

Возможный механизм сверхпроводимости в интерфейсе CuO–Cu

И. И. Амелин

Мордовский государственный университет, 430000 Саранск, Россия

Поступила в редакцию 13 мая 2002 г.

После переработки 8 июля 2002 г.

По-видимому, в интерфейсе CuO–Cu на поверхности окиси меди образуется двумерная решетка CuO, состоящая из Cu^{2+} и O^{1-} ионов, которые образуют узкую частично заполненную двумерную зону. В этом случае в кислородной подсистеме плоскости вследствие выполнения условий Шубина–Вонсовского возможно образование локальных электронных пар (ЛЭП). В данном приближении грубая оценка температуры образования ЛЭП дает значение $T^* \sim 10^4$ К. При концентрации в интерфейсном слое $n \sim 1.6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и эффективной массе носителей $m^* \sim m_e$ температура начала бозе-эйнштейновской конденсации может иметь значение $T_c \sim 1000$ К. Полученная оценка температуры T_c по порядку величины соответствует экспериментальному значению.

PACS: 74.20.Kk, 74.80.Dm

В [1] исследованы температурные зависимости электропроводности и вольт-амперные характеристики пленок Cu, нанесенных термическим испарением на естественные грани монокристаллов CuO, как на подложку. Показано, что после электротермического отжига электропроводность пленок Cu, измеренная в плоскости пленки, увеличивается на отдельных образцах в десятки, сотни и даже более чем в 150 тысяч раз. Полученные результаты объясняются образованием в интерфейсе CuO–Cu слоя с электропроводностью, значительно превышающей электропроводность меди. Сделано предположение, что высокая электропроводность слоя может быть объяснена образованием в нем отдельных областей, обладающих ВТСП с критической температурой T_c , значительно превышающей 400 К. Природа высокой электропроводности слоя в настоящее время неясна. Экспериментальная оценка 2Δ , где Δ – ширина щели, составляет 120 мВ, а оценка температуры $T_c \approx 800\text{--}1100$ К [2]. В [3] сложный характер температурной зависимости магнитной восприимчивости в нанокристаллических образцах низкоразмерного антиферромагнетика CuO объясняется присутствием парамагнитных ионов Cu^{2+} . Ионы Cu^{2+} локализованные в поверхностных слоях нанокристаллов, являются невзаимодействующими и ведут себя как парамагнитная примесь вследствие потери 3D периодичности и разрыва обменных связей. Роль поверхностных состояний ионов Cu возрастает при уменьшении размеров кристаллитов. Из данных экспериментальных фактов можно сделать вывод, что на поверхности CuO, по-видимому, образуется двумерная

решетка, в которой ионы Cu^{2+} и O^{2-} образуют узкую двумерную зону.

Экспериментально установлено [4], что локализованная сверхпроводимость с высокой T_c наблюдается лишь в тех медно-оксидных системах, которые имеют парамагнитный характер температурной зависимости магнитной восприимчивости. Наличие примесной парамагнитной фазы (или фрагментов) в антиферромагнитном оксиде меди является необходимым условием реализации примесной локализованной сверхпроводимости с высокой T_c . Сильные спиновые корреляции и антиферромагнитный порядок, например в CuO с моноклинной структурой, препятствуют реализации сверхпроводимости.

В системах $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ наблюдается повышение электропроводности на 6–7 порядков при $x = 0.15\text{--}0.20$, что может свидетельствовать о том, что ионы Cu^{2+} являются акцепторами со сравнительно небольшой энергией активации, то есть расположены сравнительно недалеко от потолка валентной зоны кислорода (по знаку коэффициента термоэдс носителями заряда в $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ являются дырки). Другой особенностью электропроводности $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ являются наблюдавшиеся в некоторых образцах электрические нестабильности – резкие уменьшения электросопротивления при 230–270 К. Такие нестабильности могут свидетельствовать о наличии в образцах сверхпроводящей примеси. В [4] делается вывод, что в приконтактном к меди слое $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ образуется локализованный сверхпроводящий слой интерфейсного типа, аналогичный Cu–CuO. Таким образом, исследованные твердые растворы $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.20$) с кристаллической структурой NaCl

в температурной области 5–550 К являются парамагнитными полупроводниками p -типа. По-видимому, и в данном веществе на поверхности образуется двумерная решетка, состоящая из Cu^{2+} и O^{2-} ионов, которые образуют узкую двумерную зону.

При нанесении атомов Cu на данную поверхность произойдет перекачка электронов с O^{2-} анионов двумерного слоя на атомы Cu. Атомы Cu вблизи поверхности будут стремиться к состоянию $3d^{10}4s^2$. Это исключает участие напыленных атомов Cu в сверхпроводимости (СП). В подтверждение перекачки электронной плотности можно привести потенциалы ионизации атомов и анионов. Потенциалы ионизации Cu и O имеют значения 7.72 эВ и 13.62 эВ, соответственно [5]. Но потенциал ионизации O^{-1} -аниона уже имеет значение 3.53 эВ, а O^{-2} -аниона примерно равен нулю. Перекачка электронной плотности будет происходить до тех пор, пока не сравняются p - и d -энергии анионов O^{-1} и Cu^{-1} . Поскольку на поверхности CuO медь находится в парамагнитном Cu^{2+} -состоянии при высоких температурах, при которых наблюдается СП состояние, то участие ионов Cu^{2+} 2D плоскости в образовании СП состояния будет косвенным. По-видимому, основную роль в образовании СП состояния играют анионы кислорода. Таким образом, в интерфейсе Cu–CuO будем иметь, по-видимому, 2D решетку CuO, состоящую из ионов Cu^{2+} и O^{1-} , которые образуют узкую частично заполненную 2D зону. В этом случае вследствие выполнения условий Шубина–Вонсовского в плоскости возможно образование локальных электронных пар (ЛЭП) в кислородной подсистеме. Присутствие состояний ионов Cu, напыленных на поверхность CuO, около уровня Ферми 2D решетки, по-видимому, позволит двигаться ЛЭП вдоль поверхности и образовывать сверхпроводящий бозе-эйнштейновский конденсат с высокими T_c .

Шубин и Вонсовский показали [6], что в узкой наполовину заполненной металлической зоне с одним электроном на центр при выполнении условия

$$ZV > I, \quad (1)$$

где Z – число ближайших соседей, I – энергия электростатического взаимодействия двух коллективизированных (бывших валентных) электронов у одного узла кристаллической решетки и такая же энергия между двумя коллективизированными электронами V двух соседних узлов решетки, возникает полярное состояние (именуемое в литературе как состояние с волной зарядовой плотности (ВЗП)) с параметром порядка $m = 2$. Параметр m равен разности электронной плотности на соседних центрах.

Значение $m = 2$ соответствует образованию в системе ЛЭП. В [7] показано выполнение в плоскостях CuO_2 кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ условия (1). Данные условия являются причиной образования в анионной p -подсистеме ВЗП. В этом приближении максимальная температура образования ЛЭП оценивается величиной $T^* \approx 150$ К. В предлагаемой модели образования СП-состояния ВТСП при незначительном увеличении числа дырок t_1 и уменьшении дырок t в p - и d -состояниях ионов O и Cu плоскостей CuO_2 температура T^* имеет колоколообразную форму и соответствует экспериментальной зависимости $T_c(\delta)$ кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$. На основе данного механизма спаривания электронов в [8, 9] даны рекомендации по получению ВТСП, содержащих анионы углерода, азота и кислорода. Такие вещества должны иметь частично заполненные A^{K-} -состояния анионов вблизи уровня Ферми не слишком широкой гибридной зоны проводимости (порядка 1 эВ) с достаточно большой концентрацией носителей. Данные вещества должны иметь сверхпроводящие монослои (плоскости) из анионов A и ионов металла с более открытыми валентными оболочками по сравнению с ионами Cu и анионами O плоскостей CuO_2 в ВТСП. В этом случае возможно наличие параметров $t_1 = 1$ и $t = 1$ и соответственно большое значение величины T^* по сравнению с T^* купратных ВТСП [7]. Вторым необходимым условием возникновения ЛЭП и СП-состояния в новых ВТСП является наличие в них узкой зоны проводимости. Этого можно добиться только в напыленных монослоях (плоскостях), в которых должно присутствовать малое число ближайших соседей у анионов A^{K-} . Для создания частично заполненных состояний A^{K-} анионов вблизи уровня Ферми сверхпроводящие слои должны быть окружены слоями углерода, окислов, металлов с большой электроотрицательностью. Речь идет о создании веществ, структуры которых похожи на слоистые ВТСП. По-видимому, в интерфейсе Cu–CuO наблюдается выполнение вышеперечисленных условий.

Сделаем оценку величины T^* поверхностного слоя CuO. Оксид CuO принадлежит к структурному типу тенорита, который представляет собой моноклинно искаженный тип структуры NaCl. Параметры ячейки равны: $a = 4.684$, $b = 3.425$, $c = 5.129$ Å, $\beta = 99.46^\circ$ [10]. В плоскости xy межатомные расстояния будут равны: вдоль оси x $R_x = 2.342$ Å, вдоль оси y $R_y = 1.712$ Å. Анион кислорода будет иметь 4 соседних иона Cu. Из атомных расчетов следует, что у аниона O^{1-} энергия кулоновского взаимодействия двух p -электронов $I_0 = 17.98$ эВ и $I_0 \sim 13.46$ эВ для аниона O^{2-} . Для атома Cu кулоновское взаимодей-

ствии двух d -электронов возьмем $I_{Cu} = 6.26$ эВ [7]. Для грубой оценки энергии кулоновского взаимодействия двух электронов V_{AB} , расположенных на атомах А и В, применялась формула Оно [11], которая используется в квантовохимических расчетах методом CNDO:

$$V_{AB}(R_{AB}) = \frac{14.3986}{\sqrt{R_{AB}^2 + c^2}} \text{ (эВ)}, \quad (2)$$

где $c = 14.3986/2^{-1} \cdot (I_A + I_B)$, R_{AB} – межъядерное расстояние между атомами А и В в Å. В xy -плоскости CuO анион O^{-1} будет иметь два соседних иона Cu на расстоянии R_x и два иона Cu на расстоянии R_y . В [12] показано, что в плоско-квадратной решетке с параметром $m = 2$ энергия $E = ZV - I$ соответствует энергии образования электронной пары. Известно, что в металлах кулоновский потенциал описывается экранированным потенциалом: $\varphi = q \exp(-\lambda r)/r$. Тогда величины I , $V(R)$ необходимо умножить на $\exp(-\lambda r)$. Если взять концентрацию $n \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ для металлических плоскостей CuO, то величина $1/\lambda \sim 1 \text{ Å}$ [13]. Диаметр p -оболочки анионов O^{1-} и O^{2-} равен соответственно 2.12 и 2.92 Å. Диаметр d -оболочки атома Cu равен 1.4 Å. При наличии дырок t в d -оболочке и t_1 в p -оболочке энергия $E = kT^*$ принимает вид

$$E = t_1 t \cdot 2(V(R_x) \exp(-R_x) + V(R_y) \exp(-R_y)) - I \exp(-d). \quad (3)$$

При вычислении температуры T^* образования ЛЭП в подсистеме анионов O^{-1} необходимо взять параметры: $d = 2.12 \text{ Å}$, $I = 17.98$ эВ, $I_0 = 17.98$ эВ, $I_{Cu} = 6.26$ эВ, $t_1 = 1$, $t = 1$. В этом случае получается значение $T_0^* = 16138 \text{ К}$. При уменьшении числа дырок t в d -оболочке Cu^{2+} температура T_0^* пропорционально убывает и при $t = 0.61$ значение $T_0^* \sim 0$. Не исключена возможность образования ЛЭП и в медной подсистеме ионов Cu^{2+} плоскости. Однако, как отмечалось выше, ионы Cu^{2+} находятся при $T \sim 300\text{--}400 \text{ К}$ в парамагнитном состоянии, при этом в плоскости должно быть СП состояние. Вычислим температуру T_{Cu}^* образования ЛЭП в подсистеме ионов Cu^{2+} . Для этого необходимо положить в (3) $d = 1.4 \text{ Å}$ и $I = 6.26$ эВ, $t_1 = 1$, $t = 1$. Температура образования ЛЭП для этого случая равна $T_{Cu}^* = 23269 \text{ К}$. При уменьшении числа дырок t_1 в p -оболочке O^{-1} температура T_{Cu}^* убывает. При $t_1 = 0.44$ величина $T_{Cu}^* \sim 0$.

Рассмотрим возможность образования ВЗП в подсистеме анионов O^{2-} на поверхности CuO без присутствия напыленных атомов Cu. CuO является полупроводником p -типа с шириной запрещенной зоны

~ 0.6 эВ. CuO, в котором ионы Cu имеют строение d^9 , – антиферромагнетик со значением эффективного магнитного момента $0.6\mu_B$ [10], то есть в d -оболочке $t = 0.6$. Тогда число дырок в p -оболочке O^{2-} будет $t_1 = 0.4$, то есть электронные конфигурации кислорода близки к конфигурации O^{2-} . Тогда в (3) необходимо взять следующие параметры: $d = 2.92 \text{ Å}$, $I = 13.46$ эВ, $I_0 = 13.46$ эВ, $I_{Cu} = 6.26$ эВ, $t_1 = 0.4$, $t = 0.6$. Для этого случая параметр $m < 1$ и $kT^* \sim Em/2$ [7]. При $m \sim 0.5$ формула (3) дает значение $T^* \sim 200 \text{ К}$. Для $t_1 \approx 0.36$, параметр $T_0^* \sim 0$. Из этого следует, что на поверхности для обычных параметров. CuO в кислородной подсистеме образование ВЗП маловероятно. Аналогичная ситуация имеет место для ВЗП в медной подсистеме.

Для CuO определена температура Нееля T_N (переход антиферромагнетик–парамагнетик) 230 К и отмечается [14] очень широкий максимум на температурной зависимости с центром $\sim 540 \text{ К}$. Удовлетворительное объяснение этому дано в [15], где согласие между экспериментальными данными и теорией получено в модели образования пар $Cu^{2+}\text{--}Cu^{2+}$ с укороченным межъядерным расстоянием ниже T_N и увеличенным расстоянием выше T_N . Такое рассмотрение причин антиферромагнетизма у CuO подтверждается экспериментально тем фактом, что выше 700 К температурная зависимость восприимчивости CuO подчиняется закону Кюри–Вейсса и эффективный магнитный момент составляет $1.9\mu_B$, что больше чисто спинового состояния. Из этого следует, что при больших температурах состояние ионов Cu в CuO стремится к уменьшению d -электронной плотности. В этом случае параметр $I = I_{Cu}$ может быть увеличен с 6.26 эВ до 7–8 эВ. Подстановка этого значения в (3) дает оценку $T_{Cu}^* \sim 0$. Следовательно при увеличении температуры от 700 К и выше образование ЛЭП в медной подсистеме граничной плоскости CuO в интерфейсе Cu–CuO будет маловероятно.

Таким образом, грубая оценка температуры образования ЛЭП в кислородной подсистеме на поверхности CuO в интерфейсе Cu–CuO дает значение $T^* \sim 10^4 \text{ К}$. В работах [16–18] было показано, что система ЛЭП может перейти в сверхпроводящее состояние [19]. В этой модели с учетом взаимодействия ближайших соседей область сверхпроводимости ограничена неравенством [20] $K < K_c \sim t/\nu$, $K = N/B$, N – число ЛЭП, B – число узлов, t – интеграл перескока, ν – кулоновское отталкивание ЛЭП на соседних узлах). При $K > K_c$ система ЛЭП является упорядоченной – волной зарядовой плотности. Предполагая наличие узкой зоны у поверхности CuO, возьмем для нее значение $t \sim 0.4$ эВ [21]. В этом случае при

$\nu \sim 10$ эВ критическое число $K_c \sim 0.04$. Если в обычных двухвалентных металлах отношение $N/B \sim 1$ и концентрация носителей $n \sim 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, то при $K_c \sim 0.04$ в интерфейсе Cu–CuO для образования бозе-эйнштейновского конденсата должна быть концентрация носителей $n \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Действительно, если концентрация в интерфейсном слое $n \sim 1.6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и эффективная масса носителей $m^* \sim m_e$, то оценка температуры начала бозе-эйнштейновской конденсации дает значение $T_c \sim 1000 \text{ K}$ [22]. Полученная оценка T_c соответствует экспериментальному значению.

1. В. В. Осипов, А. А. Самохвалов, ФММ **89**, 43 (2000).
2. В. В. Осипов, И. В. Кочев, С. В. Наумов, ЖЭТФ **120**, 1246 (2001).
3. Т. И. Арбузова, С. В. Наумов, А. А. Самохвалов и др., ФТТ **43**, 846 (2001).
4. А. А. Самохвалов, Т. И. Арбузова, Н. А. Виглин и др., ФТТ **41**, 293 (1999).
5. Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев, В. Н. Кондратьев и др., Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону, М.: Наука, 1974, с. 226.
6. S. P. Shubin and S. V. Vonsovskii, Proc. Roy. Soc. **145**, 159 (1934).
7. И. И. Амелин, Письма в ЖЭТФ **70**, 24 (1999).
8. И. И. Амелин, ЖФХ **73**, 2274 (1999).
9. И. И. Амелин, 32 Всероссийское совещание по физике низких температур. Тезисы докладов секции “Сверхпроводимость”, Казань, 3–6 октября 2000, с. 159.
10. В. Б. Лазарев, В. В. Соболев, И. С. Шаплыгин, Химические и физические свойства простых оксидов металлов, М.: Наука, 1983, с. 8.
11. К. Ohno, Adv. Quant. Chem. **3**, 240 (1967).
12. В. И. Спицин, Г. В. Ионова, С. В. Вонсовский и др., Электронная динамика и зарядовоупорядоченные кристаллы, Черногловка, 1985, с. 121.
13. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, М.: Наука, 1978, с. 293.
14. J. B. Goodenough, Metallic oxides, Ser. Progress in Solid State Chemistry, N.Y., Pergamon press, 1971, p. 145.
15. M. O’Keeffe and F. S. Stone, J. Phys. Chem. Solids **23**, N2, 261 (1962).
16. A. Alexandrov and J. Ranninger, Phys. Rev. **B24**, 1164 (1981).
17. И. О. Кулик, А. Г. Педан, ЖЭТФ **79**, 1469 (1980).
18. I. O. Kulik and A. G. Pedan, Sol. St. Comm. **45**, 971 (1983).
19. M. Schafroth, S. Butler, and J. Blatt, Helv. Phys. Acta **30**, 93 (1957).
20. K. Kubo and S. Takada, J. of Phys. Soc. of Jpn. **52**, 2108 (1983).
21. Н. М. Плакида, Высокотемпературные сверхпроводники, М.: Межд. прогр. образ., 1996, с. 133.
22. В. Л. Гинзбург, УФН **170**, 619 (2000).