

РОЛЬ РАЗЛИЧНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ МОНОКРИСТАЛЛА CuO В СВЕРХПРОВОДИМОСТИ ИНТЕРФЕЙСА CuO-Cu

Аннотация. В приближении Шубина-Вонсовского сделан анализ свойств сверхпроводящего состояния в интерфейсе CuO-Cu в зависимости от напыления атомов Cu на xz -, yz -, xy -грани монокристалла CuO . Показано, что наибольшее значение критической температуры $T_c \sim 300\text{K}$ можно получить с помощью напыления атомов Cu на yz -грань. При напылении атомов Cu на другие грани возможно СП-состояние с небольшими значениями $T_c \sim 10\text{K}$.

Ключевые слова: комнатнотемпературные сверхпроводники, интерфейс, кулоновский интеграл, зарядовое упорядочение, Бозе-жидкость.

Abstract. The analysis of superconducting states in the interface CuO-Cu depending on the spraying of Cu atoms on the xz , yz , xy faces of monocrystal CuO is done in the Shubin-Vonsovskiy approximation. It is shown that the highest value of critical temperature $T_c > 300\text{K}$ can be obtained using the spraying of atoms on the yz face. The spraying of Cu atoms on the other faces leads to the superconducting states with the small values of $T_c \sim 10\text{K}$.

Keywords: Indoor-temperature, superconductors, the interface, the Coulomb Integral, the Charge Ordering, the Boze-liquid.

В металлах и соединениях типа BaPbBiO_3 , NbN и MoN критическая температура T_c порядка 1–16 К. Данные сверхпроводники имеют трехмерную кристаллическую решетку.

В 1986 г. были открыты высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) с высокой T_c порядка 100 К. Исследования показали, что ВТСП имеют слоистую кристаллическую решетку. Именно поэтому ВТСП являются сильно анизотропными металлами и имеют большие T_c . Основным токонесящим элементом в ВТСП является CuO_2 -плоскость. Многие теоретические работы, объясняющие механизм образования сверхпроводимости ВТСП, не учитывают фактор слоистости новых веществ. В серии работ [1–4] автором с учетом слоистости ВТСП предложен механизм образования СП-состояния и возможный путь получения комнатнотемпературных сверхпроводников. Объяснены многие экспериментальные свойства ВТСП, в том числе и большие $T_c \sim 1000\text{K}$ в интерфейсе CuO-Cu . Однако повторные эксперименты по измерению параметров СП-состояния интерфейса CuO-Cu не дали положительных результатов. В работе показаны возможные причины данного несоответствия.

В приближении CNDO выполнены расчеты электронной структуры кластера кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ [1]. Установлено, что гибридизированная d - p -зона CuO_2 -плоскостей состоит из почти заполненной d -подзоны шириной 3 эВ и незаполненной p -подзоны полушириной $B = 0,4$ эВ. Рассчитанная структура зоны удовлетворительно согласуется с экспериментальными исследованиями. Показано выполнение в плоскостях условия Шубина-Вонсовского. Данные условия являются причиной образования в анионной подсистеме плоскостей волны зарядовой плотности (ВЗП). Не исключена возможность образования ВЗП и в металлах M_3C_{60} , в которых $B = 0,25$ эВ и $T_c \sim 40\text{K}$ [5].

В 1934 г. С. П. Шубин и С. В. Вонсовский показали [6], что в узкой наполовину заполненной металлической зоне с одним электроном на центр при выполнении условия

$$Z \cdot V > I, \quad (1)$$

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 ВЗП) с параметром порядка $m = 2$. Параметр m равен разности электронной плотности на соседних центрах. Значение $m = 2$ соответствует образованию в системе электронных пар малого радиуса.

В обычных металлах условие (1) выполняется при межцентровых расстояниях $r_0 \leq 2a_0$, где a_0 – радиус Бора. Но, как показано в [2, 7], при таких r_0 состояние с ВЗП не реализуется из-за наличия широкой зоны (большой кинетической энергии носителей). Однако условие (1) будет реализовано в 2D-плоских системах в узкой зоне проводимости (наличие небольшого числа ближайших соседей) и уменьшенного значения параметра I анионной подсистемы. При незначительном уменьшении r_0 происходит уширение зоны и резкое уменьшение параметра m [7].

В работе [1] показано, что в кристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ с увеличением δ происходит рост t_1 и уменьшение t , где t_1 – число дырок в p -оболочке анионов O, t – число дырок в d -оболочке катионов Cu в CuO_2 -плоскости. При увеличении δ также происходит увеличение параметра m кислородной подсистемы от значения $m \approx 0,37$ до $m \approx 0,72$. Наличие ВЗП в CuO_2 -плоскости подтверждено экспериментальными исследованиями [8]. С нашей точки зрения, с учетом электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ) в системе возможна достройка электронных пар небольшого размера.

В приближении Шубина-Вонсовского с учетом ЭФВ установлена колоколообразная зависимость энергии образования электронных пар:

$$E = kT^*(\delta) \approx E_1 \cdot m/2 + T_{ef}, \quad (2)$$

где $E_1 = (ZV - I)$, T_{ef} – вклад в энергию спаривания электронов от ЭФВ порядка 20 К. Сделаны оценки параметров V и I с учетом экранировки кулоновского взаимодействия в металлической CuO_2 -плоскости кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$. Из расчетов следует [1], что $T^*(\delta) \sim n(\delta) = t_1 + t$, где n – число дырок в CuO_2 -плоскости. С учетом данной оценки получено значение кулоновского псевдопотенциала μ^* [4]. При наличии сильной электрон-фононной связи ($\lambda \sim 0,5$) и электронной корреляции в электронном спаривании зависимость критической температуры $T_c(\delta) \sim n(\delta)$ имеет колоколообразную зависимость, что полностью соответствует экспериментальным исследованиям. Оценка температуры T_c кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ дает значение $T_c \sim 100$ К, что также соответствует экспериментальным данным. Вычислено отношение $2\Delta/k \cdot T_c \approx 4,13$, которое подтверждает наличие эффекта сильного спаривания электронов.

В работе [9] исследованы температурные зависимости электропроводности и вольтамперные характеристики пленок Cu, нанесенных термическим испарением на естественные грани монокристаллов CuO, как на подложку.

В интерфейсе CuO–Cu зафиксирована большая T_c порядка 800–1100 К [10]. Однако повторные эксперименты по измерению электропроводности в интерфейсе не подтвердили наличие СП-состояния с большими T_c .

Анализируя работу [11], можно сделать вывод, что на поверхности антиферромагнитного полупроводника CuO, по-видимому, образуется двумерная парамагнитная решетка, состоящая из Cu^{2+} и O^{2-} ионов. В работе [3] показано, что, по всей вероятности, при напылении Cu на поверхности окиси меди двумерная решетка CuO состоит из Cu^{2+} и O^{1-} ионов и имеет узкую частично заполненную зону. В этом случае в кислородной подсистеме плоскости при выполнении условия (1) возможно образование электронных пар малого размера. В данном приближении оценка температуры образования пар дает значение $T^* \sim 10^4$ К. При концентрации пар в интерфейсном слое $n \sim 1,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и эффективной массе носителей (дырок) $m^* \sim m_e$ температура начала бозе-эйнштейновской конденсации может иметь значение $T_c \sim 10^3$ К. Полученная оценка температуры T_c по порядку величины соответствует экспериментальному значению. Рассмотрим возможные причины повторных экспериментов, которые не подтвердили наличие СП-состояния с $T_c \sim 10^3$ К.

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, $\beta = 99,46^\circ$ [12]. В $xу$ -плоскости междядерные расстояния будут равны: вдоль оси x $R_x = 2,342$ Å, вдоль оси y $R_y = 1,712$ Å. Вдоль оси z можно положить $R_z = 2,564$ Å. Анионы кислорода в плоскостях будут иметь четыре соседних иона Cu.

Анализируя междядерные расстояния кристалла CuO, можно прийти к выводу, что поверхность кристалла, имеющая xz -грань, должна иметь самую узкую гибридизированную зону ΔE_{xz} . Зона ΔE_{yz} (поверхности CuO – yz -грани) должна быть шире зоны ΔE_{xz} , но уже зоны плоскости ΔE_{xy} , т.е. $\Delta E_{xz} < \Delta E_{yz} < \Delta E_{xy}$. Таким образом, из вышеизложенного следует, что при напылении меди на поверхности CuO, которые могут быть xz -, yz - или xy -гранями, возможны совершенно различные механизмы СП-состояния и, соответственно, различные температуры T_c .

В приближении Шубина-Вонсовского по формуле (2) сделаем оценку энергии $kT^* = E$ в различных гранях, взяв их в качестве поверхности монокристалла CuO. Такая оценка энергии без T_{ef} сделана в [3], предполагая $t_1 = 1$, $t = 1$ и $m = 2$ в кислородной подсистеме xy -грани. В плоскостях каждый анион O^{1-} окружен четырьмя ионами Cu^{2+} . Оценка дает значение $T_{xy}^* = E_{xy} \sim 16 \cdot 10^3$ К. Вычисляя подобным образом, получим значение для yz -плоскости $T_{yz}^* = E_{yz} \sim 13 \cdot 10^3$ К. Аналогичные расчеты для плоскости xz показывают, что условие (1) не выполняется. В плоскости xy параметр m может иметь небольшое значение.

Сравнивая Cu–O расстояния в xy - и yz -плоскостях, можно сделать вывод, что в плоскости yz гибридизированная CuO-зона поверхности будет более узкой по сравнению с зоной xy -плоскости. А это может привести к увеличению параметра m (в предельном случае до $m = 2$) в несколько раз в yz -плоскости [2, 7] по сравнению с m плоскости xy и, соответственно, к резкому увеличению T^* . Возможно также, что в плоскости xy параметр $m \sim 0$, а в плоскости yz $m > 0$. В этом случае в плоскостях xy и xz интерфейса возможно образование СП-состояния с помощью ЭФВ с $T_c \sim 10$ К, а в плоскости yz при $m = 0,2$ возможно значение $T^* \sim 1300$ К и сверхпроводимость с зафиксиро-

ванной в экспериментах температурой $T_c > 300$ К. Конкретные ответы на поставленные в работе вопросы даст расчет электронной структуры интерфейса CuO–Cu. Однако в настоящее время такие расчеты пока невозможны.

Анализируя результаты работы, можно сделать следующие выводы:

1. Высокие T_c при повторных экспериментах, аналогичных работам [9–11], по-видимому, не получились из-за того, что атомы Cu напылялись на поверхность монокристалла CuO, которая представляла собой xz - или xy -грань.

2. В случае напыления атомов Cu на грань xz CuO СП-состояние с $T_c > 300$ К в интерфейсе должно отсутствовать. При напылении Cu на грань xy в интерфейсе CuO–Cu должен быть сверхпроводящий слой с T_c , гораздо меньшей 300 К. Возможно, что в данном слое механизм образования СП-состояния с $T_c \sim 10$ К связан с узкой зоной проводимости, параметром $m \sim 0$ при участии ЭФВ. Аналогичная ситуация может быть и в плоскости xz интерфейса CuO–Cu.

3. В случае напыления атомов Cu на плоскость yz CuO в интерфейсе CuO–Cu поверхность yz , по-видимому, должна иметь более узкую гибридную зону проводимости по сравнению с зоной проводимости поверхности xy и, соответственно, параметр $m > 0$ ВЗП. Это вызовет увеличение температур T^* и T_c , т.е. в плоскости yz интерфейса CuO–Cu будем иметь, по всей вероятности, зафиксированную в работах [9–11] температуру $T_c > 300$ К.

Список литературы

1. Амелин И. И. // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1999. – Т. 70 (1). – С. 24.
2. Амелин И. И. // Журнал физической химии. – 1999. – Т. 73 (12). – С. 2274.
3. Амелин И. И. // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2002. – Т. 76 (3). – С. 219.
4. Амелин И. И. // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2003. – Т. 77 (3). – С. 159.
5. Gunnarsson O. // Review Modern Physic. – 1997. – V. 69. – P. 575.
6. Shubin S. P., Vonsovskii S. V. // Proc. Roy. Soc. – 1934. – V. 145. – P. 159.
7. Ionov S. P., Amelin I. I., Lubimov V. S. [et al.] // Physica Status Solidi (b). – 1976. – V. 77. – P. 441.
8. McQueeney R. J., Petrov Y., Egami T. [et al.] // Physical Review Letters. – 1999. – V. 8 (3). – P. 628.
9. Осипов В. В., Самохвалов А. А. // Физика металлов и металловедение. – 2000. – Т. 89. – С. 43.
10. Осипов В. В., Кочев И. В., Наумов С. В. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2001. – Т. 120. – С. 1246.
11. Арбузова Т. И., Наумов С. В., Самохвалов А. А. [и др.] // Физика твердого тела. – 2001. – Т. 43. – С. 846.
12. Лазарев, В. Б. Химические и физические свойства простых оксидов металлов / В. Б. Лазарев, В. В. Соболев, И. С. Шаплыгин. – М. : Наука, 1983.

Амелин Иван Иванович

кандидат физико-математических наук,
доцент, кафедра теоретической физики,
Мордовский государственный
университет им. Н. П. Огарева
(г. Саранск)

Amelin Ivan Ivanovich

Candidate of physico-mathematical
sciences, associate professor,
sub-department of theoretical physics,
Mordovia State University
named after N. P. Ogeryev (Saransk)

УДК 538.945

Амелин, И. И.

Роль различных поверхностей монокристалла CuO в сверхпроводимости интерфейса CuO-Cu / И. И. Амелин // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2009. – № 2 (10). – С. 110–114.