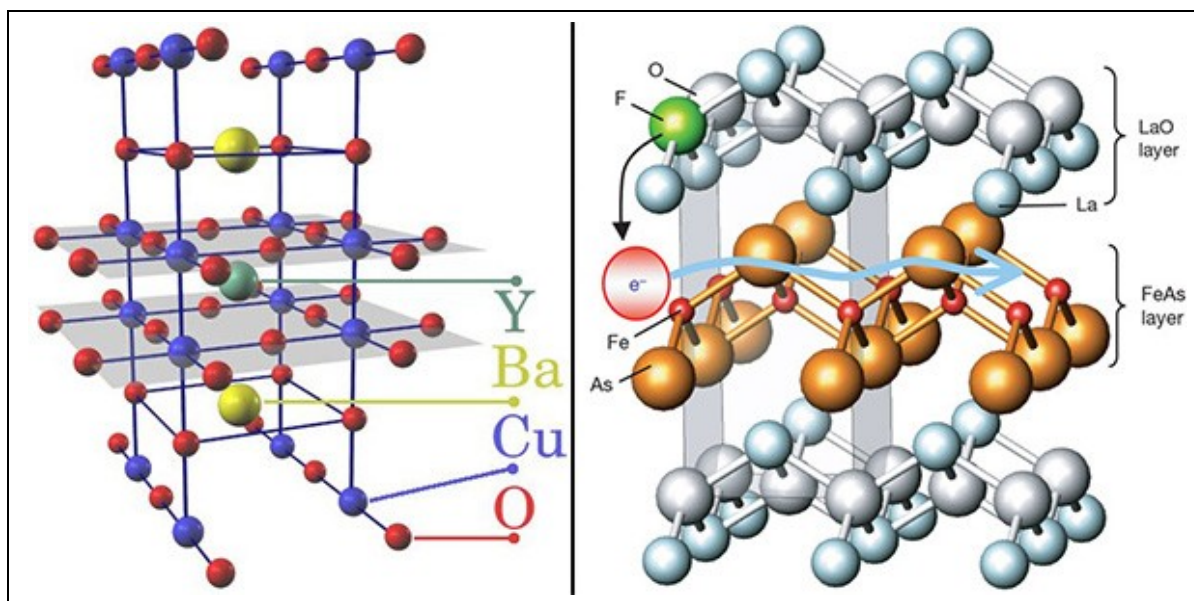


**Источником высокотемпературной интерфейсной сверхпроводимости оказался атомарный слой оксида меди**

13.11.09 | [Физика](#), [Юрий Ерин](#)



**Рис. 1.** Схематический рисунок, демонстрирующий слоистый характер кристаллической структуры двух ВТСП:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (слева) и  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  (справа). Изображения с сайта [www.physics.ubc.ca](http://www.physics.ubc.ca) и из статьи Takahashi et al. [Superconductivity at 43 K in an iron-based layered compound  \$\text{LaO}\_{1-x}\text{F}\_x\text{FeAs}\$](#)

Законченной теории высокотемпературной сверхпроводимости до сих пор не создано. Однако достоверно известно, что все высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) имеют слоистую кристаллическую структуру. Это касается как наиболее изученных медьсодержащих ВТСП, так и недавно открытых их «железных» аналогов. Абсолютно все «медные» сверхпроводники содержат слои оксида меди, которые чередуются со слоями оксидов других элементов, входящих в состав данного ВТСП. При этом чем больше плоскостей  $\text{CuO}_2$  входит в элементарную ячейку вещества, тем выше критическая температура ВТСП. Ученым до конца не ясен механизм взаимосвязи между слоями оксида меди и температурой. Исследователи из Брукхейвенской национальной лаборатории (США) провели эксперименты, которые могут пролить свет на эту взаимосвязь и тем самым помочь физикам, работающим над созданием теории высокотемпературной сверхпроводимости. С помощью уникальной установки молекулярно-лучевой эпитаксии ученые синтезировали чрезвычайно тонкую двухслойную пленку из металлического  $\text{La}_{1,56}\text{Sr}_{0,44}\text{CuO}_4$  и изолятора  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , не являющихся сверхпроводниками вплоть до температуры 0 К. Полученная гетероструктура вела себя как ВТСП с критической температурой около 30 К. Ученые обнаружили, что высокотемпературная сверхпроводимость в пленке рождается в пределах одного слоя оксида меди.

Прошло 23 года с того момента, как был открыт первый ВТСП — высокотемпературный сверхпроводник (см. таблицу). За это время было накоплено большое количество

экспериментальных данных и создано более 10 теоретических моделей высокотемпературной сверхпроводимости. Однако законченной теории нет до сих пор, поскольку остаются неясными некоторые важные детали возникновения данного явления. В частности, за счет чего повышается критическая температура вещества (температура перехода из нормального состояния в сверхпроводящее) по сравнению с низкотемпературным классом сверхпроводников? Физики достоверно знают лишь то, что электроны проводимости, так же как и в их низкотемпературных аналогах, объединяются в куперовские пары, и то, что все ВТСП имеют анизотропную слоистую структуру. Возьмем, к примеру, наиболее изученные в настоящее время медные ВТСП. По своему внутреннему строению они напоминают многослойный бутерброд, в котором чередуются плоскости оксида меди  $\text{CuO}_2$  и оксидов других веществ, входящих в состав данного сверхпроводника.

### Критическая температура и дата открытия некоторых сверхпроводников

Критическая температура $T_c$ (в °Кельвинах)	Вещество	Дата открытия
184	Самая низкая зафиксированная температура на Земле	
134 <sup>9</sup>	$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$	1993
125	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_3\text{O}_{10}$	1988
105	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCuO}_8$	1988
92	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	1987
77	Температура кипения жидкого азота	
55 <sup>8</sup>	$\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ( $x=0,1$ )	2008
52	$\text{PrO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ( $x=0,11$ )	2008
41	$\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ( $x=0-0,2$ )	2008
40	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ( $x=0,15$ )	1986
36	$\text{GdO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ( $x=0,17$ )	2008
30 <sup>7</sup>	$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ( $x=0,15$ )	1986
26 <sup>6</sup>	$\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ( $x=0,05-0,12$ )	2008
23,2 <sup>5</sup>	$\text{Nb}_3\text{Ge}$	1973
18,1 <sup>4</sup>	$\text{Nb}_3\text{Sn}$	1954
10 <sup>3,4</sup>	$\text{NbTi}$	1962
4,2	Температура кипения жидкого гелия	
4,15 <sup>2</sup>	Hg	1911
0,00021 <sup>1</sup>	Rh	1983

Зеленым цветом обозначены вещества, принадлежащие к низкотемпературному классу сверхпроводников; желтым показан класс медьсодержащих или «медных» высокотемпературных сверхпроводников; красным — класс железосодержащих или «железных» высокотемпературных сверхпроводников

## Примечания:

- 1 — Rh (родий) обладает самой низкой критической температурой  $T_c$  среди всех сверхпроводников.
- 2 — Hg (ртуть) — первый открытый сверхпроводник.
- 3 — Сверхпроводящий NbTi используют в качестве соленоидов и кабелей в Большом адронном коллайдере.
- 4 — Сверхпроводники NbTi и Nb<sub>3</sub>Sn будут задействованы в качестве электромагнитов в установке управляемого термоядерного синтеза ITER.
- 5 — До 1986 года интерметаллическое соединение Nb<sub>3</sub>Ge было веществом с рекордной  $T_c$ . Фактически данная температура является границей между низкотемпературными сверхпроводниками и ВТСП.
- 6 — Открытый первым железосодержащий ВТСП.
- 7 — Самый первый ВТСП — начало отсчета «эры» высокотемпературной сверхпроводимости.
- 8 — «Железный» сверхпроводник с наивысшей на 2009 год критической температурой.
- 9 — Наибольшее известное значение критической температуры, причем при внешнем давлении 350 тыс. атмосфер температура перехода возрастает до 164 К.

Чтобы построить полноценную модель высокотемпературной сверхпроводимости, необходимо, кроме всего прочего, понять, есть ли связь между кристаллической структурой и критической температурой медьсодержащих сверхпроводников? Каков механизм влияния плоскостей оксида меди на  $T_c$ ? Являются ли они источником высокотемпературной сверхпроводимости? Вообще говоря, может ли единичный слой CuO<sub>2</sub> быть сверхпроводящим? Или высокотемпературная сверхпроводимость появляется лишь тогда, когда «бутерброд» ВТСП достаточно толстый? Однозначного ответа на эти вопросы не существует, так как высокотемпературная сверхпроводимость определяется и другими факторами, но одна интересная особенность заслуживает внимания: чем больше двумерных слоев оксида меди содержит элементарная ячейка кристалла ВТСП, тем выше его критическая температура. Например, элементарная ячейка La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> имеет одну плоскость ( $T_c = 40$  К), в иттриевой керамике YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> таких плоскостей две ( $T_c = 92$  К), в таллиевых соединениях Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>CaCuO<sub>8</sub> и Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>CaCu<sub>3</sub>O<sub>10</sub> их может быть две или три (критическая температура для них соответственно 105 и 125 К, см. таблицу).

Между прочим, открытые в 2008 году железосодержащие сверхпроводники обладают принципиально схожей структурой, что и медные. Только слои оксида меди заменены в них плоскостями FeAs (рис. 1).

Таким образом, ученым, пытающимся построить теорию высокотемпературной сверхпроводимости, очень важно выяснить пока что загадочный для них механизм влияния плоскостей CuO<sub>2</sub> на значение  $T_c$ . Хорошим подспорьем здесь были бы специальные эксперименты, вроде такого: возьмем какой-нибудь монокристалл «медного» ВТСП и начнем последовательно отслаивать одну оксидную плоскость за другой; будем наблюдать, как изменяется  $T_c$  по мере «утонышения» образца до тех пор, пока ВТСП не станет толщиной в одну элементарную ячейку либо останется лишь одна плоскость оксида меди.

К сожалению, чтобы проделать такой эксперимент и тем самым помочь физикам-теоретикам в разработке теории высокотемпературной сверхпроводимости, необходимо преодолеть ряд технологических проблем. Ведь очень сложно получить гладкую, без сильных шероховатостей, тонкую пленку высокотемпературного сверхпроводника. Наибольший успех в этом направлении был достигнут несколько лет назад для пленки из La<sub>1.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuO<sub>4</sub>, содержащей 4 элементарные ячейки, то есть 4 слоя оксида меди (см. Rufenacht et al. [Growth of Single Unit-Cell Superconducting La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> Films](#)). Она была получена методом [молекулярно-лучевой эпитаксии](#), а ее критическая температура составила приблизительно 10 К (в массивном образце из того же вещества  $T_c = 35$  К).

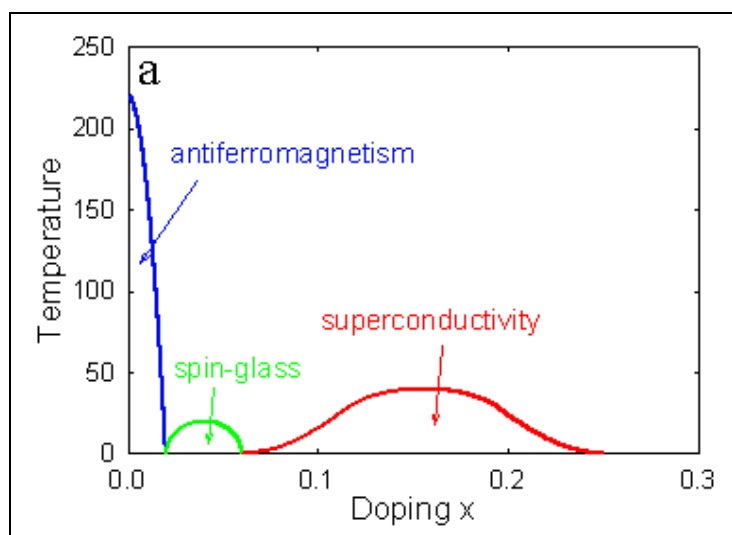
Еще одну возможность изучения воздействия плоскостей CuO<sub>2</sub> на сверхпроводимость с большим значением  $T_c$  открывает недавно обнаруженная **высокотемпературная интерфейсная сверхпроводимость**. Поэтому опубликованная недавно в журнале *Science*

статья группы ученых из Брукхейвенской национальной лаборатории во главе с Иваном Божовичем ([Ivan Božović](#)) [High-Temperature Superconductivity in a Single Copper-Oxygen Plane](#), в которой исследуется этот феномен, может помочь с ответами на вышеприведенные вопросы.

Но прежде чем рассказать, что такое высокотемпературная интерфейсная сверхпроводимость, какие результаты получила группа Божовича и как их можно истолковать, познакомимся поближе с объектом их исследования — соединением  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ .

## Влияние допирования на свойства $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Напомним, что в химической формуле лантанового (и не только) ВТСП  $x$  обозначает *степень допирования* стронцием «базового» соединения  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , то есть  $x$  показывает, какой процент атомов лантана La заменили на атомы стронция Sr. В недопированном состоянии, без каких-либо примесей, LCO (эту аббревиатуру часто используют вместо химической формулы  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ) представляет собой изолятор, который вплоть до 0 К сверхпроводником не становится. Небольшая добавка стронция существенно меняет свойства «базового» вещества. На рис. 2 приведена фазовая диаграмма, на которой обнаруживается разнообразие внутренней структуры  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  в зависимости от того, как много атомов лантана подменили атомами стронция.



**Рис. 2.** Фазовая диаграмма соединения  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . В зависимости от степени допирования  $x$  и температуры  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  проявляет свойства сверхпроводника (superconductivity), спинового стекла ([spin glass](#)) и антиферромагнетика ([antiferromagnetism](#)). Рисунок с сайта [helmholtz-berlin.de](#)

Небольшие пояснения к рис. 2. Сверхпроводящим соединение  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (сокращенно LSCO) является не для всех значений степени допирования, а только тогда, когда  $x$  принадлежит интервалу от 0,05 до 0,25. Максимум критической температуры (40 К), как это видно из графика, приходится на  $x = 0,15$ . Заметим, что создать сверхпроводимость в LCO можно не только внедрением стронция в его кристаллическую решетку, но и допированием кислородом. В этом случае химическая формула LCO выглядит так:  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ , где  $\delta$  показывает, сколько атомов кислорода добавлено в материал в пересчете на одну элементарную ячейку.

На фазовой диаграмме отмечены также диапазоны степени допирования стронцием, когда LSCO проявляет свойства антиферромагнетика и спинового стекла. Антиферромагнетики — это вещества, у которых магнитные моменты соседних атомов ориентированы навстречу



друг другу — антипараллельно; этим они отличаются от ферромагнетиков с одинаковой направленностью магнитных моментов. В спиновом стекле магнитные моменты не имеют какого-либо упорядочения, как это наблюдается у ферромагнетиков или антиферромагнетиков. Кроме того, эти моменты еще и как бы случайным образом и беспорядочно заморожены (как случайным образом и беспорядочно заморожены положения атомов во внутренней структуре обычного стекла) и не меняют свое направление с течением времени; см. также статью Г. А. Петраковского [«Спиновые стекла»](#) (PDF, 145 Кб) из Соросовского образовательного журнала.

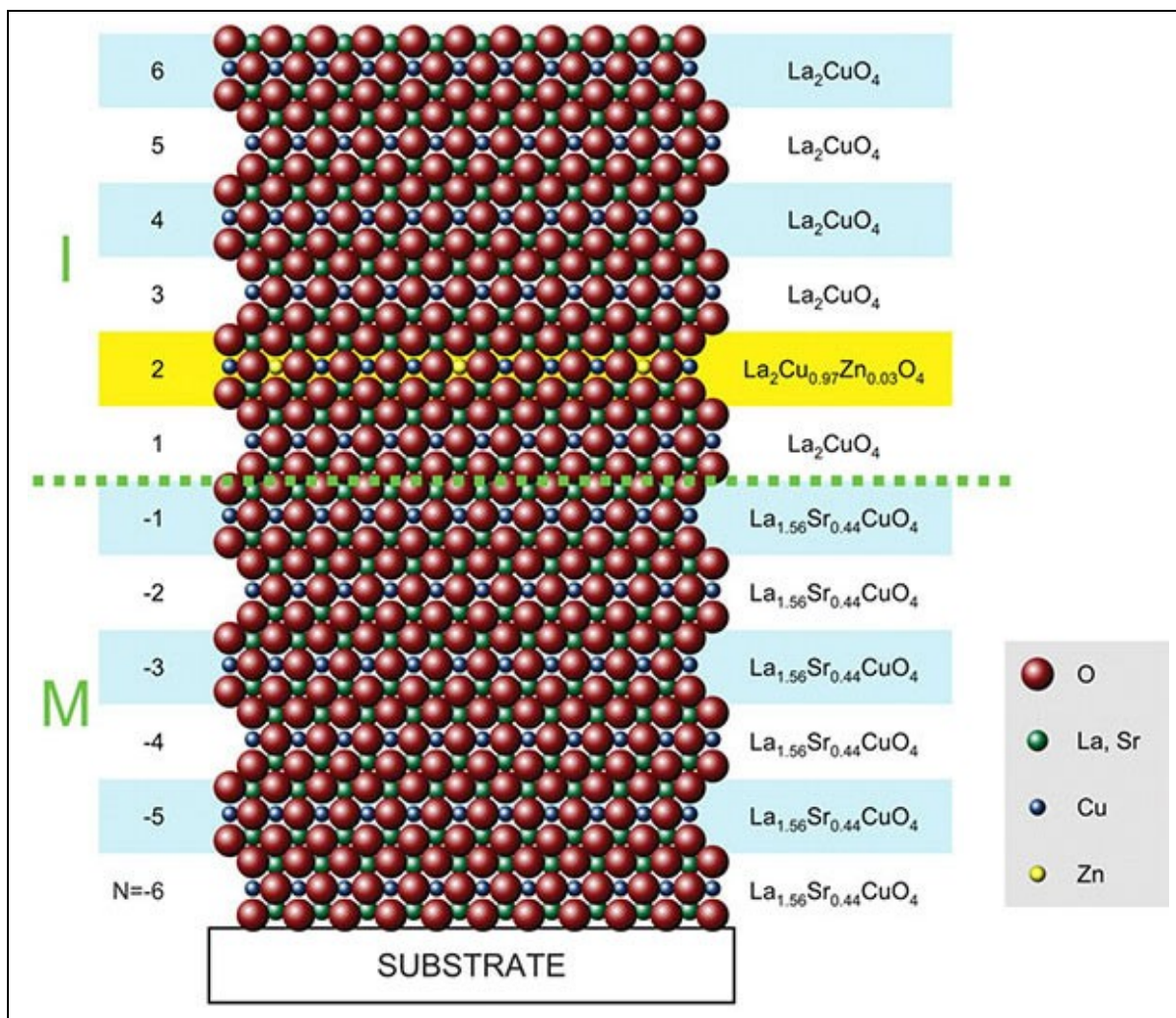
## Высокотемпературная интерфейсная сверхпроводимость

Теперь можно перейти к обсуждению результатов, полученных Божовичем и его коллегами. В их распоряжении находилась уникальная по своим возможностям установка молекулярно-лучевой эпитаксии (см. [галерею фотографий](#) MBE Laboratory). Она позволяла напылять пленки с беспрецедентной точностью по толщине. Как известно, любая, даже очень гладкая, поверхность при близком рассмотрении выглядит как вереница возвышенностей и гор с острыми пиками. Высота этих возвышенностей и гор определяет шероховатость поверхности. Так вот, группа Божовича в состоянии создавать пленки с шероховатостью не более 0,2–0,5 нм. Для сравнения: длина элементарной ячейки LSCO равна 1,325 нм.

С помощью своей установки молекулярно-лучевой эпитаксии ученые напылили гетероструктуру — двухслойную пленку LSCO-LCO, нижнюю половину которой занимало допированное стронцием соединение  $\text{La}_{1,56}\text{Sr}_{0,44}\text{CuO}_4$ , а вторую, верхнюю, половину —  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (рис. 3). Общая толщина системы LSCO-LCO складывалась из длины 12 элементарных ячеек  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (добавка стронция не влияет на параметры кристаллической решетки), то есть, как несложно посчитать, составляла  $1,325 \cdot 12 = 15,9$  нм. Фактически, получился контакт металла с изолятором, причем, как видно из значения степени допирования  $x = 0,44$ , первый (и это важно!) сверхпроводником не становится.

В 2008 году, изучая похожую гетероструктуру LSCO-LCO, Иван Божович вместе с другими учеными [обнаружили](#), что она становится сверхпроводящей при  $T_c = 30$  К. Невероятно, но контакт двух несверхпроводящих веществ обнаруживал свойства не просто сверхпроводимости, а высокотемпературной сверхпроводимости. С легкой руки исследователей данное явление получило название **интерфейсная высокотемпературная сверхпроводимость**.

Обсуждаемая здесь статья в журнале *Science* описывает продолжение исследований ученых во главе с Божовичем. Теперь они задались целью выяснить, где зарождается сверхпроводимость в такой тонкой двухслойной пленке из несверхпроводящих материалов, причастны ли к этому плоскости оксида меди, и если да, то в какой именно плоскости оксида меди в LSCO-LCO происходит рождение сверхпроводимости. Чтобы понять, в какой по счету плоскости  $\text{CuO}_2$  появляется сверхпроводимость и появляется ли вообще, исследователи в каждой из них по очереди подменяли 3% атомов меди атомами цинка (рис. 3). После такого допирования группа Божовича измеряла  $T_c$  гетероструктуры LSCO-LCO. Идеология эксперимента очень простая. Цинк, внедренный в вещество даже в малом количестве, существенно подавляет в нем сверхпроводимость. Предварительно измерив критическую температуру пленки LCO-LSCO до ее допирования цинком, ученые смотрели как уменьшается  $T_c$ , когда атомы цинка находились в одной из 12 плоскостей оксида меди. Если критическая температура существенно не меняла своего значения, то источником сверхпроводимости является какой-то другой слой  $\text{CuO}_2$ .

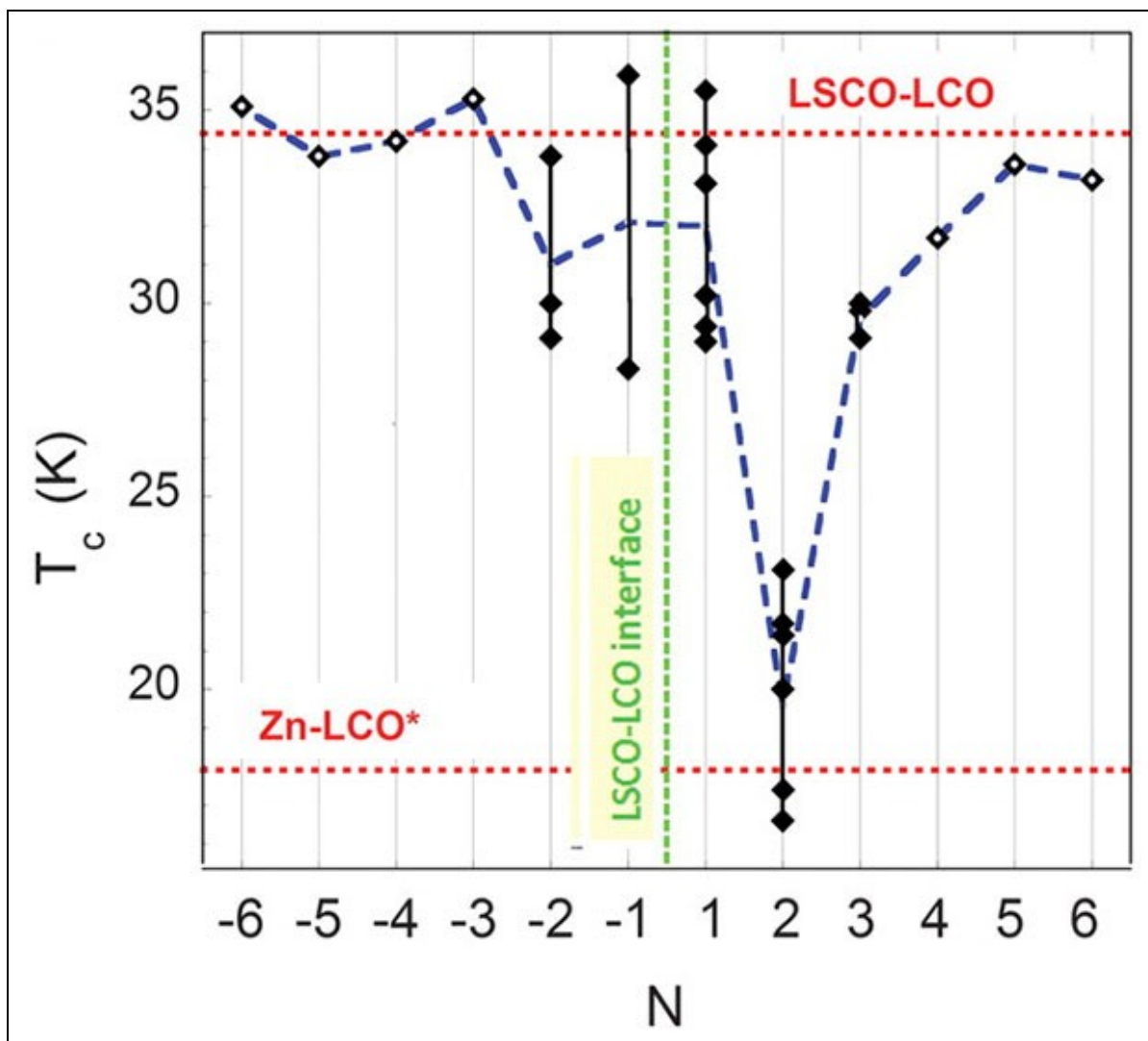


**Рис. 3.** Схематическая иллюстрация исследуемой гетероструктуры LSCO-LCO — контакта металлического соединения  $\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$  (М) и изолятора  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (I). Оба вещества не становятся сверхпроводящими даже при  $T = 0$ . Общая толщина исследуемого объекта складывается из 6 элементарных ячеек LSCO (на рисунке они пронумерованы от -6 до -1) и 6 элементарных ячеек LCO (пронумерованы от 1 до 6). Зеленая пунктирная линия обозначает границу разделения гетероструктуры. Плоскости  $\text{CuO}_2$  в слое  $N = 2$  (выделен желтым цветом) содержат трехпроцентную примесь атомов цинка Zn. Рисунок из обсуждаемой статьи в *Science*

В итоге оказалось, что «убийцей сверхпроводимости» оказалась вторая по номеру в слое диэлектрика  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  плоскость оксида меди (на рис. 3 она выделена желтым цветом). Трехпроцентная примесь цинка в ней приводила к уменьшению  $T_c$  гетероструктуры LSCO-LCO почти в 2 раза — приблизительно до 20 K (рис. 4).

Отсюда следует, что высокотемпературная интерфейсная сверхпроводимость рождается во второй, если отсчитывать вверх от границы контакта, элементарной ячейке LCO, а точнее, как показали эксперименты, во второй плоскости  $\text{CuO}_2$ . Значит, единичный слой оксида меди всё-таки может быть сверхпроводящим.

Авторы статьи не пытаются как-то трактовать или применить плоды своих экспериментов к обычным массивным ВТСП. Они лишь честно и добросовестно провели исследовательскую работу. Тем не менее полученные результаты в высшей степени интересны. Остается надеяться, что исследования группы Божовича помогут теоретикам понять, как влияют слои оксида меди на критическую температуру «медных» ВТСП, и, возможно, приблизят их к построению теории высокотемпературной сверхпроводимости.



**Рис. 4.** Зависимость критической температуры гетероструктуры LSCO-LCO от положения (номера) единичного слоя  $\text{CuO}_2$ , на 3% «разбавленного» цинком. Подавление сверхпроводимости двухслойной пленки LSCO-LCO наблюдается, когда допируется плоскость оксида меди под номером 2. В этом случае критическая температура гетероструктуры уменьшается почти в 2 раза (до 20 K). Некоторые неравномерности  $T_c$  связаны с дефектами в напылении пленки. Вертикальная пунктирная линия зеленого цвета задает границу раздела между металлом  $\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$  и диэлектриком  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Верхняя горизонтальная пунктирная линия красного цвета с надписью LSCO-LCO соответствует критической температуре гетероструктуры без допирования атомами Zn. Нижняя, с надписью Zn-LCO\*, соответствует критической температуре однородной пленки  $\text{La}_2\text{Cu}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{4+\delta}$ . Напоминаем, что символ  $\delta$  здесь означает допирование кислородом (см. пояснения в главе «Влияние допирования на свойства  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ »). Рисунок из обсуждаемой статьи в *Science*

**Источник:** G. Logvenov, A. Gozar, I. Bozovic. [High-Temperature Superconductivity in a Single Copper-Oxygen Plane](#) // *Science*. 30 October 2009. V. 326. P. 699–702.