

УДК 621.318

DOI: 10.21779/2542-0321-2020-35-3-96-102

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

**Связь эффектов проводимости и сверхпроводимости YBCO
с особенностями кристаллической структуры**

¹ Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, Махачкала,
ул. Гаджиева 43а; dairpalchaev@mail.ru

² Дагестанский государственный народного хозяйства; Россия,
367008, Махачкала, ул. Атаваева, 5

Показана связь процессов возникновения и релаксации элементарных зарядовых возбуждений с особенностями изменения параметров кристаллической структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO), которые обусловлены не только степенью дырочного допирования, но и снижением температурной хаотизации – ангармонизма колебаний атомов в среднем по решетке. Исследования основаны на теоретических представлениях и сведениях, следующих из анализа эмпирических данных и признанных положений о проводимости материалов. Подробно рассмотрены структура элементарных ячеек YBCO в трех основных модификациях, соответствующих стехиометриям с кислородными индексами $7-\delta = 6$; 6.5 и 7, а также заряды, приобретаемые базовыми блоками и блоком проводимости при чисто ионных связях между атомами в этих блоках. Рассматривается вопрос поставки дырок в плоскости $\text{Cu}(2)\text{O}(2)\text{O}(3)$ из цепи $\text{Cu}(1)\text{O}(1)$ в результате относительных смещений ионов вдоль оси с ввиду возникновения эффекта диэлектрического экранирования. Показано, что локальные и обобществленные зарядовые возбуждения, обеспечивающие этот эффект, способны откликаться на внешнее воздействие подобно фермиевским электронам в металлах. Рассматриваются дрейфовая и диффузионная проводимости в YBCO такими элементарными зарядовыми возбуждениями, поскольку у него нее «свободных» носителей заряда, как в металлах и полупроводниках. Показано, что противоречие, связанное с прямой и обратной зависимостью времени релаксации от проводимости в рамках дрейфовой и диффузионной концепций не возникает, если учесть термическую объемную деформацию решетки, чем обычно пренебрегают при теоретической интерпретации.

Ключевые слова: сложный оксид, высокотемпературный сверхпроводник, дрейфовая и диффузионная проводимости, зарядовые возбуждения, релаксация, параметры решетки, диэлектрическое экранирование.

Введение

Признанные теоретические представления и положения, следующие из «первых принципов», основанные на анализе эмпирических данных по свойствам материалов, пока не достаточны для решения проблемы установления не только природы явления высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП), но и механизма конечности самой электрической проводимости материалов. Неразрешенность этих проблем предполагает: во-первых, необходимость критического анализа концепций, в рамках которых принимаются соответствующие физические модели, претендующих на описание процессов проводимости и их конечности в конденсированных средах; во-вторых, следя классическим принципам исследования связи свойств со структурой, установление процессов возникновения и релаксации элементарных зарядовых возбуждений, обусловленных особенностями изменения структуры. Наличие результатов детальных

исследований структуры и свойств YBCO, в отличие от других ВТСП, позволяет надеяться на реализацию решения второго пункта указанной выше проблемы. Решение первого пункта проблемы основывается на исследовании модельных представлений Друде–Блоха и Максвелла, которые приняты для теоретической интерпретации дрейфовой и диффузионной проводимостей для металлов и неметаллов соответственно. Оригинальность решений этих проблем в настоящей работе в том, что они основаны на факте линейной количественной связи температурной зависимости электросопротивления $\rho(T)$ проводников с термодинамическим комплексом:

$$\beta(T)T = \frac{TdV}{VdT} = \frac{d\ln V}{d\ln T}. \quad (1)$$

Связь

$$\rho(T) = \rho^* \beta(T)T, \quad (2)$$

где ρ^* – характеристическое, предельно возможное электросопротивление для данного проводника, впервые было установлено и детально обосновано [1–4] авторами настоящей работы. Коэффициент объемного теплового расширения $\beta(T) = dV/VdT$ в комплексе (1), отражающий эффект ангармонизма колебаний атомов, изменяется на многие порядки и, как правило, на порядок больше, чем изменение T в рассматриваемом интервале температур. Это свидетельствует о том, что при формировании $\rho(T)$ вклад от изменения межатомного расстояния оказывается на порядок больше вклада, связанного с тепловой хаотизацией амплитуды колебаний атомов. Заметим, обе причины возникновения этих вкладов обязаны [5] одному и тому же эффекту – ангармонизму колебания атомов. При теоретической интерпретации электрической проводимости конденсированных сред этим эффектом либо пренебрегают, поэтому результаты конечных расчетов подгоняются к экспериментальным данным, либо в ходе расчетов вводят поправки качественного характера, учитывающие этот эффект.

В YBCO отсутствуют свободные носители заряда как в металлах, поэтому в настоящей работе приводится краткий анализ связи процессов возникновения зарядовых возбуждений на атомах с изменениями параметров ячейки, обеспечивающих электронейтральность (диэлектрическое экранирование). Исходными данными к такому анализу служат факты отклонения локальной электронейтральности системы атомов в пределах элементарной ячейки при чисто ионных связях при любой кислородной стехиометрии. При этом принимается во внимание, что локальные и, возможно, обобществленные элементарные зарядовые возбуждения, нивелирующие диэлектрическое экранирование [6; 7] в этих системах, откликаются на внешние воздействия и релаксируют, подобно фермиевским электронам в металлах.

Структура YBCO

На рис. 1 *а*, *б* и *в* приведены структуры элементарных ячеек $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в трех основных модификациях, соответствующих кислородным стехиометриям с индексами $7-\delta = 6, 6.5$ и 7 . Элементарная ячейка состоит из трех псевдокубических блоков, образуемых семью плоскостями. Две плоскости $\text{Cu}(2)\text{O}(2)$ с атомом Y между ними образуют перовскитный блок (проводимости). Он зажат между зарядовыми блоками типа NaCl , образуемыми плоскостями $\text{BaO}(4)$ и $\text{Cu}(1)$ при индексе 6 , или $\text{BaO}(4)$ и $\text{Cu}(1)\text{O}(1)$ – при индексах 6.5 и 7 .

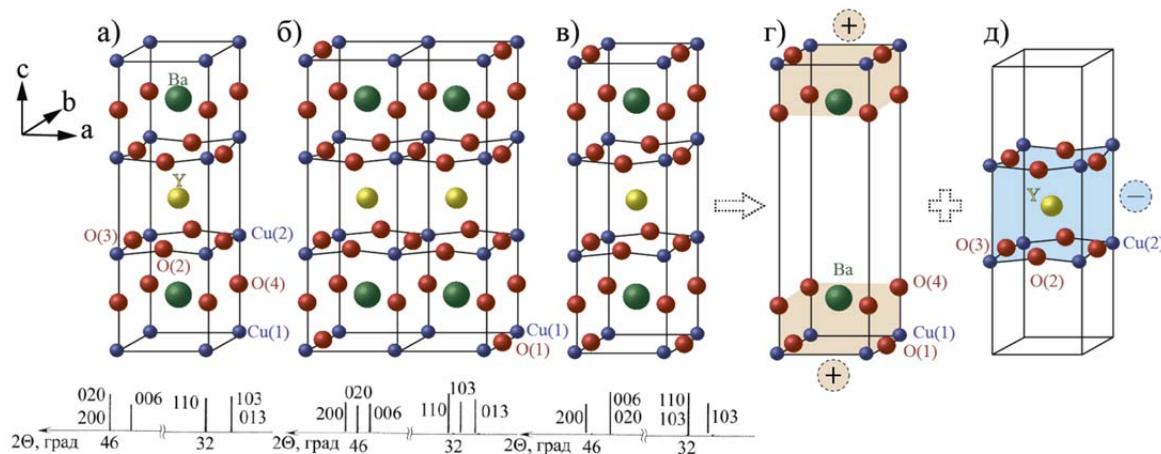
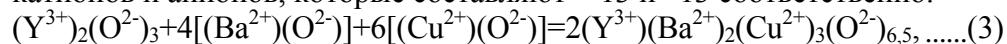


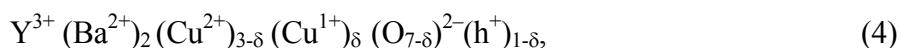
Рис. 1. Структура YBCO: *а*) тетрагональная, *б*) орторомбическая II, *в*) орторомбическая I и дифракционные пики [8], свойственные этим структурам. Ячейка, разделенная на базовые *г*) блоки и перовскитный *д*) блок

Химическая реакция с образованием устойчивой (орторомбической II) структуры в ряду сложных соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ происходит с сохранением суммарной валентности катионов и анионов, которые составляют +13 и -13 соответственно.

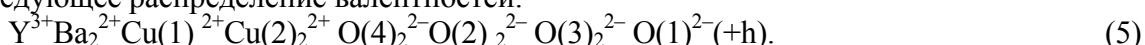


Дробность кислородного индекса возникает ввиду того, что часть атомов кислорода, превышающая стехиометрию O_6 , садится на гранях направления *b* в (крайних) зарядовых блоках, поскольку атомы меди могут окислиться до $\text{Cu}(1)^{2+}$. При такой стехиометрии YBCO сверхпроводник с $T_c \approx 60$ К.

При чисто ионных связях между атомами два базовых блока элементарной ячейки, состоящих из катионов Ba^{2+} , $0.5\text{Cu}(1)^{2+}$ и анионов $2\text{O}(4)^{2-}$, $\text{O}(1)^{1-}$ приобретают в сумме заряд +1. Блок проводимости, состоящий из катионов Y^{3+} , $2\text{Cu}(2)^{2+}$ и анионов $2\text{O}(2)^{2-}$, $2\text{O}(3)^{2-}$ приобретает заряд -1. Атомы кислорода $\text{O}(1)^{1-}$, на гранях в направлении *b* однократно заряжены и лабильны. При их потере YBCO переходит в тетрагональную модификацию $(\text{Y}^{3+})(\text{Ba}^{2+})_2(\text{Cu}^{1+})(\text{Cu}^{2+})_2(\text{O}^{2-})_6$. Здесь также суммарный заряд на два базовых блока оказывается +1, а блок проводимости имеет заряд -1. Хотя суммарные валентности катионов и анионов, здесь так же по абсолютной величине равны +12 и -12 соответственно. Кислородная стехиометрия выше $\text{O}_{6.5}$ связывается [8–10] с возможностью нарушения лимита окисления $\text{Cu}(1)^{2+}$ и введения представлений о дробной (эффективной) валентности, причем для любых ионов, и виртуальных дырок, представляя результат химической реакции (1) как:



где $\delta = 1 \div 0$, h^+ – мобильная виртуальная дырка, пришедшая из базовых блоков в блок проводимости. При полном заполнении позиции $\text{O}(1)$ соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ имеет следующее распределение валентностей:



Суммарная валентность положительных зарядов 13+, отрицательных -14 - (h+). Здесь один из атомов кислорода $\text{O}(1)$, согласно [8], выступает в роли акцептора, т. е. в валентной зоне возникает дырка (h^+). Заметим, химическая электронейтральность в (3) не обеспечивается дыркой (h^+). Как видно, суть таких представлений основывается на требовании электронейтральности, в том числе локальной, которая предполагает необходимость перераспределение возбуждений на поляризованных ионах между зарядовыми блоками и

блоком проводимости. Детальное зарядовое равновесие восстанавливается благодаря искажению параметров решетки относительно идеализированных в результате перераспределения электронной плотности вокруг ядер, отличающейся от электронной плотности в нейтральных атомах [11]. Устойчивость кристаллической структуры YBCO, как и любых структур с преимущественно ионной связью, задается правилами (Л. Полинга), предусматривающими поляризационную способность ионов [11]. Для оценки устойчивости перовскитоподобных структур вводится фактор толерантности, учитывающий пределы возможных искажений.

Элементарные зарядовые возбуждения и их релаксация в YBCO

Локальная зарядовая неоднородность при различной кислородной стехиометрии, как видно на рис. 1, восстанавливается за счет смещения атома Cu(2) в пирамиде, образованной атомами кислорода в позициях O(2), O(3) и O(4), к апикальному кислороду O(4). В результате этого слои Cu(2), O(2), O(3) оказываются гофрированными для любой модификации YBCO. Допирение этих слоев зарядовыми возбуждениями, в результате чего YBCO становится проводником и даже сверхпроводником, происходит только при посадке атомов кислорода на гранях в направлении \mathbf{b} , причем чем больше таких атомов, тем выше T_c . При этом параметр решетки c уменьшается. Модификация с кислородной стехиометрией O₆ является диэлектриком. Отсутствие эффекта проводимости для этой модификации, при наличии смещения атома Cu(2), наблюдаемого для всех модификаций (см. рис. 1), указывает, что такое смещение не может быть, как предполагается в [12], причиной переноса (допирение) элементарных зарядовых возбуждений из зарядовых блоков в блок проводимости. Косвенной причиной это может быть, но прямой нет. Очевидно, что это смещение вызвано направленной поляризацией соответствующих ионов, обеспечивающей компенсацию локальной зарядовой неоднородности в пределах ячейки. Однако величина возникающих при этом зарядовых возбуждений на ионах, а следовательно, и инерционность полей, создаваемых этими зарядами, настолько велика, что их реакция на внешнее воздействие пренебрежимо мала, ввиду чего соединение YBa₂Cu₃O₆ – диэлектрик. Поэтому представляет интерес сценарий, обеспечивающий лабильность атомов кислорода O(1), при возрастании концентрации которого у YBCO снижается электросопротивление, т. е. его реакция отклика на внешние воздействия повышается.

Скорости поглощения и удаления атомов лабильного кислорода зависят от их парциального давления и температуры [8]. Интенсивность этих процессов наивысшая при ~450 °C, что может быть ключом к установлению природы лабильности кислорода. Она, очевидно, связана с особенностями изменения сил межатомных взаимодействий элементов при этой температуре. Электрические силы, обусловливающие поглощение и удаление кислорода, служат нивелирами, обеспечивающими электрическую нейтральность системы в равновесном состоянии при различном содержании кислорода. Природа этих сил может быть связана с незначительной дополнительной поляризацией ионов к вышеуказанной поляризации, обеспечивающей компенсацию локальной зарядовой неоднородности в пределах элементарной ячейки YBCO. Такие силы, подобные дисперсионным силам Вандер-Ваальса, в конденсированных средах с любым типом связи подробно рассмотрены Дж. Слэтером [6]. От лондоновских сил они отличаются тем, что они возникают на предельно малых расстояниях в процессе притяжения поляризованных ионов из-за возрастания корреляции в движении зарядов на их внешних орбитах. Энергия таких взаимодействий, как и лондоновских, не имеет классического аналога. Они определяются квантовомеханическими флуктуациями электронной плотности между взаимодействующими ионами.

Наличие слэтеровских дисперсионных сил в некоторых материалах способствует дополнительному расщеплению электронных уровней при достижении равновесных

межатомных расстояний. Дисперсионные зарядовые возбуждения (слэтеровские элементарные зарядовые возбуждения) приобретают мобильность, какой обладают электроны проводимости. Незначительность зарядовых возбуждений при таких дополнительных поляризациях предполагает и низкую инерционность их полей. Слэтеровские элементарные зарядовые возбуждения образуют собственный спектр энергий, подобно электронам в металлах. Предельно низкая инерционность электрона дает основание рассматривать его как пробный заряд (эталон), принимаемый за единицу меры инертности электрических полей. Если учесть существование слэтеровских дисперсионных сил, то можно считать обоснованными попытки введения понятий дробных, формальных и других зарядовых возбуждений в неметаллических проводниках для наделения их свойствами свободных квазичастиц, которые в металлах удалось обосновать [7] в рамках теории псевдопотенциала.

Зависимость T_c от содержания кислорода нерегулярная, имеет два максимума [8; 12]: при $T_c \approx 60$ К и $T_c \approx 92$ К. Такие значения могут быть только при строгой посадке атомов O(1) в направлении b . При их посадке на направление a допирание блока проводимости эффективными зарядами не осуществляется и не наблюдается сверхпроводимость. Это свидетельствует о том, что формирование элементарных зарядовых возбуждений, отвечающих за сверхпроводимость, не возникает. Более того, наличие сверхпроводимости определяется искажением решетки за счет изменения не только ее основных параметров a , b и c , но и углов Cu(2) – O(2) – Cu(2) и Cu(2) – O(3) – Cu(2) гофрированных связей [13]. Следует также заметить, что значения этих углов сильно различаются между собой и зависят от температуры. При переходе в сверхпроводящее состояние они сравниваются.

После установления возможных зарядовых возбуждений в YBCO представляет интерес, как обеспечиваются конечность проводимости и ее температурная зависимость, задаваемая изменением времени релаксации (τ).

Поскольку в YBCO проявляются различные типы проводимости, возникает вопрос, какие процессы восстановления зарядовых равновесий в этих объектах реализуются – дрейфовые или диффузионные? Теоретический расчет $\rho(T)$, основанный на понятиях дрейфа заряда в металлах, проводится по формуле Друде – Блоха:

$$\rho_{D-B}(T) = m/ne^2\tau(T)_{D-B}, \quad (6)$$

Согласно диффузионной концепции Максвелла:

$$\rho_M(T) = \tau_M(T)/\epsilon_0, \quad (7)$$

где n , e и m – концентрация, заряд и масса электронов; ϵ_0 – электрическая постоянная. Как видно, наблюдается противоречие понятий времен релаксации τ_{D-B} и τ_M , которые обратно и прямо пропорциональны ρ соответственно. Заметим, и в том и в другом случае подразумевается релаксация системы к исходному состоянию в результате ее реакции на отклонение от зарядовой однородности при установлении градиента электрического потенциала. В работе [4] было показано, что время свободного пробега для дрейфовой проводимости, задаваемое сечением рассеяния на тепловых возбуждениях решетки, равно:

$$\tau_{D-B} = \tau^*/\beta(T)T. \quad (8)$$

Время «растекания» зарядового возбуждения для диффузионной проводимости:

$$\tau_M = \tau^*\beta(T)T. \quad (9)$$

В обоих случаях τ^* – характеристическое время задержки заряда, т. е. его теоретический предел порядка 10^{-16} секунд. Оценки показывают, что текущие значения времен релаксации в выражениях (8) и (9) принимают значения $\tau_{D-B} \geq \tau^*_{D-B} \approx 10^{-16}$ с, а $\tau_M \leq \tau^*_M \approx 10^{-16}$ с. Выражения (6) и (7), с учетом (8) и (9), одинаково хорошо описывают [2–4] зависимости $\rho(T)$ металлов и сплавов. Экспериментальные значения $\beta(T)T$ изменяются на шесть и более порядков в пределах значений от 0 до 0.1. Настолько же порядков с повышением температуры изменяется электросопротивление классических проводников, т.

е. вышеуказанное противоречие исключается, если принять во внимание эффект ангармонизма колебаний атомов в соответствующих концепциях. Различие концепций Друде–Блоха и Максвелла в том, что время релаксации зарядовых возбуждений, вызванных внешним полем, в первой (τ_{D-B}) – определяется значением сечения рассеяния, препятствующего направленному движению (виртуально) зарядов, а во второй (τ_M) – это непосредственно время снижения зарядовой плотности.

Выводы

Электронейтральность локальной неоднородности в пределах элементарной ячейки восстанавливается за счет изменения параметров решетки, однако это не может быть единственной причиной, приводящей к переносу заряда из одних блоков в другие, обеспечивающей высокую проводимость и сверхпроводимость YBCO. Представлен возможный сценарий допирования зарядовыми возбуждениями блока проводимости, основанный на существовании в ионных кристаллах дисперсионных сил, приводящих к дополнительному расщеплению уровней, возникающих при образовании ионной связи. Наличие этих уровней обуславливает мобильность локальных элементарных возбуждений на ионах. Природа температурной зависимости времени релаксации этих возбуждений, при наличии внешних электрических полей, может быть раскрыта только при учете эффекта ангармонизма колебаний атомов решетки. Таким образом, возникновение и релаксация зарядовых возбуждений, характеризующие проводимость этих материалов, непосредственно связаны с особенностями деформации решетки атомов.

Работа выполнена при поддержке государственного задания FZNZ – 2020–0002 и частично Российского фонда фундаментальных исследований № 18-08-00092а.

Литература

1. Палчаев Д.К. Закономерности, описывающие связи электрических, тепловых и механических свойств твердых тел. – Махачкала: Изд-во ДГУ, 2016. – 280 с.
2. Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х., Казбеков К.К. Связь удельного электросопротивления с термической деформацией // Термофизика высоких температур. – 2007. – Т. 45, № 5. – С. 1–7.
3. Мурлиева Ж.Х., Исхаков М.Э., Палчаев Д.К. и др. Температурная зависимость электросопротивления сплавов, обусловленная динамическим и статическим беспорядками // Термофизика высоких температур. – 2012. – Т. 50, № 4. – С. 1–8.
4. Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х., Абдуллагатов И.М. Магнитный вклад в электросопротивление металлов группы железа // Термофизика высоких температур. – 2017. – Т. 55, № 3. – С. 402–409.
5. Пиппард А. Физика колебаний // Квантово-механические системы. – М.: Высшая школа, 1989. – 263 с.
6. Слэтер Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы. – М.: Мир, 1969. – 647 с.
7. Анималу А. Квантовая теория кристаллических твердых тел. – М.: Мир, 1981. – 574 с.
8. Высокотемпературная сверхпроводимость: Фундаментальные и прикладные исследования; сб. научных статей. Вып. 1 / под ред. А.А. Киселева. – Л.: Машиностроение, 1990. – С. 378–404.
9. Еремин М.В. Модели электронного строения высокотемпературных сверхпроводников // Наноструктуры. Математическая физика и моделирование. – 2009. – Т. 1, № 2. – С. 59–79.

10. Бордовский Г.А., Теруков Е.И., Марченко А.В. и др. Абсолютные заряды атомов решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, полученные методом анализа параметров ядерного квадрупольного взаимодействия // Письма в ЖТФ. – 2017. – Т. 43, вып. 8. – С. 102–110.
11. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Кристаллохимия. Краткий курс. – М.: Изд-во МГУ, 2010. – 256 с.
12. Božin E.S., Huq A., Bing Shen at all. Charge-screening role of c-axis atomic displacements in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ and related superconductors // Physical Review. – 2016. – B 93, 054523.
13. Jin W., Hao S., Zhang H. The fixed triangle chemical bond and its effect in the $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{2-y}\text{La}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$ system from underdoped to overdoped // New Journal of Physics. – 2009. – V. 11. – P. 113036.

Поступила в редакцию 3 марта 2020 г.

UDC 621.318

DOI: 10.21779/2542-0321-2020-35-3-96-102

Correlation Between the Effects of Conductivity and Superconductivity of YBCO with the Features of the Crystal Structure

D.K. Palchaev¹, S.Kh. Gadzhimagomedov¹, Zh.Kh. Murlieva^{1,2}, A.E. Rabadanova¹

¹ Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; dairpalchaev@mail.ru

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

The research has shown that the processes of occurrence and relaxation of elementary charge excitations are related to the peculiarities of changes in the parameters of the crystal structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO), which are caused not only by the degree of hole doping, but also due to decrease in temperature chaotization – of anharmonicity of atomic vibrations, on average over the lattice. The research is based on theoretical concepts and information resulting from the analysis of empirical data and recognized provisions on the conductivity of materials. The structure of YBCO unit cells in three main modifications corresponding to oxygen stoichiometry with indices $7-\delta = 6, 6.5$ and 7 is considered in detail, as well as the charges the base blocks and the conduction block, with purely ionic bonds between the atoms in these blocks. We consider the issue of the supply of holes in the $\text{Cu}(2)\text{O}(2)\text{O}(3)$ plane from the $\text{Cu}(1)\text{O}(1)$ chain, as a result of the relative displacements of ions along the c axis and an increase in the hole concentration in the $\text{Cu}(2)\text{O}(2)\text{O}(3)$, due to the appearance of the dielectric screening effect. It is shown that local and generalized charge excitations providing this effect are capable of responding to external influences, just like Fermi electrons in metals. The question of the applicability of the drift and diffusion concepts when interpreting the formation of conductivity in YBCO, where there are no "free" charge carriers, as in metals and semiconductors, is discussed. It is shown that the contradiction associated with the direct and with the inverse dependence of the relaxation time on the conductivity within the drift and diffusion concepts does not arise if we take into account the thermal volumetric deformation of the lattice, which is usually neglected at the theoretical interpretation.

Keywords: *complex oxide, high-temperature superconductor, drift and diffusion conductivity, charge excitations, relaxation, lattice parameters, dielectric shielding*.

Received 3 March 2020