УДК 621.318

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-1-24-31

Д.К. Палчаев¹, С.Х. Гаджимагомедов¹, М.Х. Рабаданов¹, Ж.Х. Мурлиева^{1,2}, А.Э. Рабаданова¹

Корреляция T_c с параметрами решетки керамики YBCO

¹ Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; dairpalchaev@mail.ru;

² Дагестанский государственный университет народного хозяйства; Россия, 367008, г. Махачкала, ул. Атаева, 5

Установлено наличие тесной связи между параметром, характеризующим степень (p) дырочного допирования, и температурным коэффициентом электросопротивления (ТКС) для наноструктурированной керамики, полученной по новой технологии. Эта корреляция выполняется как при металлическом, так и при полупроводниковом характере проводимости YBCO. Обнаружен эффект повышения значения T_c (~96 K) этой керамики (в отличие от микрокристаллической). Показано наличие корреляций T_c с температурными зависимостями параметров решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (YBCO). Особенности поведения этих параметров вблизи T_c и их зависимость от x объясняются насыщением дисперсионных сил взаимодействия, существующих в YBCO наряду с ионно-ковалентными силами связи. Приведена оригинальная концепция, раскрывающая связь перехода в сверхпроводящее состояние с возникновением дисперсионно-обменных сил между атомами, вызывающих сжатие, а затем расширение элементарной ячейки.

Ключевые слова: наноструктурированная керамика, сверхпроводимость, степень допирования, температурный коэффициент сопротивления, параметры решетки, корреляция.

Введение

Установление природы ВТСП остается одной из важных задач современной физики конденсированного состояния [1–3]. В YBCO высокотемпературная сверхпроводимость рождается непосредственно из «странного» металлического состояния. Явление сверхпроводимости наблюдается в оксидах, в которых нет свободных электронов, как в металлических проводниках. Более того, температура перехода (~92 K), наблюдаемая для монокристаллического состояния $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, сохраняется и при существенном разупорядочении структуры в нанокерамике (разупорядочение наблюдается на атомарном уровне, а также в аморфном состоянии) [2].

Структура и свойства YBCO, в отличие от других высокотемпературных сверхпроводников, изучены достаточно подробно, благодаря чему можно исследовать связи свойств со структурными особенностями этого соединения. Наиболее важным параметром ВТСП является температура перехода в сверхпроводящее состояние (T_c), поскольку до конца не ясно, почему ниже этой температуры данные

вещества становятся сверхпроводниками. Если принять во внимание, что состояние системы согласно теореме вириала определяется термодинамическими параметрами P , V и T , то при постоянном атмосферном давлении температура T_c должна быть связана с объемом V_c . Ввиду того, что в T_c энтропия претерпевает инверсию знака, т. е. равна нулю, фазовый переход, как минимум, должен обозначиться изменением коэффициента теплового расширения.

Поскольку проводимость в YBCO анизотропна, то обычно рассматриваются [4, 5] особенности изменения параметров его решетки в области T_c при варьировании стехиометрии по кислороду в пределах от $x > 6.4$ до $x < 7$, а также фактор упорядочения, обеспечивающего орторомбичность. Известно [3], что T_c для $YBa_2Cu_3O_x$ при $x \geq 6.4$ увеличивается немонотонно. На зависимостях T_c от x наблюдается насыщение (полки): в области $6.5 \leq x \leq 6.7$ с последующим увеличением и в области от $6.85 \leq x \leq 6.98$ (до ~ 92 K) с уменьшением T_c до $x = 7$. Точно так же T_c зависит [6] от параметра c решетки этого соединения, поэтому связь c и x линейна, т. е. решетка в направлении c сжимается при повышении содержания кислорода. Такое сжатие приводит к растяжению в направлении a и более значительно в направлении b с переходом от тетрагональной структуры к орторомбической. В связи с этим можно предположить, что особенности формирования значения T_c связаны с соответствующими изменениями c и b не только от x , но и от температуры. Отметим, что особенностям изменения параметров решетки в зависимости от температуры вблизи T_c не уделяется внимания (за редким исключением, что будет рассмотрено ниже). Результаты этих исследований были необходимы для объяснения, почему у оптимально насыщенного кислородом наноструктурированной керамики $YBa_2Cu_3O_x$ значение T_c (≈ 96 K) выше, чем у микрокристаллической керамики того же состава. Зарядовые возбуждения в YBCO претерпевают переход из коррелированного металлического состояния при высоком значении p в изолятор Мотта при $p = 0$. Микроскопическая интерпретация такого превращения согласно [7] является фундаментальной проблемой.

Результаты и обсуждение

Наноструктурированные сверхпроводящие керамические материалы (20 образцов) на основе $YBa_2Cu_3O_x$ были изготовлены при различных режимах термообработки нанопорошков, полученных при сгорании прекурсора с разным содержанием глицерина [8]. Соответствующие прекурсоры представляли собой осадки после выпаривания водных растворов нитратов иттрия, бария и меди с добавлением различного количества глицерина. Разное содержание глицерина и различные режимы термообработки обеспечивали необходимые значения пористости от ~ 4 % до ~ 60 % и проводимость образцов. Значения проводимости, определяемые содержанием кислорода ~ 6.7 – 6.9 , близки к значениям оптимально допированных $YBa_2Cu_3O_x$.

Исследования температурных зависимостей параметров c , b и a решетки $YBa_2Cu_3O_x$ [9] наших образцов плотной и пористой керамики [8] показали, что нерегулярности на этих зависимостях вблизи T_c проявляются при более высоких температурах, чем в работах [4–6, 10–12] для микрокристаллической керамики (см. рис. 1). Прецизионные исследования температурных зависимостей c , b и a непо-

средственно вблизи T_c , проведенные авторами работ [10–12], указывают (см. рис. 1) на наличие нерегулярностей в области T_c , которые могут быть связаны только с особенностями формирования конкурирующих сил межатомного притяжения и отталкивания. Поэтому представление этих данных здесь необходимо для обоснования нашей версии о корреляция T_c с параметрами решетки.

Рис. 1. Результаты исследования температурных зависимостей c , b и a непосредственно вблизи T_c из работ [10, 11]. Пустые круги [10], полные круги из [11]. Элементарная ячейка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

На рисунке 1 видно, что переход в сверхпроводящее состояние в области T_c сопровождается аномалией в виде разрыва [10] (пустые круги) на зависимости параметра c от температуры из [11] в области выше и ниже $T_c = 91$ К. Для кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ из работы [11] с $T_c = 92.3$ К и шириной перехода 0.2 К на температурных зависимостях c , b и a (см. полные круги на рис. 1a, b, c) в этой области наблюдаются явные нерегулярности, а ниже ~ 80 К параметр b аномально возрастает с понижением температуры. Ход температурной зависимости параметра c из работы [9] в области выше и ниже T_c указывает на возникновение эффекта ее разрыва. Хорошее разрешение в этих исследованиях вблизи T_c из работ [10, 12] иллюстрирует эффект возникновения дисперсионно-обменных сил между атомами. До T_c наблюдается сжатие параметра c и объема в сред-

нем по решетке за счет усиления дисперсионных сил на малых межатомных расстояниях, а затем расширение c и объема элементарной ячейки за счет обменных сил при достижении предельного межатомного расстояния ниже этой температуры. Этот эффект, видимо, вызван необходимостью создания доступного объема для уменьшения расстояний между атомами в результате снижения их хаотизации. Такое уменьшение (см. рис. 1) c наблюдается от T_c до ~ 80 К, при этом a возрастает. Уменьшение параметров c и a ниже ~ 80 К сопровождается значительным увеличением параметра b . В сумме эти процессы, согласно автору работы [11], приводят к постоянству объема элементарной ячейки $YBa_2Cu_3O_x$ ниже T_c . Такие же нерегулярности на температурных зависимостях параметров c , b и a вблизи T_c и стремление объема к нулю ниже этой температуры наблюдаются во многих работах [9], а также для наших наноструктурированных образцов керамик [8]. Эти аномалии, связанные с возникновением дисперсионно-обменных сил, как будет показано ниже, обусловлены формированием и упорядочением элементарных зарядовых возбуждений в атомах, неизбежно возникающих для понижения энергии системы. О ее понижении свидетельствует упорядочение атомов кислорода в направлении b , приводящее к сверхпроводящему переходу. Нечто подобное наблюдается при возрастании кислородной стехиометрии, обеспечивающей высокую степень допирования и повышение T_c согласно соотношению [13]:

$$p = 0.16 - [(1 - T_c/T_{c, \text{макс}})/82.6]^{1/2}$$

Рис. 2. Корреляция T_c и b по данным [1–3] для микрокристаллической керамики. Звездочками обозначены значения наших: 1 – не плотной и 2 – плотной наноструктурированных керамик. На вставке приведены данные из [2]

Рис. 3. Зависимость p от ТКР (TCR) для наших наноструктурированных керамик. Каждая точка соответствует значениям для каждого из 20 образцов

На рисунке 2 приведена корреляция параметров T_c и b при $x > 6.5$ для микрокристаллических керамик YBCO по данным зависимостей T_c и b от x из [4, 5]. Там же звездочками указаны значения для нашей плотной (цифра 2) и неплотной (цифра 1) наноструктурированной керамики, у которых T_c выше (~ 95.5 K) [6, 7], чем для микрокристаллической из работ [4–6, 10–12]. При $x \geq 6.5$ упорядочение кислородных вакансий вдоль b в зарядовом блоке сменяется на упорядочение в виде чередования атомов Cu(1) и O(1) в этом направлении. Кислородная стехиометрия $x \approx 6.5$ предполагает двукратное окисление Cu(1), поэтому вероятность зарядки остальных атомов O(1) минимальна. Высокая лабильность указывает на то, что они удерживаются только дисперсионными силами. Возрастание зависимости T_c от x , наблюдаемое между областями $6.5 \leq x \leq 6.7$ и $6.85 \leq x \leq 6.98$, представляемыми «полками», видимо, связано с усилением этих сил [5]. Известно, что катионы и анионы элементарной ячейки с ионным типом связи, как правило, поляризованы [14]. Этот эффект при понижении температуры усиливается, что повышает вклад ковалентных сил, а это в конечном счете приводит к возникновению дисперсионно-обменных сил [14]. Эффект «разрыва» (рис. 1) температурных зависимостей объема [10] и коэффициента теплового расширения среднего по объему [12] при T_c указывает также на то, что сближение атомов приводит к усилению дисперсионных и обменных сил и возникновению дополнительных элементарных зарядовых возбуждений, которые согласно [5, 14] вызывают диэлектрическую экранировку. В работе [5] отмечается значимость роли дисперсионных сил, обеспечивающих электронейтральность за счет смещений ионов из положения равновесия при наличии лабильных атомов кислорода. При этом перенос дырок из зарядового блока в блок проводимости связывается с соответствующей диэлектрической экранировкой, вызванной этими смещениями [5]. Очевидно, что условие электронейтральности предполагает указанное смещение, чтобы снизить градиент, неизбежно следующий из чисто ионных связей. Однако откуда берутся при этом дырки, когда $x > 6.5$, пока непонятно. Для обеспечения электронейтральности элементарной ячейки достаточно, чтобы возникали дополнительные зарядовые возбуждения положительного знака, индуцированные атомами из зарядовых блоков в атомах блока проводимости через апикальный кислород.

Этот процесс зарядового упорядочения провоцируется упорядочением поляризованных атомов лабильного кислорода в зарядовых блоках, что обеспечивает электронейтральность системы и понижение ее энергии. Поэтому присутствие в системе данных атомов является целесообразным. Индуцированные при этом зарядовые возбуждения обладают не только зарядом, но и спином. Они представляют собой обобществленные элементарные зарядовые возбуждения, подчиняющиеся принципу Паули, как в металлах. Эти возбуждения, непосредственно связанные с анионами и чувствительность решетки к зарядовым и спиновым упорядочениям определяют состояние сильно коррелированных систем. На наш взгляд, это физически обосновано, и нет необходимости представлять элементарные возбуждения в блоке проводимости, как виртуальные – в виде дырок, которые пришли из зарядового блока. Реалистичность этого сценария позволит решить данную проблему [7].

Релаксация упорядоченных элементарных зарядовых возбуждений в анионах блока проводимости при выходе системы из равновесия во внешнем поле, характеризующая проводимость, выше T_c , видимо, ограничивается работой системы по из-

менению параметров решетки, как и для металлических проводников (см., например, [15]). Наблюдаемое на рисунке 1 стремление объема к нулю ниже T_c , связанное с рыхлостью упаковки атомов термодинамической системы, свойственной структуре $YBa_2Cu_3O_x$, возможно, сводит эту работу к нулю и, следовательно, эффект Джоуля–Томсона отсутствует. Симметрия потенциала межатомного взаимодействия в среднем по решетке предполагает гармонические колебания решетки атомов, при которых вероятность спаривания элементарных зарядовых возбуждений возрастает согласно теории БКШ.

Уменьшение размера частиц и увеличение роли сил поверхностного натяжения могут привести не только к искажению структуры частиц на атомном уровне, но и к изменению свойств, что подтверждается приведенным выше анализом нерегулярностей температурных зависимостей c , b и вблизи T_c . Действительно, силы поверхностного натяжения могут компенсировать рост объема решетки из-за тепловой хаотизации колебаний атомов и привести к упорядочению атомов кислорода в позициях $(0.1/2)$ в более широком (до ~ 96 К) диапазоне температур. Возрастание количества атомов лабильного кислорода в $YBa_2Cu_3O_x$ и их посадка в эти позиции приводят к возрастанию степени дырочного допирования до $p \approx 1.6$, при которой T_c достигает наивысшего уровня, что обеспечивает высокие значения электросопротивления (ρ) и металлический характер проводимости. Поэтому связь между ТКС зависит только от степени допирования, а не от содержания кислорода. На рисунке 3 приведена зависимость p от ТКС, которая определялась как $\Delta\rho/(\rho_{110\text{ К}} \Delta T)$ для двадцати наноструктурированных сверхпроводящих керамических материалов, различающихся по плотности и электрическим свойствам. Степень допирования задавалась количеством глицерина (от 0.45 до 1.4 % для каждой серии), а также способами термообработки (при 350 °С в течение 1 часа, при 910 и 915 °С в течение 20 часов) и спекания (920 °С в течение 1 и 5 часов). Как видно, существует линейная связь между p и ТКС, причем эта связь сохраняется как при металлическом, так и при полупроводниковом характере проводимости.

Выводы

Особенности на температурных зависимостях параметров решетки YBCO вблизи и ниже T_c свидетельствуют о связи T_c с особенностями формирования ионно-дисперсионных сил межатомного взаимодействия. Эти силы предполагают соответствующую поляризацию, в том числе анионов в блоке проводимости, что приводит к появлению в нем упорядоченных положительно заряженных элементарных возбуждений. Концентрация этих возбуждений, определяющая p , тесно связана с ТКС в нормальной фазе, независимо от того, какая проводимость – металлическая или полупроводниковая. Повышение T_c обусловлено возрастающим влиянием сил поверхностного натяжения, что также приводит и к искажению структуры частиц на атомном уровне.

Работа была поддержана Госзаданием 3.5982.2017/8.9 и грантом РФФИ № 18-08-00092а.

Литература

1. Giraldo-Gallo P., Galvis J.A., Stegen Z. et al. Scale-invariant magnetoresistance in a cuprate superconductor // Science. – 2018. – V. 361. – P. 479.
2. Keimer B., Kivelson S.A., Norman M.R. et al. From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides // Nature. – 2015. – Feb. 12. – V. 518 (7538). – P. 179.
3. Frederick S., Wells F.S., Pan A.V. et al. Analysis of low-field isotropic vortex glass containing vortex groups in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films visualized by scanning SQUID microscopy // Sci. Rep. – 2015. – V. 5. – P. 8677.
4. Kruger Ch., Conder K., Schwer H. et al. The dependence of the lattice parameters on oxygen content in orthorhombic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$: a high precision reinvestigator of near equilibrium samples // J. of Solid State Chemistry. – 1997. – V. 134. – P. 356.
5. Božin E.S., Huq A., Bing Shen et al. Charge-screening role of c -axis atomic displacements in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ and related superconductors // Phys. Rev. B. – 2016. – V. 93. – P. 054523.
6. Ruixing Liang D.A., Bonn W.N. and Hardy W.N. Evaluation of CuO_2 plane hole doping in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ single crystals // Phys. Rev. B. – 2006. – V. 73. – P. 180505(R).
7. Badoux S., Tabis W., Laliberté F. et al. Change of carrier density at the pseudogap critical point of a cuprate superconductor // Nature. – 2016. – Mar. 10. – V. 531 (7593). – P. 210–214.
8. Gadzhimagomedov S.Kh., Palchaev D.K., Rabadanov M.Kh. et al. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 - \delta$ -based ceramic materials manufactured from nanopowders // J. Technical Physics Letters. – 2016. – V. 42, № 1. – P. 4.
9. Палчаев Д.К., Гаджимагомедов С.Х., Титова С.Г. и др. Особенности формирования температурных зависимостей параметров решетки YBCO вблизи T_c // Тр. совещ. по физике низких температур (НТ-38). – М., 2018. – С. 220–223.
10. Srinivasan R., Girirajan K.S., Ganesan V. et al. Anomalous variation of the lattice parameter of a sample of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ through the superconducting transition // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 38, № 1. – P. 889.
11. You H., Welp U. and Fang Y. Slope discontinuity and fluctuation of lattice expansion near T_c in untwinned $\text{YBa}_2\text{CuO}_7 \sim$ single crystals // Phys. Rev. B. – 1991. – V. 43, № 4. – P. 3660.
12. Schnelle W., Braun E., Broicher H. et al. Fluctuation specific heat and thermal expansion of YBaCuO and DyBaCuO // J. Physica C. – 1990. – V. 168. – P. 465.
13. Turkoz M.B., Nezir S., Terzioglu C. et al. Investigation of Lu effect on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ superconducting compounds // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. – 2013. – V. 24. – P. 896.
14. Слэтер Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы. – М.: Мир, 1969. – 647 с.

15. Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х., Абдулагатов И.М. Влияние магнитных свойств на электросопротивление металлов группы железа // ТВТ. – 2017. – Т. 55, № 3. – С. 402–409.

Поступила в редакцию 27 февраля 2019 г.

UDC 621.318

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-1-24-31

Correlation of T_c with the lattice parameters of YBCO ceramics

***D.K. Palchaev¹, S.Kh. Gadzhimagomedov¹, M.Kh. Rabadanov¹,
Zh.Kh. Murlieva^{1, 2}, A.E. Rabadanov¹***

¹ Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; dairpalchaev@mail.ru;

² Dagestan State University of National Economy; Russia, 367008, Makhachkala, Ataev st., 5

It is established that there is a close relationship between the parameter characterizing the degree (p) of hole doping, and the temperature coefficient of electrical resistance (TCR) for nanostructured ceramics, obtained by a new technology. This correlation is performed for both metallic and semiconductor of patterns conduction of YBCO. The effect of increasing the T_c (~ 96 K) value of this ceramic, unlike microcrystalline, was found. The presence of T_c correlations with temperature dependences of the lattice parameters of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (YBCO) is shown. The features of the behavior of these parameters near T_c and their dependence on x are explained by the saturation of the dispersion interaction forces that exist in YBCO along with the ion-covalent bonding forces. An original concept is presented that reveals the connection between the transition to the superconducting state and the occurrence of dispersion-exchange forces between atoms, causing compression, and then the expansion of the unit cell.

Keywords: *nanostructured ceramics, superconductivity, doping degree, temperature coefficient of resistance, lattice parameters, correlation.*

Received 27 February, 2019