Физика низких температур, 1996, т. 22, № 8, с. 898–903

Состояние на границе лабильности — предпосылка высокотемпературной сверхпроводимости

Б. Я. Сухаревский, Е. О. Цыбульский

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины
Украина, 340114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Статья поступила в редакцию 1 апреля 1996 г.

Показано, что в соединениях Bi-ВТСП с общей формулой $Bi_2^{z+}Sr_2Ca_{m-1}Cu_mO_{z+2m+1+\delta}$ ($z+$ — ионный заряд, m — число плоскостей CuO_2) зависимости от δ концентраций дырок проводимости в плоскости CuO_2 дырок на ионах Bi и кислорода в плоскостях Bi–O соответствуют состоянию на границе лабильности этих соединений. Полученные зависимости являются универсальными для соединений типа 2201, 2212 и 2223. Обнаружено хорошее согласие результатов расчета и заимствованных из литературных источников экспериментальных значений T_c и концентрации высоковалентных ионов висмута. Использование расчетов границы лабильности и представления о том, что значения основных параметров соответствуют состоянию на границе лабильности, позволяет рассчитать по этим экспериментальным данным значения кислородного индекса и концентрации низкозаряженных ионов кислорода. С другой стороны, поскольку именно при этих значениях параметров в соединениях реализуется высокотемпературная сверхпроводимость, то состояния на границе лабильности следует рассматривать как предпосылку ВТСП.

Показано, що у сполуках Bi-ВТНП з загальній формулой $Bi_2^{z+}Sr_2Ca_{m-1}Cu_mO_{z+2m+1+\delta}$ ($z+$ — іонний заряд; m — число площин CuO_2) залежності від δ концентрацій дірок провідності у площині CuO_2, дірок на іонах Bi та кисню у площинах Bi–O відповідають стану на межі лабільності цих сполук. Одержані залежності з'являються універсальними для сполук типу 2201, 2212 та 2223. Виявлено добру згоду результатів розрахунку та запозичених із літературних джерел експериментальних значень T_c та концентрації високовалентних іонів вісмуту. Використання розрахунків межі лабільності та подання про те, що значення основних параметрів відповідають стану на межі лабільності, дозволяють розрахувати по цим експериментальним даним значення кисневого індекса та концентрації низькозаряджених іонів кисню. З іншого боку, оскільки саме при цих значеннях параметрів у сполуках реалізується високотемпературна надпровідність, стан на межі лабільності належить розглядати як передумову ВТНП.

Посвящается Б. Г. Лазареву — пионеру в области сильноточных сверхпроводящих систем.

1. Введение

1.1. Следует с сожалением констатировать, что, несмотря на усилия многих ученых в течение почти десяти лет, надежды на практическое применение сильноточной высокотемпературной сверхпроводимости не осуществились. В существенной степени это обусловлено отсутствием понимания механизма ВТСП. Появился ряд очень остроумных, даже блестящих теоретических работ, не оказавших, однако, влияние на развитие основанных на ВТСП технологий в той мере, в которой даже упрощенная модель БКШ повлияла на технические приложения традиционных сверхпроводников — металлов и сплавов.

1.2. В последнее время сложилось представление о том, что в основе механизма ВТСП лежат некоторые свойства и характеристики нормального состояния. Другими словами, эти свойства и характеристики являются предпосылками ВТСП.

Как известно, традиционная низкотемпературная сверхпроводимость обусловлена электрон-фононным взаимодействием. Его сила, а следовательно, и величина T_c ограничены потерей стабильности кристаллической решетки. Таким образом, повышенные величины T_c могут быть реализованы вблизи температур структурных фазовых переходов, т.е. вблизи границы стабильности исходной фазы. Рекордные для металлов и сплавов значения $T_c \geq 20$ K металлических соединений семейства Nb_3Sn связывают с образованием волны зарядовой плотности, которая провоцирует структурный фазовый переход.

© Б. Я. Сухаревский, Е. О. Цыбульский, 1996

Отличие соединений ВТСП заключается, помимо прочего, в том, что в них разделены обеспечивающая устойчивость решетки химическая связь, в основном ионная, и подсистема электронов проводимости. Их взаимодействие с фононами или другими, играющими аналогичную роль квазичастицами может быть значительно сильнее, чем в металлах. На границе лабильности кристалла или исходной фазы оно может обеспечить высокие значения T_c.

Эти соображения позволяют сформулировать цель данной статьи: рассмотреть вопрос о состоянии на границе лабильности как предпосылке ВТСП.

2. Границы лабильности

2.1. Напомним наиболее важные для дальнейшего данные о структуре и заряде ионов популярных слоистых медьсодержащих соединений. Все они содержат плоскости CuO_2, которые обеспечивают транспорт носителей заряда — дырок или электронов. Связь ионов меди с кислородом в этих плоскостях ионно-ковалентная, и ионам можно приписать стандартные заряды +2 и −2 соответственно. Ионная связь с кислородом характерна для редкоземельных ионов, иттрия, (+3) и щелочноземельных Ba, Ca, Sr (+2). Принято считать, что характер взаимодействия перечисленных ионов не зависит от концентрации кислорода в плоскостях R–O — медь-кислородных и висмут-кислородных плоскостях, содержащих ионы переменной валентности. Эти плоскости обеспечивают изменение концентрации электронов (дырок) проводимости.

Каждое соединение ВТСП имеет диэлектрический или полупроводниковый аналог. Так например, при $\delta = 0$ соединение $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ является диэлектриком. Очевидно, что число дырок на формульную единицу при содержании кислорода $6 + \delta$ равно

$$2\delta = n + n_R + n_{R-O}, \qquad (1)$$

где n — суммарное число дырок в плоскостях CuO_2; n_R — число дырок, ассоциированных с ионом переменной валентности. В $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ $R \equiv Cu^+$, $n_R \equiv [Cu^{2+}]$ — концентрации ионов $Cu^{2+} = Cu^+h^+$ в плоскости цепочек CuO_δ. Известно, что $n_R = 0$ при $\delta = 0$ и $n_R = 1$ при $\delta = 1$. Число дырок n_{R-O} на связях R–O в локализационном пределе, т.е. при концентрации кислородных вакансий в плоскости R–O $[\square] \equiv 1 - \delta \geq 0{,}01$, равно числу низкозаряженных ионов кислорода $O^- = O^{2-}h^+$ и/или $O^0 = O^{2-}h_2^+$.

Другие электронные свойства — особенности поверхности Ферми и плотность состояний на этой поверхности и т.п. — зависят в основном от значений слагаемых в правой части соотношения (1), поскольку связанные с содержанием кислорода изменения структуры — орторомбичность, смещение апикального кислорода и т.п. — невелики. Поэтому состояние на границе лабильности определяется, в первом приближении, составом (δ), распределением дырок по структурным элементам (n, n_R, n_{R-O}) и деформацией решетки — степенью орторомбичности (η) на этих границах.

2.2. Положения границ лабильности $T_\pm = T(P)$ могут быть найдены на основе анализа потенциала Ландау, коэффициенты которого зависят от температуры и давления, точнее, парциального давления кислорода. Кроме этого, необходимо определить зависимости величин, связанных формулой (1), от T и P и установить их значения на линиях $T_\pm = T(P)$. Это очень сложная задача, тем более что образцы ВТСП, как правило, являются неравновесными. Температура и давление, при которых они используются, существенно отличаются от температуры и давления синтеза.

Представим себе, что зависимости от T и P, по крайней мере двух из упомянутого набора величин, установлены. Например, найдены $\delta = \delta(T, P)$ и $n = n(T, P)$. Теперь можно определить $T = T(\delta, n)$ и $P = P(\delta, n)$ и, произведя замену переменных в коэффициентах a и b потенциала Ландау, записать его в зависимости от δ и n. Это означает, что потенциал Ландау можно с самого начала определить для переменных δ и n, опустив промежуточные вычисления $\delta = \delta(T, P)$, $n = n(T, P)$ и замену переменных. Такой подход впервые был предложен в статье [1].

2.3. В работе [2] потенциал Ландау записан в виде

$$\Phi = a\eta^2 + b\eta^4 + c\eta^6 + d\xi^2 + f\eta^2\xi^2 + g\xi^4, \qquad (2)$$

где

$$a = -\alpha(\delta - \delta_c), \qquad (3)$$

$$b = -\beta(n - n_t), \qquad (4)$$

α, β, c, g — постоянны и положительны.

Для соединений $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ параметры порядка $\eta = \dfrac{b-a}{b}$ — мера орторомбичности; $\xi^2 = n_{Cu-O}$ — в локализованном пределе суммар-

ная концентрация ионов кислорода пониженной валентности.

Границы лабильности определены из условий $a = 0$ и $b^2 - 3ac = 0$. Для построения этих линий использованы экспериментально найденные координаты трех точек параболы $(b^2 - 3ac = 0)$: вершины $\delta = 0{,}75$, $n = 0{,}5$; поликритической точки $\delta_t = 0{,}5$, $n_t = 0{,}2$, $\delta(n = 0) = 0{,}34$ и условие нормировки $n_{Cu-O}(\delta = 1) = 0{,}5$. Сравнение результатов расчета с большими независимыми массивами экспериментальных данных (T_c, рентгеновское определение δ и $\eta(\delta)$, мессбауэровские данные по n_{Cu^+} и n_{Cu-O}) из различных литературных источников, цитированных в статьях [1,2], обнаруживают хорошее согласие. Это дает основание считать справедливыми предположения о состоянии на границах лабильности как предпосылке ВТСП и пропорциональности между T_c и n, вытекающей из холловских экспериментов [3].

2.4. По нашему мнению, наиболее впечатляющим результатом работы [2] является почти точное теоретическое воспроизведение весьма сложной экспериментальной зависимости температуры Нееля $T_N(\delta)/T_N(0)$ [4]. При ее вычислении в [2] использовалась зависимость $n(\delta)$ на границе лабильности орторомбической фазы.

Дырки в плоскости CuO_2 являются подвижными ферромагнитными примесями в антиферромагнитной матрице. В работах [5,6] получена универсальная связь между их концентрацией и T_N, что и позволяет решить поставленную задачу.

2.5. Таким образом, для соединений ВТСП типа $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ достаточно надежно установлено, что концентрация дырок n в плоскости CuO_2, общее содержание кислорода δ, суммарная концентрация его низкозаряженных ионов n_{Cu-O}, значение n_{Cu^+} и степень орторомбичности η отвечают состоянию на границе лабильности. В связи с этим особую важность приобретает получение аналогичных результатов для других соединений и, прежде всего, для таких популярных и перспективных, как висмутовые ВТСП.

3. Соединения 2201, 2212 и 2223

3.1. Диэлектрические составы этих соединений можно представить общей формулой

$$Bi_2^{z+}Sr_2Ca_{m-1}Cu_mO_{z+2m+1}, \qquad (5)$$

где z — валентный заряд иона Bi; m — число плоскостей CuO_2 на формульную единицу. Если содержание кислорода отличается от кислородного индекса в (5) на δ, то образуются дырки — 2δ на формульную единицу. Они распределены по структурным элементам висмутового соединения в соответствии с формулой (1). В данном случае $R \equiv Bi$, $n_{R^+} \equiv n_{Bi^{z+}}$ — число дырок, связанных в комплексы $Bi^{z+}h_k^+ = Bi^{(z+k)+}$, $n_{R-O} \equiv n_{Bi-O}$ — дырки на висмут-кислородных связях. В локализованном пределе их число равно содержанию O^- и/или O^0.

К сожалению, имеющиеся в литературе кристаллохимические данные по сверхпроводящим соединениям 2201, 2212 и 2223 ($m = 1, 2, 3$) крайне скудны. Нет достоверных определений содержания в них кислорода и тем более его валентных состояний. Не выяснены и некоторые детали структур Bi–ВТСП, в частности структур плоскостей Bi–O.

Как будет показано ниже, это в значительной мере компенсируется данными о разновалентных состояниях висмута, полученными в [7]. Авторы этой работы исследовали пленки Bi–ВТСП толщиной 740 Å методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии. Детальный анализ линий Bi $4f_{7/2}$ и Bi $4f_{5/2}$, каждая из которых является суперпозицией низковалентного L и высоковалентного H состояний, позволяет определить отношение их содержаний L/H.

3.2. Обозначив содержание разновалентных ионов висмута

$$[Bi^{z+}] = 2 - x, \quad [Bi^{(z+k)+}] = x, \qquad (6)$$

получаем $(2 - x)/x = L/H$ и, следовательно,

$$x = \frac{2}{(L/H) + 1}. \qquad (7)$$

Авторы [7] полагают, что $z = 2$ и $k = 1$, т.е. $x = [Bi^{3+}] = n_{Bi^{2+}}$.

Однако во многих источниках (см. [8] и цитированную в этой работе литературу) методами химического анализа в Bi–ВТСП установлены валентности Bi^{3+} ($z = 3$) и Bi^{5+} ($k = 2$). Близость положений линий висмута в рентгеновских фотоэмиссионных спектрах оксидов BiO, Bi_2O_3 и Bi_2O_5 допускает вероятность ошибочного отнесения L- и H-линий в [7] к Bi^{2+} и Bi^{3+}. Поэтому, кроме этого варианта (в дальнейшем вариант 1), обсуждается также вариант 2: $L = [Bi^{3+}]$ и $H = [Bi^{5+}]$, т.е. $z = 3$ и $k = 2$. В этом случае найденное из (7) значение

Таблица

Кристаллохимические параметры соединений Bi-ВТСП

Фаза [7]	c, Å [7]	L/H [7]	T_c, K [7]	x	$\delta^{\{1\}} + \left(\frac{d}{4g}\right)^{\{1\}}$
2223	36,41	0,560	98	1,282	0,603
	36,67	0,357	86	1,474	0,704
	36,78	0,325	76	1,510	0,725
	37,97	0,313	66	1,524	0,736
?	–	0,145	< 20	1,747	0,866
2212	30,45	0,316	80	1,520	0,729
	30,71	0,313	72	1,524	0,734
	30,71	0,282	66	1,560	0,734
	30,45	0,205	50	1,660	0,811
	30,45	0,177	40	1,720	0,834
$\frac{[2212]_2}{[2201]_2}$	–	0,220	52	1,640	0,800
$\frac{[2212]_2}{[2201]_1}$	–	0,163	39	1,720	0,844

$$x = [Bi^{5+}] = 0{,}5 n_{Bi^{3+}}. \qquad (8)$$

Рассчитанные по формуле (7) значения x приведены в таблице; там же представлены обозначения фаз, параметр c, L/H и температура зануления электросопротивления T_c, взятые из работы [7]. Две последние строки относятся к сверхрешеткам $[2212]_m/[2201]_n$.

3.3. В [7] не определены значения δ, но, как следует из формулы (1), достаточно иметь экспериментальные данные о любой паре из связанных в (1) величин. Для висмутовых соединений такой парой является концентрация дырок на ионах висмута ($n_{Bi^{2+}}$ или $n_{Bi^{3+}}$) и дырок n, обеспечивающих проводимость. В соединениях со структурой 123 это дырки в плоскостях CuO_2. Будем полагать, что, как и в 123, $n \sim T_c$ с тем же коэффициентом пропорциональности:

$$n = \frac{1}{180} T_c. \qquad (9)$$

Состояние на границе лабильности найдем из условий $\Phi_\eta = 0$, $\Phi_\xi = 0$ и неотрицательности главных миноров матрицы $\| \Phi_{\eta\xi} \|$ вторых производных.

Границы лабильности заданы уравнениями

$$b^2 - 3ac = 0, \qquad (10)$$

$$a = 0. \qquad (11)$$

Коэффициенты a и b отвечают формулам (3), (4) с $\delta_c = \delta_0 = \text{const}$, $n_f = 0$. Отсюда на границе лабильности (10) имеем

$$An^2 = \delta_0 - \delta, \quad A \equiv \beta^2/3\alpha c, \qquad (12)$$

$$\xi^2 = n_{Bi-O} = -\frac{d}{2g} - \frac{f\beta}{6gc} n. \qquad (13)$$

Для d и f можно использовать зависимости от n, принятые в [2] и проверенные экспериментально (эффект Мессбауэра) по зависимостям n_{Cu^+} и n_{Cu-O} от δ. В случае висмутовых соединений такой возможности нет. Поэтому используем упрощенный вариант расчета, т.е. примем $d = \text{const}$ и $f = \text{const}$. Из условия $\Phi_{\xi\xi} \geq 0$ следует $d < 0$. В этом случае фазы I и II (см. [2]) не реализуются.

Подставив в (1) формулы (12) и (13), получаем

$$n_{Bi^{2+}} = x = -2A^{\{1\}} n^2 + \left[-1 + \left(\frac{f\beta}{6gc}\right)^{\{1\}}\right] n + \left(\frac{d}{2g}\right)^{\{1\}} + 2\delta_0^{\{1\}} \qquad (14)$$

или

$$n_{Bi^{3+}} = 2x = -2A^{\{2\}} n^2 + \left[-1 + \left(\frac{f\beta}{6gc}\right)^{\{2\}}\right] n + \left(\frac{d}{2g}\right)^{\{2\}} + 2\delta_0^{\{2\}}. \qquad (15)$$

Как видно из таблицы, при $T_c \to 0$ $x \to 1{,}75$. Следовательно, $\left(d/2g\right)^{\{1\}} + 2\delta_0^{\{1\}} = 1{,}75$ и $\left(d/2g\right)^{\{2\}} + 2\delta_0^{\{2\}} = 3{,}5$. Зависимость $x = f(n)$, построенная на рис. 1, спрямляется в соответствующих координатах; найдем коэффициенты и для обоих вариантов получаем

$$2x = -3{,}36n^2 + 0{,}28n + 3{,}5. \qquad (16)$$

Из сопоставления (16) с (14) и (15) получаем

$$A^{\{1\}} = 0{,}84, \quad \left(\frac{f\beta}{6gc}\right)^{\{1\}} = 1{,}14,$$

$$\delta_0^{\{1\}} + \left(\frac{d}{4g}\right)^{\{1\}} = 0{,}875,$$

$$\delta^{\{1\}} + \left(\frac{d}{4g}\right)^{\{1\}} = \frac{x}{2} - 0{,}07n,$$

$$A^{\{2\}} = 1{,}68, \quad \left(\frac{f\beta}{6gc}\right)^{\{2\}} = 1{,}28,$$

$$\delta_0^{\{2\}} + \left(\frac{d}{4g}\right)^{\{2\}} = 1{,}750,$$

$$\delta^{\{2\}} + \left(\frac{d}{4g}\right)^{\{2\}} = x - 0{,}14n.$$

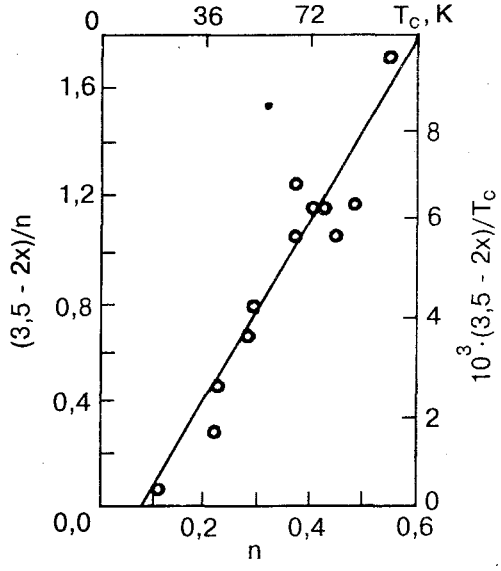

Рис. 1. Зависимость $x(n)$ Bi-ВТСП соединений 2201, 2212: x — доля высоковалентного висмута, $n = (1/180)T_c$.

Значения δ и δ_0 определены с точностью до отрицательного постоянного слагаемого $d/4g$. Разность $\delta_0 - \delta$ этого слагаемого не содержит, поэтому уравнения границ лабильности (10) и (11) вполне определены:

$$\delta_0^{\{1\}} - \delta^{\{1\}} = 0{,}84n^2, \quad \delta_0^{\{1\}} - \delta^{\{1\}} = 0, \qquad (17)$$

$$\delta_0^{\{2\}} - \delta^{\{2\}} = 1{,}68n^2, \quad \delta_0^{\{2\}} - \delta^{\{2\}} = 0, \qquad (18)$$

где

$$\delta^{\{1\}} - \delta_0^{\{1\}} = \frac{x}{2} - 0{,}07n - 0{,}875,$$

$$\delta^{\{2\}} - \delta_0^{\{2\}} = 2(\delta^{\{1\}} - \delta_0^{\{1\}}).$$

3.4. Границы лабильности построены на рис. 2. Вдоль кривой (10) с хорошей точностью расположены экспериментальные точки независимо от фазового состава.

Экспериментальные точки на прямой $a = 0$ (11) отсутствуют. Это, по-видимому, связано с тем, что $n = 0$ при $\delta \geq \delta_0$ и все дырки локализованы в плоскостях Bi–O на ионах Bi, образуя его высоковалентные состояния, и на ионах кислорода в динамических состояниях O^- и/или O^0. Впрочем составы с $\delta \geq \delta_0$, возможно, не реализуются.

3.5. Нам не известны достоверные результаты исследования магнитных свойств висмутовых ВТСП, но можно предположить, что в них, как и в других соединениях, антиферромагнитное упорядочение в плоскостях CuO_2 не совместимо со сверхпроводимостью.

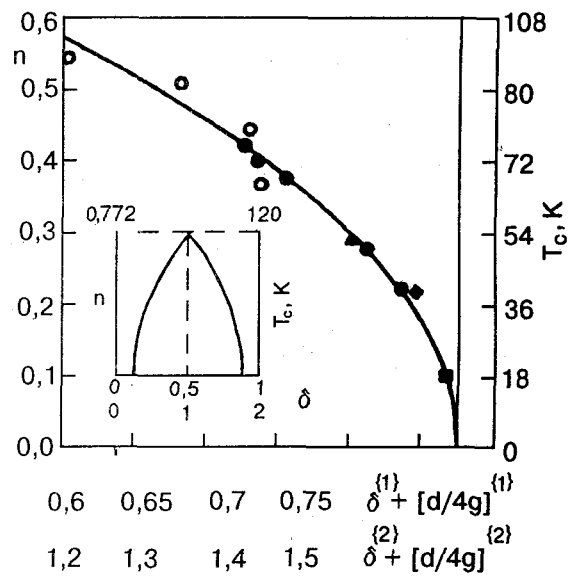

Рис. 2. Зависимость n и T_c от δ для соединений 2223 (○); 2212 (●); Bi–ВТСП без четко выраженной кристаллической структуры (■); сверхрешетки $(2212)_2/(2201)_2$ (▲); сверхрешетка $(2212)_2/(2201)_1$ (◆); {1} и {2} — первый и второй варианты расчета.

В [2] приведено соотношение, связывающее концентрацию подвижных ферромагнитных дефектов (дырок) C с их концентрацией n в m плоскостях CuO_2:

$$C = \frac{Zn}{2m}, \qquad (19)$$

где Z — координационное число в плоскости CuO_2, $Z = 4$.

В [5,6] показано, что существует универсальное значение $C = 0{,}146$, при котором $T_N = 0$. Следовательно, $T_c \neq 0$ при

$$n \geq 0{,}073m. \qquad (20)$$

Для соединений 2201 $m = 1$, так что антиферромагнетизм отсутствует и имеет место сверхпроводимость при $n \geq 0{,}073$. В случае 2212 ($m = 2$) — $n \geq 0{,}146$, наконец, для соединения 2223 ($m = 3$) — $n \geq 0{,}129$. Образцы, приведенные в таблице, удовлетворяют этим условиям.

В соответствии с (5) при изменении валентного заряда Bi на единицу ($Bi^{2+} \Rightarrow Bi^{3+}$, вариант 1) или на два ($Bi^{3+} \Rightarrow Bi^{5+}$, вариант 2) содержание кислорода изменяется на $\delta = 1$ или на $\delta = 2$, и при этом сохраняется диэлектрическое состояние висмуто-

вых оксидов. То же самое произойдет, если часть из 2δ дырок локализуется на висмуте ($n_{Bi^{z+}}$), а остальные — на кислороде (n_{Bi-O}). Тогда $\delta_0 = 1$ (или 2) и, следовательно, $-\frac{d}{2g} = 0{,}25$ (или 0,5).

Как видно из рис. 2, значения n (и T_c) тем больше, чем больше $\delta_0 - \delta$. Это отвечает общепринятой технологии термохимической обработки висмутсодержащих ВТСП: на заключительной стадии получения образцов проводится их отжиг в среде с повышенным по сравнению с воздухом содержанием азота.

3.6. Легко понять, что в принципе может существовать левая ветвь зависимости $n(\delta)$:

$$An^2 = \delta - \delta_0 . \qquad (21)$$

Для этой ветви диэлектрическое состояние имеет место при $\delta \le \delta_0$. Оно может реализоваться для образцов, содержащих ионы висмута в низковалентном состоянии. При насыщении кислородом до $\delta > \delta_0$ должен произойти переход в проводящее состояние, а за пределами антиферромагнитного упорядочения возможна сверхпроводимость. Если численное значение A такое же, как и для правой ветви, то ветви зеркально симметричны. Для левой ветви $\delta_0 = -\frac{d}{4g}$. Ветви пересекаются, как это показано на вставке рис. 2, при $\delta = 0{,}5$ или $\delta = 1$ для вариантов 1 и 2 соответственно при $n = 0{,}772$ и $T_c = 120$ K. Это максимальная температура сверхпроводящего перехода в висмутовых ВТСП с общей формулой (1).

Не исключено, что правая ветвь простирается до значений δ ниже середины интервала δ. В этом неравновесном состоянии возможно достижение $T_c > 120$ K.

Насколько нам известно, образцы Bi-ВТСП, отвечающие левой ветви, не синтезированы, но в принципе их синтез возможен при совершенно иной по сравнению с общепринятой технологии: при минимально возможном содержании кислорода и после завершения синтеза — окислительный отжиг.

4. Выводы

1. В Bi-ВТСП с общей формулой (5) при содержании кислорода, превышающем стехиометрический состав на δ, образуются дырки проводимости в плоскости CuO_2 и дырки, локализованные на ионах висмута и кислорода.

2. Зависимости их концентраций от δ отвечают положению границ лабильности соединений ВТСП.

3. То обстоятельство, что в сверхпроводящих висмутсодержащих соединениях реализуются концентрации дырок проводимости и дырок, локализованных в плоскостях Bi–O, отвечающие состоянию на границе лабильности, позволяет считать это состояние предпосылкой ВТСП.

1. Б. Я. Сухаревский, *ФНТ* **20**, 120 (1994).
2. Б. Я. Сухаревский, И. В. Вилкова, *ФНТ* **21**, 899 (1995).
3. Z. Z. Wang, J. Clayhold, N. P. Ong, J. M. Taraskon, L. H. Greene, W. R. McKinnio, and G. W. Hull, *Phys. Rev.* **B36**, 7222 (1987).
4. J. M. Tranquada, A. H. Moudden, A. Y. Goldman, P. Zolliker, D. E. Cox, and G. Shirane, *Phys. Rev.* **B38**, 2477 (1988).
5. A. A. Lushnikov, *JETP* **56**, 215 (1969).
6. М. М. Богдан, А. С. Ковалев, *ФНТ* **16**, 1576 (1990).
7. K. Ohbayashi, K. Yoshida, M. Anma, Y. Takai, and H. Hayakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 953 (1992).
8. А. Б. Бланк, Н. Б. Лебедь, Р. П. Панталер, *Сверхпроводимость* **2**, № 10, 21 (1989).

Near-labile state: a prerequisite to a high-temperature conductivity

B. Ya. Sukharevskii and E. O. Tsybul'skii

It is shown that in HTS Bi-based compounds of the general formula $Bi_2^{z+}Sr_2Ca_{m-1}Cu_mO_{z+2m+1+\delta}$ (where $z+$ is the ion charge and m is the number of CuO_2 planes), δ-dependences of the conduction holes concentration in the CuO_2 plane, Bi and O ion holes in the Bi–O planes correspond to a near-labile state of these compounds. The dependences obtained are typical for the compounds of 2201, 2212 and 2223 type compounds. A satisfactory agreement is found between the calculated and the experimental values of T_c and concentration of the high-valence Bi ions taken from the literature. Using the calculated boundary conditions of lability and the fact that the values of main parameters correspond to a near-labile state, the values of oxygen index and concentration of the low-charged oxygen ions can be calculated from the experimental data. On the other hand, since the high-T_c superconductivity is realized just at these values of parameters in the compounds the near-labile state may be considered as a prerequisite to high-T_c superconductivity.