K}_2\text{NiF}_4}$.

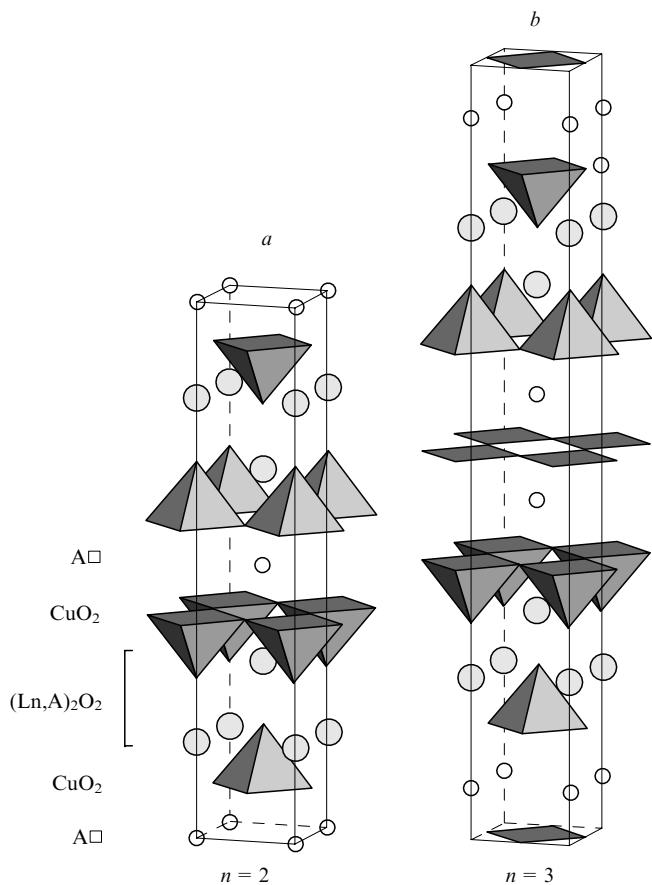
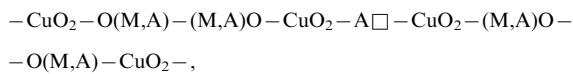


Рис. 19. Кристаллические структуры членов гомологического ряда Раддлесдена – Поппера с $n = 2$ (а), 3 (б).

Купрат лантана La_2CuO_4 можно рассматривать как первый член гомологического ряда купратов со структурами фаз Раддлесдена – Поппера $(\text{M},\text{A})_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ($\text{M} = \text{РЗЭ}$, $\text{A} = \text{Ca}$, Sr) с $n = 1$. В структуре гомолога с $n = 2$ $(\text{M}_{2-x}\text{A}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta})$ присутствуют сдвоенные слои CuO_2 , разделенные слоями $\text{A}\square$:



причем катионная позиция в слое $\text{A}\square$ может быть заселена совместно атомами редкоземельного и щелочноземельного металла, как, например, в случае $\text{A} = \text{Sr}$ (рис. 19). В этом соединении атомы меди имеют координационное окружение в виде квадратной пирамиды. В такой структуре, в отличие от структуры предыдущего члена гомологического ряда, имеются две возможные позиции для размещения дополнительных анионов: в тетраэдрических пустотах блока $(\text{Ln},\text{A})_2\text{O}_2$ и в слое $\text{A}\square$ с дополнением координационного окружения меди до октаэдра.

Поведение этих соединений и La_2CuO_4 при фторировании различно. Обработка $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{1.1}\text{Cu}_2\text{O}_{6.05}$ и $\text{La}_{1.1}\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_2\text{O}_{5.95}$ такими агентами, как F_2 , NH_4F и CuF_2 , приводит сначала к некоторому увеличению параметров тетрагональной элементарной ячейки a и c , однако при увеличении степени фторирования Sr-содержащий образец трансформируется в ромбическую фазу с уменьшением размеров элементарной ячейки в плоскости ab и резким увеличением параметра c (от 20.048 до 21.68 Å).²⁵ Авторы работы²⁵ связывают образование ромбической фазы с большим значением параметра c (и соответственно большим расстоянием между слоями CuO_2) с

заселением атомами фтора позиций в слое $\text{A}\square$ и образованием октаэдрического окружения у части атомов меди. Для $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_2\text{O}_{5.95}$ такого эффекта не наблюдается, что, вероятно, обусловлено меньшим расстоянием между слоями CuO_2 в силу того, что атом кальция меньше атома стронция.

Сверхпроводящие оксофториды этого ряда с $n = 2, 3$ были синтезированы с применением высокого давления. Образцы составов $\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{4.6}\text{F}_2$ и $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}\text{F}_{3.2}$, несмотря на то что содержали значительное количество примесных фаз, проявляли объемную сверхпроводимость ($T_c = 99$ и 111 K соответственно).¹¹ Соединение $\text{Sr}_2\text{NdCu}_2\text{O}_5\text{F}$ оказалось однодифазным и не проявляло сверхпроводящих свойств, так как степень окисления меди в нем +2, но образующийся при частичном замещении неодима на кальций твердый раствор $\text{Sr}_2\text{Nd}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_5\text{F}$ показал сверхпроводящий переход при 85 K.⁹ Предполагается, что во всех этих фазах атомы фтора находятся в блоке типа NaCl и входят в слои $(\text{SrF})(\text{FSr})$ или $(\text{SrO}_{0.5}\text{F}_{0.5})(\text{F}_{0.5}\text{O}_{0.5}\text{Sr})$. Обзор кристаллических структур сверхпроводящих сложных оксогалогенидов меди, относящихся к фазам Раддлесдена – Поппера приведен в работе⁹³.

Среди сложных оксофторидов меди наиболее полно исследованы фторпроизводные Nd_2CuO_4 . В большинстве работ рассмотрены структура и свойства твердых растворов $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$, для которых была обнаружена сверхпроводимость n -типа с $T_c = 27$ K (при $x = 0.3$).³ Как отмечено выше (см. раздел III), замещение части атомов кислорода на эквивалентное количество фтора во флюоритном блоке Nd_2O_2 мало сказывается на кристаллической структуре соединения. Внедрение фтора в структуру Nd_2CuO_4 приводит к образованию новой фазы состава $\text{Nd}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ (см. 94). Это соединение обнаружено методом электронной микроскопии в образцах, полученных фторированием Nd_2CuO_4 при 573–673 K дифторидом ксенона; оно кристаллизуется в моноклинной сингонии (параметры элементарной ячейки $a \approx 12.96$, $b \approx 5.5$, $c \approx 5.8$ Å, $\beta \approx 92^\circ$). Согласно модельной структуре, построенной на основе изображений, полученных методом ПЭМВР, часть анионов, находящихся в позициях, тетраэдрически координированных атомами неодима, образует цепи вдоль оси c , чередующиеся вдоль направления b с цепочками вакантных позиций (рис. 20). Другая часть анионов занимает аксиальные позиции в октаэдрическом окружении атомов меди. Присутствием атомов меди с октаэдрической координацией обусловлено увеличение параметра c с 12.167 в исходной фазе до 12.96 Å во фторированном соединении. Слои октаэдров $\text{Cu}(\text{O},\text{F})_6$ подвергаются искажению за счет кооперативного поворота, необходимого для достижения максимальных расстояний между анионами.

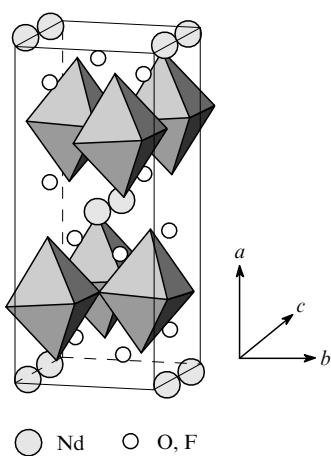


Рис. 20. Кристаллическая структура $\text{Nd}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$.

Структуры $\text{Nd}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ и $\text{La}_2\text{CuO}_{3.6}\text{F}_{0.8}$ сходны: они похожи на структуру фазы T^* и могут рассматриваться как переходные между структурами фаз T и T' , причем в обоих случаях чередование фрагментов типа NaCl и флюоритных происходит не только вдоль оси c тетрагональной субъячейки, но и в плоскости ab . В обоих случаях отношение параметров тетрагональных субъячеек $c/3a \approx 1.08$ попадает в область устойчивости T^* -фаз ($c/3a \approx 1.15$ для T , $c/3a \approx 1.06-1.08$ для T^* - и $c/3a \approx 1.02$ для T' -фаз⁹⁵).

Результаты фторирования T^* -фаз, по-видимому, сильно зависят от их катионного состава. Уточнения кристаллических структур $\text{La}_{1.25}\text{Dy}_{0.75}\text{CuO}_{3.75}\text{F}_{0.5}$ (см.³⁴) и $\text{LaBa}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{CuO}_{3.55}\text{F}_{0.8}$ (см.⁹⁶), полученных при помощи фторирования соответствующих купратов с использованием ZnF_2 и CuF_2 , показали, что избыточные анионы локализованы в тетраэдрических пустотах блока типа NaCl , а флюоритный блок остается неизменным. Межанионное отталкивание и/или уменьшение формальной степени окисления меди приводят к увеличению экваториальных расстояний $\text{Cu}-\text{O}$ с 1.933 до 1.942–1.962 Å и небольшому росту параметра c . Однако в случае $\text{LaBa}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{CuO}_{3.55}\text{F}_{0.8}$ структура сохраняет тетрагональную симметрию, в то время как $\text{La}_{1.25}\text{Dy}_{0.75}\text{CuO}_{3.75}\text{F}_{0.5}$ кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами a и b , увеличенными в $\sqrt{2}$ раз. В обоих случаях обнаружено смещение в плоскости ab аксиальных атомов в пирамидах $\text{Cu}(\text{O},\text{F})_5$ из идеальных позиций, что, по-видимому, обусловлено их взаимодействием с анионами в межслойевых пустотах.

Образцы, полученные фторированием T^* -фазы $\text{LaHo}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CuO}_{3.9}$ дифторидом ксенона, имеют сложную микроструктуру: узкие протяженные домены фазы I находятся в матрице слабофорированной ромбической T^* -фазы (фаза II) (рис. 21).⁹⁷ Результаты исследования методом ПЭМВР показали, что в фазе II с малым содержанием фтора структура флюоритных блоков остается неизменной, а блоки типа NaCl приобретают структуру, сходную со структурой аналогичных блоков в $\text{La}_2\text{CuO}_{3.6}\text{F}_{0.8}$. Фаза I имеет моноклинную элементарную ячейку с $a_m \approx b_m \approx 5.5 \text{ \AA} \approx a_t \sqrt{2}$, $c_m \approx 12.84 \text{ \AA} \approx c_t$, $\beta \approx 91.4^\circ$ (подстрочные индексы m и t относятся соответственно к моноклинной и тетрагональной элементарным ячейкам). Увеличение параметра c_m по сравнению с $c_t = 12.553 \text{ \AA}$, как и в случае T' -фазы, свидетельствует о появлении дополнительных анионов в аксиальных позициях координационного окружения атомов меди. Особенностью строения фазы I является одинаковое распределение анионов по тетраэдрически и октаэдрически координированным позициям, возникающее в результате фторирования исходно различных блоков: $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{O})(\text{OLa}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})$ — блок типа NaCl , $(\text{La}_{0.25}\text{Ho}_{0.75})\text{O}_2(\text{La}_{0.25}\text{Ho}_{0.75})$ — блок типа CaF_2 (см. рис. 21). Следовательно, при высокой степени фторирования структурным изменениям подвергается не только блок типа NaCl , но и блок со структурой флюорита. В фазе I вакантные и занятые тетраэдрические позиции чередуются в «шахматном» порядке, и моноклинное искажение возникает вследствие смещений А-катионов при взаимодействии с упорядоченными атомами кислорода и фтора в тетраэдрических пустотах.

Таким образом, внедрение фтора при фторировании T -, T' - и T^* -фаз непосредственно не затрагивает плоскости CuO_2 , однако они могут искажаться из-за кооперативного поворота координационных полизэдов атомов меди. Фторированию подвергаются блоки $(\text{M},\text{A})_2\text{O}_2$, причем в первую очередь происходит размещение атомов фтора в тетраэдрических пустотах блока со структурой типа NaCl , а флюоритный блок в тех же условиях сохраняет первоначальную структуру. Заселение одновременно двух типов анионных позиций приводит к перестройке структуры этих блоков,

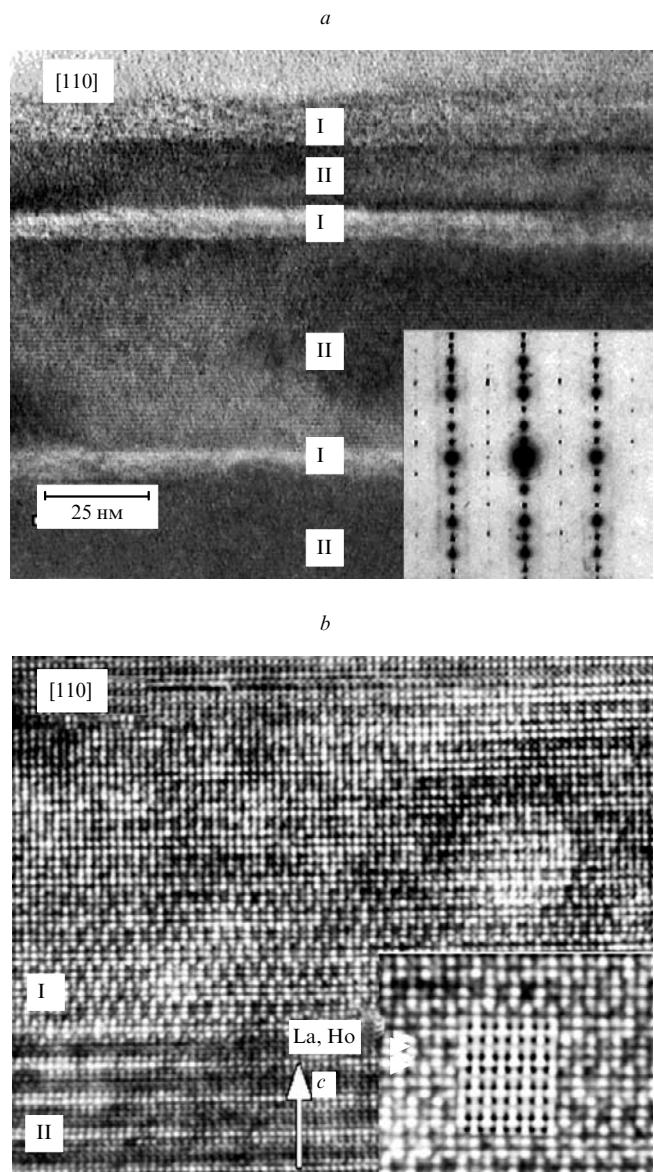


Рис. 21. Электронная микрофотография фторированного образца $\text{LaHo}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CuO}_{3.9}$, полученная с малым увеличением (a) и высоким разрешением (b).⁹⁷

a: на вставке показано соответствующее изображение электронной дифракции; b: на вставке показан увеличенный фрагмент изображения фазы I с наложенным теоретическим изображением, рассчитанным по предложенной структурной модели, стрелками показаны слои $\text{La}_{0.25}\text{Ho}_{0.75}$. I и II — фазы с разным содержанием фтора.

что сопровождается чередованием структурных фрагментов типа NaCl и флюорита в перпендикулярном и параллельном слоям CuO_2 направлениях. Таким образом, структуры фторированных соединений с большим содержанием фтора являются промежуточными между структурами T - и T' -фаз и обнаруживают сходство со строением T^* -фазы. Существенное увеличение параметра c для фторированных T' - и T^* -фаз обусловлено дополнением координационного полизэдра меди до тетрагональной пирамиды или октаэдра.

В блоках типа $(\text{M},\text{A})_2\text{O}_2$ со структурой флюорита или хлорида натрия, где в А-позиции находятся катионы щелочноземельного и/или редкоземельного металла преобладает ионный тип взаимодействия. Поэтому в блоке со структурой типа NaCl связи в слоях $(\text{M},\text{A})\text{O}$ сопоставимы по прочности

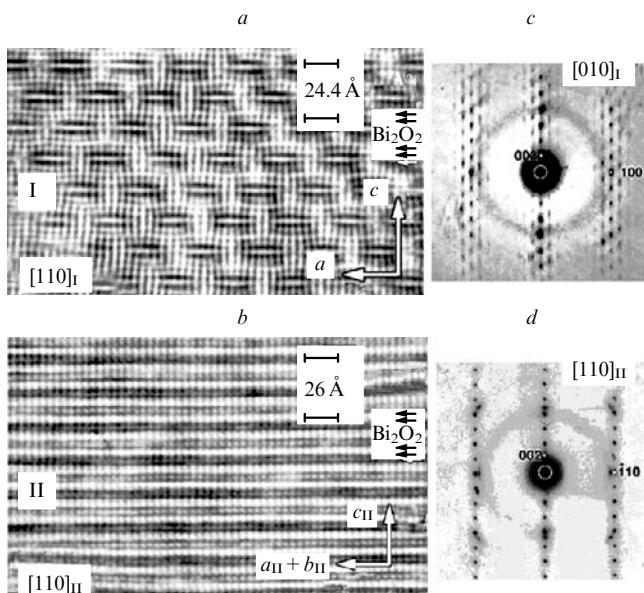


Рис. 22. Изображения, полученные методом ПЭМВР (*a*, *b*), и картины электронной дифракции (*c*, *d*) фторированных фаз Bi2201 с малым (*a*, *c*) и с большим (*b*, *d*) содержанием фтора.¹⁰³ Видно исчезновение несоразмерных модуляций при увеличении степени фторирования.

со связями между соседними слоями (M,A)O. В структуре Bi-содержащих слоистых купратов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ присутствуют блоки Bi_2O_2 со структурой хлорида натрия. В отличие от блоков $(\text{M},\text{A})_2\text{O}_2$ с изотропными химическими связями, в блоке Bi_2O_2 между слоями BiO и OBi реализуется только слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие, что связано с кристаллохимическими свойствами катиона Bi^{3+} . Благодаря такой особенности строения блоков Bi_2O_2 в Bi-со-

держащие купраты могут быть интеркалированы различные галогенсодержащие агенты (I_2 , Br_2 , HgBr_2 , LiI_3).^{98–102} Интеркалированные атомы иода в фазах Bi2212 и Bi2223 образуют дополнительный слой между слоями BiO и OBi, вследствие чего расстояние между этими слоями увеличивается и они сдвигаются друг относительно друга на вектор первовскитной субъячейки ($1/2$, $1/2$, 0); образуется примитивная элементарная ячейка. После интеркаляции структурные модуляции слоев BiO, присущие этому семейству сверхпроводников из-за несоразмерности блока Bi_2O_2 и слоев CuO₂, сохраняются, так как взаимодействие между интеркалированными атомами и слоями BiO и OBi слабое, причем структура последних практически не меняется. В соединениях с интеркалированными атомами F связь Bi–F носит более ионный характер, чем связи Bi с другими галогенами, поэтому результаты внедрения атомов фтора в структуры Bi-содержащих ВТСП будут иными.

Фторирование $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6.33}$ (фаза Bi2201, $T_c = 27$ К) дифторидом ксенона приводит к увеличению размеров элементарной ячейки вдоль оси *c*, а также сопровождается подавлением сверхструктуры $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p$ в плоскости *ab* и исчезновением несоразмерных модуляций (рис. 22), т.е. образованием тетрагональной примитивной элементарной ячейки с $a = 3.837$, $c = 26.18$ Å.¹⁰³ Следовательно, внедряющийся фтор меняет структуру слоев BiO. Избыточные анионы располагаются в пустотах блока Bi_2O_2 , тетраэдрически координированных атомами Bi, так что блок Bi_2O_2 преобразуется в блок $\text{Bi}_2\text{O}_{2-x}\text{F}_{2+x}$, в котором атомы Bi располагаются внутри одношапочкой квадратной антипризмы, образуя короткие связи с атомами F и пять длинных связей с атомами O (рис. 23).

Блоки аналогичного строения были найдены в соединениях гомологического ряда фаз Ауривиллиуса, например в $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$ (см.¹⁰⁴). При сравнении межслоевых расстояний в блоках Bi_2O_2 в фазе Bi2201 и $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{F}_2$ в фазе Ауривиллиуса можно найти причину увеличения параметра *c* при фторировании с 24.35 до 26.18 Å. Расстояние между двумя висмутовыми слоями, находящимися выше и ниже межслоевых пустот, уменьшается от 3.18–3.20 Å в исходной фазе Bi2201 до 2.49–2.56 Å во фторированной фазе Bi2201. Уменьшение обусловлено электростатическим взаимодействием между анионами в межслоевых пустотах и катионами Bi^{3+} (рис. 24). Следует отметить, что атомы кислорода в слоях BiO испытывают отталкивание со стороны межслоевых анионов. Таким образом, если в структуре исходной фазы Bi2201 слои BiO являются практически плоскими и расстояние между слоем атомов висмута и слоем атомов кислорода вдоль оси *c* в этом слое не превышает 0.24–0.26 Å, то в фазе Ауривиллиуса оно возрастает до 0.92–1.07 Å. Это приводит к расщеплению слоя BiO на два слоя, один из которых состоит из атомов висмута, а другой — из атомов кислорода. Несмотря на уменьшение расстояния между слоями катионов висмута, суммарное увеличение размера блока $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{F}_2$ достигает 0.7–1.0 Å, что должно приводить к росту параметра *c* на 1.4–2.0 Å. При увеличении КЧ висмута во фторированной фазе также удлиняется связь Bi–O и увеличивается размер всего блока в плоскости *ab*. Благодаря этому достигается соразмерность блоков $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{F}_2$ и слоев CuO₂, что приводит к подавлению модуляций. Следует отметить, что структура фторированной фазы Bi2201 представляет собой гибрид, в которой сочетаются Bi-содержащие блоки $\text{Bi}_2\text{O}_{2-x}\text{F}_{2+x}$ (как в фазах Ауривиллиуса) и первовскитные блоки $\text{A}_{2n}\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ ($n = 1$). Подобные фазы принадлежат новому гомологическому ряду $\text{Bi}_2\text{A}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n(\text{O},\text{F})_{2n+6}$. Третий представитель этого ряда $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8\text{F}_4$ был получен обработкой фазы Bi2223 соединением $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ (см.³³), хотя в этом случае сверхструктура $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p$ сохраняется. Расстояние между слоями висмута и стронция

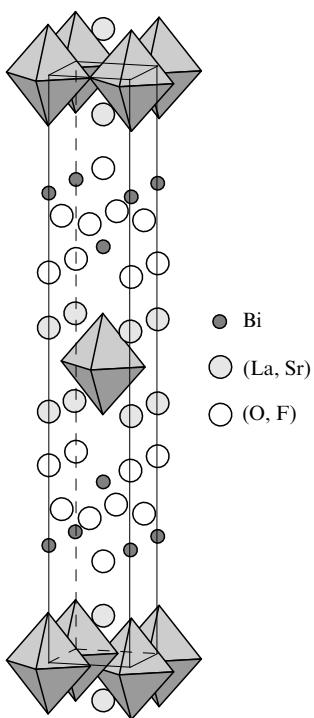


Рис. 23. Кристаллическая структура фторированной фазы Bi2201.

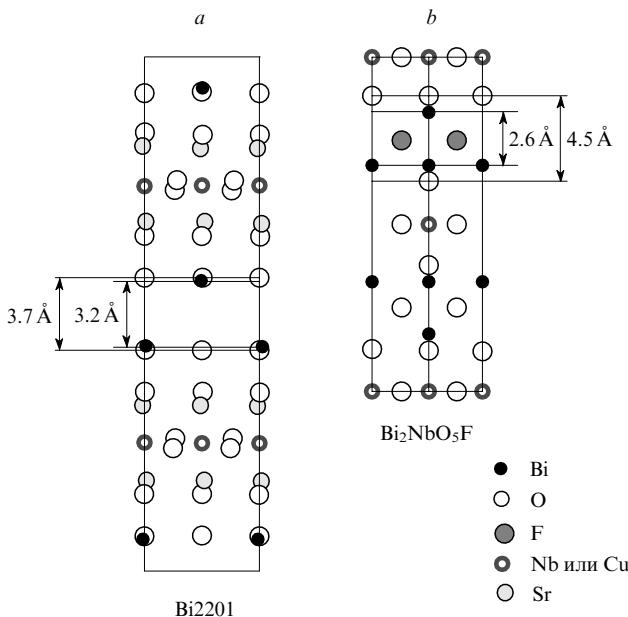


Рис. 24. Кристаллическая структура фазы Bi2201 (a) и фазы Аури-виллиуса Bi₂NbO₅F (b).

увеличивается с 2.7 в исходной фазе до 3.6 Å во фторированной фазе, а расстояние между двумя соседними висмутовыми слоями уменьшается с 3.2 до 2.5 Å во фторированной фазе; в плоскости слоя также наблюдается удлинение расстояний Bi—Bi с 3.53 в исходной фазе до 3.76 Å во фторированной фазе.

Фторирование фаз Bi2201 и Bi2223 приводит к деградации их сверхпроводящих свойств. В случае Bi₂Sr_{1.6}Ca_{0.4}CuO_{6.33} ($T_c = 27$ K) сверхпроводимость исчезает после фторирования, а в Bi2223 (исходно имеющей $T_c = 105$ K) наблюдается уменьшение объема сверхпроводящей фазы и появление второго сверхпроводящего перехода с $T_c = 75$ K.

Отсутствие несоразмерных модуляций выгодно отличает фторированную фазу Bi2201 от исходной, в которой сильно искажены слои CuO₂. Вероятно, достижение оптимального соотношения кислорода и фтора при сохранении этих слоев позволит получить сверхпроводящее соединение на основе оксофторида нового гомологического семейства.

V. Заключение

Фторирование сложных купратов может быть использовано как для получения новых соединений со структурой, необходимой для проявления сверхпроводящих свойств, так и для достижения требуемой концентрации носителей (электронов или дырок) в зоне проводимости. Сложные оксофториды меди были синтезированы в основном с использованием в качестве фторирующего агента XeF₂. Характер изменения кристаллической структуры при фторировании определяется особенностями строения исходного соединения и числом избыточных анионов. Можно отметить следующие закономерности:

- замещение атомов кислорода на эквивалентное число атомов фтора обуславливает лишь незначительные изменения размеров элементарной ячейки, связанные с небольшим различием ионных радиусов O²⁻ и F⁻ и с увеличением длин экваториальных связей Cu—O_{eq}, вызванным уменьшающейся степенью окисления меди;

- внедрение избыточных атомов фтора и дополнение координационного полиэдра катионов Cu²⁺ до октаэдра

приводит к резкому увеличению длин аксиальных связей Cu—O, что сопровождается увеличением расстояний между слоями Cu(O,F)₂ и AO;

- заселение атомами фтора вакантных анионных позиций в структуре приводит к подавлению структурных искажений, вызванных упорядочением атомов кислорода и анионных вакансий;

- размещение атомов фтора в межслоевых пустотах вызывает перестройку кристаллической структуры с целью уменьшения сил электростатического отталкивания между межслоевыми анионами и анионами в соседних слоях.

Обзор написан при финансовой поддержке, оказанной в рамках исследовательских программ: Российской программы по сверхпроводимости «Поиск», INTAS (проект 99-1136), Cooperative Research Development Foundation (проект 2256) и Volkswagen Stiftung (проект I/75849). Авторы благодарны коллективам лаборатории неорганической кристаллохимии Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова и лаборатории электронной микроскопии Антверпенского университета, а также В.В.Соколову (лаборатория неорганического синтеза Института прикладной химической физики РНЦ «Курчатовский институт») за помощь в работе и плодотворное обсуждение результатов. А.М.Абакумов и Е.В.Антипов выражают благодарность Ученому совету МГУ и Благотворительному Фонду РАН за финансовую поддержку.

Литература

1. E.V.Antipov. In *Superconducting Materials: Advances in Technology and Applications*. (Eds A.Tampliery, G.Celotti). Singapore, World Scientific, 1998. P. 161
2. R.D.Shannon, C.T.Prewitt. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **25**, 925 (1969)
3. A.C.W.P.James, S.M.Zahurak, D.W.Murphy. *Nature (London)*, **338**, 240 (1989)
4. J.Sugiyama, Y.Ojima, T.Takata, K.Sakuyama, H.Yamauchi. *Physica C*, **173**, 103 (1991)
5. J.Sugiyama, M.Kosuge, Y.Ojima, H.Yamauchi, S.Tanaka. *Physica C*, **179**, 131 (1991)
6. M.Alexander, H.Romberg, N.Nuecker, P.Adelmann, J.Fink, J.T.Markert, M.B.Maple, S.Uchida, H.Takagi, Y.Tokura, A.C.W.P.James, D.W.Murphy. *Phys. Rev. B*, **43**, 333 (1991)
7. M.E.López-Morales, P.M.Grant. *J. Solid State Chem.*, **85**, 159 (1990)
8. E.E.Fadeeva, E.I.Ardashnikova, M.P.Borzenkova. In *Proceedings of the International Workshop on Chemistry and Technology of High-Temperature Superconductors*. Moscow, 1991. P. 52
9. C.Wang, J.Liang, X.Chen, J.Min, G.Rao, C.Dong, G.Che, S.Jia. *Physica C*, **260**, 64 (1996)
10. M.Isobe, J.-Q.Li, Y.Matsui, F.Izumi, Y.Kanke, E.Takayama-Muromachi. *Physica C*, **269**, 5 (1996)
11. T.Kawashima, Y.Matsui, E.Takayama-Muromachi. *Physica C*, **257**, 313 (1996)
12. S.R.Ovshinsky, R.T.Young, D.D.Allred, G.DeMaggio, G.A.Van der Leeden. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2579 (1987)
13. Г.Базуев, В.Н.Красильников, В.Н.Суханова. *Журн. неорг. химии*, **38**, 17 (1993)
14. A.K.Tyagi, S.J.Patwe, U.R.K.Rao R.M.Iyer. *Solid State Commun.*, **65**, 1149 (1988)
15. T.A.Vanderah, D.L.Decker, D.C.Harris, B.L.Chamberland. *Mater. Res. Bull.*, **24**, 121 (1989)
16. Е.Е.Фадеева, Е.И.Ардашникова, Б.А.Поповкин, М.П.Борзенкова. *Журн. неорг. химии*, **38**, 389 (1993)
17. E.I.Ardashnikova, S.V.Lubarsky, D.I.Denisenko, R.V.Shpanchenko, E.V.Antipov, G.Van Tendeloo. *Physica C*, **253**, 259 (1995)
18. Е.И.Ардашникова, И.М.Вацуро, Р.В.Шпанченко, Е.В.Антипов. *Журн. неорг. химии*, **43**, 1712 (1998)

19. M.Al-Mamouri, P.P.Edwards, C.Greaves, M.Slaski. *Nature (London)*, **369**, 382 (1994)
20. P.R.Slater, P.P.Edwards, C.Greaves, I.Gameson, M.G.Francesconi, J.P.Hodges, M.Al-Mamouri, M.Slaski. *Physica C*, **241**, 151 (1995)
21. M.G.Francesconi, P.R.Slater, J.P.Hodges, C.Greaves, P.P.Edwards, M.Al-Mamouri, M.Slaski. *J. Solid State Chem.*, **135**, 17 (1998)
22. A.Tressaud, B.Chevallier, B.Lepine, K.Amine, L.Lozano, E.Marquestaut, J.Etourneau. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **27**, 309 (1990)
23. C.Perrin, O.Pena, M.Sargent, G.Fonteneau, J.Lucas. *Europophys. Lett.*, **11**, 181 (1990)
24. B.M.Tissue, K.M.Cirillo, J.C.Wright, M.Daeumling, D.C.Larbalestier. *Solid State Commun.*, **65**, 51 (1988)
25. P.R.Slater, J.P.Hodges, G.M.Francesconi, C.Greaves, M.Slaski. *J. Mater. Chem.*, **7**, 2077 (1997)
26. C.Greaves, J.L.Kissik, M.G.Francesconi, L.D.Aikens, L.J.Gillie. *J. Mater. Chem.*, **9**, 111 (1999)
27. B.Chevallier, A.Tressaud, B.Lepine, K.Amine, J.M.Dance, L.Lozano, E.Hickey, J.Etourneau. *Physica C*, **167**, 97 (1990)
28. A.Tighezza, J.L.Rehspringer, M.Drillon. *Physica C*, **198**, 209 (1992)
29. U.Asaf, I.Felner, U.Yaron. *Physica C*, **211**, 45 (1993)
30. S.Adachi, X.-J.Wu, T.Tamura, T.Tatsuki, A.Tokiwa-Yamamoto, K.Tanabe. *Physica C*, **291**, 59 (1997)
31. S.Adachi, T.Tatsuki, T.Sugano, A.Tokiwa-Yamamoto, K.Tanabe. *Physica C*, **334**, 87 (2000)
32. A.K.Tyagi, U.R.K.Rao, R.M.Iyer, A.K.Rajarajan, L.C.Gupta. *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, 1288 (1992)
33. E.Bellingeri, G.Grasso, R.E.Gladyshevskii, M.Dhalle, R.Flukiger. *Physica C*, **329**, 267 (2000)
34. P.Lightfoot, S.Pei, J.D.Jorgensen, X.-X.Tang, A.Manthiram, J.B.Goodenough. *Physica C*, **169**, 15 (1990)
35. X.Chen, J.Liang, W.Tang, C.Wang, G.Rao. *Phys. Rev. B*, **52**, 16233 (1995)
36. Y.Jinling, L.Jingkui, R.Guanghui, Q.Yueling, S.Ying, T.Weihua. *Physica C*, **270**, 35 (1996)
37. P.R.Slater, J.P.Hodges, M.G.Francesconi, P.P.Edwards, C.Greaves, I.Gameson, M.Slaski. *Physica C*, **253**, 16 (1995)
38. J.-H.Choi, W.Lee, S.-J.Hwang. *Physica C*, **322**, 93 (1999)
39. R.Suryanarayanan, R.Nagarajan, H.Selig, L.Ben-Dor. *Physica C*, **361**, 40 (2001)
40. M.Takashima, S.Yonezawa, M.Aoyama, M.Matsumiya. *J. Fluorine Chem.*, **97**, 247 (1999)
41. IVTANTHERMO, Database of Thermodynamic Properties of Individual Substances. THERMOCENTER, Russian Academy of Sciences, 1993
42. IO.M.Киселев. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия, **39**, 3 (1998)
43. IO.M.Киселев. Координац. химия, **23**, 83 (1997)
44. R.V.Shpanchenko, M.G.Rozova, A.M.Abakumov, E.I.Ardashnikova, M.L.Kovba, S.N.Putilin, E.V.Antipov, O.I.Lebedev, G.Van Tendeloo. *Physica C*, **280**, 272 (1997)
45. A.Krol, Y.L.Soo, Z.H.Ming, S.Huang, Y.H.Kao, G.C.Smith, K.Lee, A.C.W.P.James, D.W.Murphy. *Phys. Rev. B*, **46**, 443 (1992)
46. C.H.Chen, D.J.Werder, A.C.W.P.James, D.W.Murphy, S.Zahurak, R.M.Fleming, B.Batlogg, L.F.Schneemeyer. *Physica C*, **160**, 375 (1989)
47. E.Z.Kurmaev, V.R.Galakhov, V.V.Fedorenko, L.V.Elokhina, S.Bartkowski, M.Neumann, C.Greaves, P.Edwards, M.Al-Mamouri, D.L.Novikov. *Phys. Rev. B*, **52**, 2390 (1995)
48. D.R.Lines, M.T.Weller, D.B.Currie, D.M.Ogborne. *Mater. Res. Bull.*, **26**, 323 (1991)
49. J.T.Vaughey, J.B.Wiley, K.R.Poppelmeier. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **598/599**, 321 (1991).
50. G.Roth, P.Adelmann, R.Knitter, S.Massing, Th.Wolf. *J. Solid State Chem.*, **99**, 376 (1992).
51. T.G.N.Babu, C.Greaves. *J. Supercond.*, **8**, 21 (1995)
52. C.Perrin, A.Dinia, O.Pena, M.Sargent, P.Burlet, J.Rossat-Mignod. *Solid State Commun.*, **76**, 401 (1990)
53. J.L.MacManus, D.J.Fray, J.E.Evets. *Physica C*, **184**, 172 (1991)
54. C.Perrin, O.Pena, M.Sargent, P.S.Cristensen, G.Fonteneau, J.Lucas. *Physica C*, **934–935**, 153 (1988)
55. K.M.Cirillo, J.C.Wright, J.Seuntjens, M.Daeumling, D.C.Larbalestier. *Solid State Commun.*, **66**, 1237 (1988)
56. J.R.LaGraff, E.C.Behrman, J.A.T.Taylor, F.J.Rotella, J.D.Jorgensen, L.Q.Wang, P.G.Mattoks. *Phys. Rev. B*, **39**, 347 (1989)
57. T.Kistenmacher. *Phys. Rev. B*, **36**, 7197 (1987)
58. G.Van Tendeloo, O.I.Lebedev, R.V.Shpanchenko, E.V.Antipov. *J. Electron Microsc.*, **1**, 23 (1997)
59. A.M.Abakumov, M.G.Rozova, R.V.Shpanchenko, M.L.Kovba, S.N.Putilin, E.V.Antipov, O.I.Lebedev, G.Van Tendeloo, E.M.Kopnin, J.Karpinski. *Physica C*, **301**, 155 (1998)
60. П.Н.Олейников, Р.В.Шпанченко, М.Г.Розова, А.М.Абакумов, Е.В.Антипов, Й.Хадерманн, О.И.Лебедев, Г.Ван Тенделоо. *Журн. неорг. химии*, **46**, 197 (2001)
61. E.V.Antipov, A.M.Abakumov, V.L.Aksenov, A.M.Balagurov, S.N.Putilin, M.G.Rozova. *Physica B*, **241**, 773 (1998)
62. Y.T.Wang, A.M.Hermann. *Physica C*, **254**, 1 (1995)
63. X.-G.Wang, Z.Huang, L.Yuan. *Physica C*, **253**, 254 (1995)
64. A.M.Abakumov, V.L.Aksenov, V.A.Alyoshin, E.V.Antipov, A.M.Balagurov, D.A.Mikhailova, S.N.Putilin, M.G.Rozova. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 385 (1998)
65. A.A.Gippius, E.N.Morozova, E.V.Antipov, A.M.Abakumov, M.G.Rozova, K.Luders, W.Hoffmann, G.Bunkowsky, O.Klein. *Phys. Rev. B*, **61**, 14370 (2000)
66. E.N.Morozova, A.A.Gippius, E.V.Antipov, K.Luders, W.Hoffmann. *Physica B*, **284–288**, 869 (2000)
67. A.A.Gippius, E.V.Antipov, O.Klein, K.Luders. *Physica B*, **284–288**, 935 (2000)
68. V.L.Aksenov, A.M.Balagurov, V.V.Sikolenko, V.G.Simkin, V.A.Alyoshin, E.V.Antipov, A.A.Gippius, D.A.Mikhailova, S.N.Putilin, F.Bouree. *Phys. Rev. B*, **55**, 3966 (1997)
69. V.L.Aksenov, A.M.Balagurov, B.N.Savenko, D.V.Sheptyakov, V.P.Glazkov, V.A.Somenkov, S.Sh.Shilstein, E.V.Antipov, S.N.Putilin. *Physica C*, **275**, 87 (1997)
70. Y.Cao, Q.Xiong, Y.Y.Xue, C.W.Chu. *Phys. Rev. B*, **52**, 6854 (1995)
71. S.N.Putilin, E.V.Antipov, A.M.Abakumov, M.G.Rozova, K.A.Lokshin, D.A.Pavlov, A.M.Balagurov, D.V.Sheptyakov, M.Marezio. *Physica C*, **338**, 52 (2000)
72. K.A.Lokshin, D.A.Pavlov, S.N.Putilin, E.V.Antipov, D.V.Sheptyakov, A.M.Balagurov. *Phys. Rev. B*, **63**, 064511 (2001)
73. J.L.Wagner, B.A.Hunter, D.G.Hinks, J.D.Jorgensen. *Phys. Rev. B*, **51**, 15407 (1995)
74. G.B.Peacock, I.Gameson, M.Slaski, J.J.Capponi, P.P.Edwards. *Physica C*, **289**, 153 (1997)
75. J.-P.Loquet, J.Perret, J.Fompeyrine, E.Machler, J.W.Seo, G.Van Tendeloo. *Nature (London)*, **394**, 453 (1998)
76. A.R.Armstrong, W.I.F.Daviv, I.Gameson, P.P.Edwards, J.J.Capponi, P.Bordet, M.Marezio. *Phys. Rev. B*, **52**, 15551 (1995)
77. E.V.Antipov, J.J.Capponi, C.Chaillout, O.Chmaissem, S.M.Loureiro, M.Marezio, S.N.Putilin, A.Santoro, J.L.Tholence. *Physica C*, **218**, 348 (1993)
78. A.L.Kharlanov, I.Bryntse, E.V.Antipov, A.V.Luzikova. *Acta Chem. Scand.*, **47**, 434 (1993)
79. A.V.Luzikova, A.L.Kharlanov, E.V.Antipov, H.Müller-Bushbaum. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 326 (1994)
80. A.L.Kharlanov, E.V.Antipov, I.Bryntse, A.V.Luzikova, L.M.Kovba. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **29**, 1041 (1992)
81. J.Hadermann, G.Van Tendeloo, A.M.Abakumov, B.Ph.Pavljuk, M.Rozova, E.V.Antipov. *Int. J. Inorg. Mater.*, **2**, 493 (2000)
82. K.Otzschi, Y.Ueda. *J. Solid State Chem.*, **107**, 149 (1993)
83. L.Er Rakho, C.Michel, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **73**, 514 (1988)
84. A.M.Abakumov, J.Hadermann, M.G.Rozova, B.Ph.Pavljuk, E.V.Antipov, O.I.Lebedev, G.Van Tendeloo. *J. Solid State Chem.*, **149**, 189 (2000)
85. M.H.Tuiliere, B.Chevallier, A.Tressaud, C.Brisson, J.L.Soubeyroux, J.Etourneau. *Physica C*, **200**, 113 (1992)

86. A.Tressaud, B.Chevalier, L.Piroux, M.Cassart. *J. Fluorine Chem.*, **72**, 165 (1995)
87. A.M.Abakumov, J.Hadermann, G.Van Tendeloo, R.V.Shpanchenko, P.N.Oleinikov, E.V.Antipov. *J. Solid State Chem.*, **142**, 440 (1999)
88. C.Chaillout, S.W.Cheong, Z.Fisk, M.S.Lehmann, M.Marezio, B.Morozin, J.E.Schirber. *Physica C*, **158**, 183 (1989)
89. F.Izumi, Y.-I.Kim, E.Takayama-Muromachi, T.Kaniyama. *Physica C*, **235–240**, 841 (1994)
90. V.Bhat, J.M.Honig. *Mater. Res. Bull.*, **30**, 1253 (1995)
91. M.Cassart, E.Grivei, J.-P.Issi, E.Ben Salem, B.Chevalier, C.Brisson, A.Tressaud. *Physica C*, **213**, 327 (1993)
92. F.Well, B.Chevallier, M.Chambon, A.Tressaud, B.Darriet, J.Etourneau, G.Van Tendeloo. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **30**, 1095 (1993)
93. S.Adachi, T.Tatsuki, T.Tamura, K.Tanabe. *Chem. Mater.*, **10**, 2860 (1998)
94. J.Hadermann, G.Van Tendeloo, A.M.Abakumov, M.G.Rozova, E.V.Antipov. *J. Solid State Chem.*, **157**, 56 (2001)
95. А.М.Абакумов, Е.В.Антипов, Л.М.Ковба, Е.М.Копнин, С.Н.Путилин, Р.В.Шпанченко. *Успехи химии*, **64**, 769 (1995)
96. L.Rukang, C.Greaves. *Physica C*, **339**, 148 (2000)
97. J.Hadermann, A.M.Abakumov, O.I.Lebedev, G.Van Tendeloo, M.G.Rozova, R.V.Shpanchenko, B.Ph.Pavljuk, E.M.Kopnin, E.V.Antipov. *J. Solid State Chem.*, **147**, 647 (1999)
98. X.-D.Xiang, S.McKernan, W.A.Vareka, A.Zettl, J.L.Corkill, T.W.Barbee III, M.L.Cohen. *Nature (London)*, **348**, 145 (1990)
99. N.Kijima, R.Gronsky, X.-D.Xiang, W.A.Vareka, J.Hou, A.Zettl, J.L.Corkill, M.L.Cohen. *Physica C*, **198**, 309 (1992)
100. S.-J.Hwang, N.-G.Park, D.-H.Kim, J.-H.Choy. *J. Solid State Chem.*, **138**, 66 (1998)
101. X.-D.Xiang, A.Zettl, W.A.Vareka, J.L.Corkill, T.W. Barbee III, M.L.Cohen. *Phys. Rev. B*, **43**, 11496 (1991)
102. T.Kijima, H.Sushida, M.Yada, M.Machida. *J. Solid State Chem.*, **141**, 452 (1998)
103. J.Hadermann, N.R.Khasanova, G.Van Tendeloo, A.M.Abakumov, M.G.Rozova, A.M.Alekseeva, E.V.Antipov. *J. Solid State Chem.*, **156**, 445 (2001)
104. B.Aurivillius. *Ark. Kemi*, **5**, 519 (1952)

HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS BASED ON COMPLEX LAYERED COPPER OXYFLUORIDES

A.M.Abakumov, M.G.Rozova, E.I.Ardashnikova, E.V.Antipov

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939–4788*

The chemical aspects of the synthesis of complex layered copper oxyfluorides possessing superconducting properties or serving as structural matrices for the preparation of new superconductors are discussed. Primary attention is devoted to fluorination of layered cuprates and the effect of synthesis conditions on the fluorination pattern, which is either fluorine insertion or substitution of fluorine for some of the oxygen. Various ways of controdution of fluorine into complex oxides and the corresponding synthesis approach are considered. Advantages of xenon difluoride over other fluorinating agents are noted. It is shown that fluorination of complex copper oxides often leads to structural changes which are illustrated in relation to fluorinae-containing phases obtained using XeF_2 and other fluorinating reagents.

Bibliography — 104 references.

Received 15th March 2002