

01; 05.4

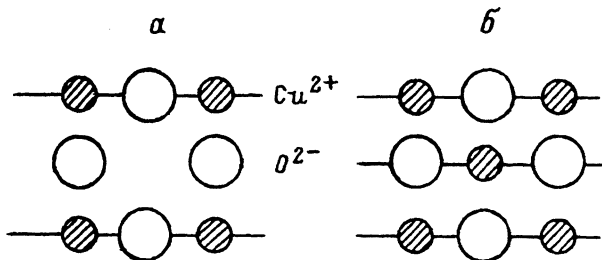
© 1991

О ВОЗМОЖНОЙ ПРИРОДЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ  
СВЕРХПРОВОДИМОСТИ ( $T_c \approx 200$  К)  
ОКИСИ МЕДИ ( $CuO_{1-x}$ )

М.В. Красинькова, Б.Я. Мойжес

1. Известно, что у некоторых образцов высокотемпературного купратного сверхпроводника  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  нулевое сопротивление иногда наблюдается при  $T > 200$  К. Обзор этих случаев дан в работе [1]. Поскольку это явление неустойчиво и трудно воспроизводимо, оно изучено плохо. Ранее авторами [2] были высказаны предположения, что столь высокие  $T_c$  связаны с образованием на поверхности зерен  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  тонких слоев окиси меди со структурой  $NaCl$ , не характерной для  $CuO$ . Обычно окись меди кристаллизуется в структуре тенорита [3], но в этой структуре нет характерных для всех купратных сверхпроводников слоев  $CuO_2$  с перпендикулярными друг относительно друга цепочками  $Cu^{2+}-O^{2-}-Cu^{2+}-O^{2-}-\dots$  и с очень сильным 180 град - антиферромагнитным взаимодействием между соседними ионами  $Cu^{2+}$ . Поэтому в [2] и было сделано предположение, что образующиеся слои  $CuO$  имеют структуру  $NaCl$ , подобно  $NiO$ ,  $CoO$ ,  $MnO$  и многим другим окислам  $MeO$ .<sup>1</sup> Это позволяет сохранить 180 град. - антиферромагнетизм, но увеличить концентрацию активных для сверхпроводимости центров (ионов меди или связей  $Cu-O$ ) вдвое (см. рисунок). И уже одно это должно, по-видимому, приводить

<sup>1</sup>Возможность кристаллизации  $CuO$  в тетрагонально искаженной структуре  $NaCl$  обсуждается в структурной химии [3]. В данном же случае образованию такой структуры способствует эпитаксиальность.



а) Плоскости  $CuO_2$  в купратных сверхпроводниках. б) Плоскости  $CuO$  со структурой  $NaCl$ .

к существенному увеличению  $T_c$ , поскольку, например, при бозе-конденсации идеального газа  $T_c \sim n^{2/3}$  [4]. Кроме того, слой  $Cu^{2+}O^{2-}$  электрически нейтрален, поэтому в образовавшемся слое не требуются дополнительные балластные слои (аналогичные слоям  $LaO$  в  $La_2CuO_4$ , например, или  $Y^{3+}$  в  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ) для компенсации отрицательного заряда слоев  $CuO_2$ . Отсутствие балластных слоев способствует усилению электрической и магнитной связи между отдельными слоями  $CuO$  и также ведет к увеличению  $T_c$ .

2. Недавно сверхпроводимость с  $T_c \approx 200-230$  К наблюдалась [5] в керамике, содержащей только медь и кислород. Керамика получалась прокаливанием поликристаллической окиси меди в атмосфере азота, имела состав  $CuO_{1-x}$  и состояла из двух фаз  $CuO$  и  $Cu_2O$ . Сверхпроводимость появлялась на фоне большого сопротивления образца и проявлялась в виде падения сопротивления примерно на 11 порядков. Минимальные значения сопротивления были меньше  $10^{-6}$  Ом – порога чувствительности измерительной аппаратуры. Падение сопротивления сопровождалось появлением небольшого диамагнитного сигнала при измерении магнитной восприимчивости. Авторы [5] считают, что наблюдаемая сверхпроводимость имеет поверхностный или филаментарный характер, но вопрос о природе сверхпроводящих слоев в [5] не обсуждается.

3. Нам представляется, что наблюдение высокотемпературной сверхпроводимости у керамики, состоящей только из окислов  $CuO$  и  $Cu_2O$ , можно рассматривать как некоторое подтверждение гипотезы [2].

В эксперименте [5] слои  $CuO$  со структурой  $NaCl$  могли образоваться эпитаксиально на поверхности фазы  $Cu_2O$ . Для  $Cu_2O$  характерна объемно-центрированная кубическая решетка [3], где ионы кислорода располагаются в вершинах и центре куба, а ионы меди – между вершинами и центром, образуя тетраэдр внутри куба. Таким образом, элементарная ячейка включает в себя 4 иона меди и 2 иона кислорода. Постоянная решетки  $a=4.261$  Å. Такое значение постоянной решетки благоприятно для эпитаксиального роста  $CuO$  в решетке  $NaCl$ , т.к. сумма ионных радиусов [6]  $O^{2-}$  и  $Cu^{2+}$

при координационном числе 6 очень близка к  $a/2: R(O^{2-}) + R(Cu^{2+}) = 1.26 + 0.87 = 2.13 \text{ \AA}$ . Это несколько больше, чем расстояние  $Cu-O$  в слоях  $CuO_2$ , где ян-теллеровский ион  $Cu^{2+}$  сильно сжат в плоскости слоя и вытянут в перпендикулярном направлении. Поэтому в  $La_{1.92}Sr_{0.08}CuO_4$ , например, расстояние  $Cu-O$  равно [7]  $1.893 \text{ \AA}$ , а расстояние  $Cu-O_2$  равно  $2.393 \text{ \AA}$ , так что среднее расстояние  $Cu-O$  в октаэдре равно  $2.06 \text{ \AA}$ .<sup>2</sup> Поскольку в [5] керамика  $CuO_{1-x}$  ( $x=0.09 \div 0.26$ ) получается путем восстановления стехиометрической окиси меди, следует ожидать, что и слои  $CuO$  с решеткой  $NaCl$  будут иметь дефицит кислорода и обладать электронной проводимостью.

Таким образом, на границе фаз  $CuO$  и  $Cu_2O$  возможно имеются благоприятные условия для образования сверхпроводящих слоев  $CuO$  с решеткой  $NaCl$  и с глубоким допированием за счет отклонения от стехиометрии.

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Huang C.Y., Rabinowitz M. // Mod. Phys. Lett. B. 1990. V. 4. P. 567.
- [2] Красинькова М.В., Мойжес Б.Я. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 10. С. 2975.
- [3] Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир. 1988, Т. 3. 564 с.
- [4] Фейнман Р. Статистическая физика. М.: Мир. 1975. 408 с.
- [5] Azzonei C.B. et al. // Z. Naturforsch. 1990. V. 45a. N 6. P. 790.
- [6] Вайнштейн Б.К. и др. Современная кристаллография. М.: Наука, 1979. Т. 1. 360 с.
- [7] Kajitani T. et al. // Physica C. 1990. V. 171. N 5-6. P. 491.
- [8] Jorgensen J.D. et al. // Physica C. 1990. V. 171, N 1-2. P. 93.
- [9] Tokura Y. et al. // Nature. 1989. V. 337. P. 345.

Поступило в Редакцию  
12 февраля 1991 г.

<sup>2</sup> у  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$   
а у  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$   
 $1.97 \text{ \AA}$  [9].

расстояние  $Cu-O$  равно  $1.95 \text{ \AA}$  [8],  
с электронным типом проводимости