

Роль кристаллохимических факторов в создании условий для возникновения сверхпроводимости и повышения T_c в слоистых сверхпроводниках: ВТСП-купратах, диборидах и борокарбидах

Л.М. Волкова, С.А. Полищук,
Институт химии ДВО РАН, 690022 Владивосток, Россия
Ф.Э. Гербек

Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, 690041 Владивосток, Россия

Установлены новые корреляции между температурой перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) и соотношением кристаллохимических параметров сверхпроводящего фрагмента - сэндвича в ВТСП-купратах, диборидах и борокарбидах. Выделены критические кристаллохимические параметры, контролирующие T_c , и определены их функции в создании условий для возникновения сверхпроводимости.

В данной работе определена роль кристаллохимических характеристик материала в осуществлении сверхпроводящего перехода и повышении T_c . Нами были выбраны критические параметры, контролирующие T_c в ВТСП-купратах, диборидах и борокарбидах, из довольно обширного набора, предлагаемого экспериментаторами, и найдены соотношения и функциональные зависимости между ними. Главная идея заключалась в том, что для возникновения сверхпроводимости принципиально важно наличие не отдельной плоскости (CuO_2 , V_2 или Ni) с носителями, а анизотропного трехмерного фрагмента – сэндвича ($\text{A}_2(\text{Cu})$ в ВТСП купратах, $\text{A}_2(\text{B}_2)$ в диборидах AB_2 и $\text{RB}(\text{Ni})$ в борокарбидах $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$), устройство и функционирование которого позволяет помимо создания потока носителей заряда иметь пространство для его переноса и средства воздействия на этот поток (рис. 1).



Рис. 1. Устройство, где сосредоточен сверхпроводящий процесс, - сэндвич. Фрагмент с носителями – внутренние плоскости Cu , Ni и B_2 . Оболочка – внешние плоскости из положительно заряженных ионов A в ВТСП купратах и диборидах и из редкоземельных ионов R и бора в борокарбидах.

Этот подход позволил нам установить вначале корреляцию T_c с соотношением (J) между кристаллохимическими параметрами катионной подрешетки $\text{A}_2(\text{Cu})$ сэндвича $\text{A}_2(\text{CuO}_2)$ в сверхпроводниках с одной плоскостью CuO_2 , расположенной между двумя плоскостями из ионов только одного сорта (A – ионы Ba) (рис. 2 а). Затем были найдены универсальная корреляция для ВТСП-купратов с несколькими плоскостями CuO_2 ($n = 2 - 4$) и различным катионным составом (рис. 2 б) и корреляции для диборидов (рис. 2 с) и борокарбиды (рис. 2 д).

Корреляции $T_c(J)$ имеют подобный характер во всех трех классах соединений, несмотря на различие природы их сверхпроводящих свойств [1, 2].

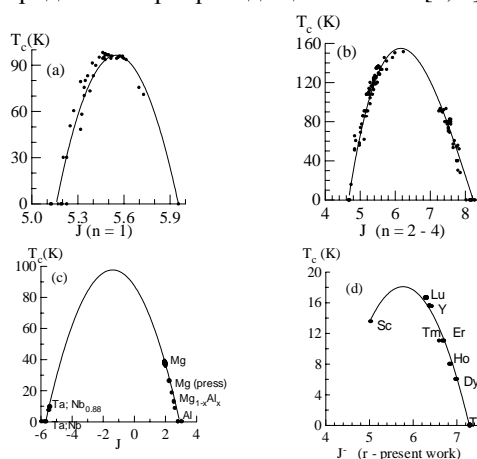


Рис.2. Корреляция T_c с соотношением (J и J^-) кристаллохимических параметров сэндвичей в ВТСП купратах с одной (а) и несколькими (б) CuO_2 плоскостями; в диборидах (с); и в борокарбидах (д). Аппроксимация $T_c(J)$ к полиномам 2 или 3 степени: (а) – 94%, (б) – 97%, (с) – 97%, (д) – 98%.

Кривые $T_c(J)$ для купратов из различных семейств ВТСП построены без использования параметров масштабирования и отношений T_c/T_c^{max} .

Для построения корреляций взяты структурные данные и T_c соединений с соразмерными структурами и корректным определением катионного состава: 55 ВТСП купратов с $n = 1$ (Hg -1201 и Tl -2201 фазы); 132 ВТСП купрата с $n \geq 2$ (Y - 123, 124, и 247; Hg - 1212, 1213, 1223, 1234, и 2212; Tl - 1212, 1223, 2212, и 2223; Cu – и Cu,C – 1234; $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}$ - 1212, 1223; $\text{Hg}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}$ - 1212, и др. фазы); 100 диборидов; 50 борокарбидов.

Значение J определялось как частное от деления расстояний $d(M - M)$ между атомами Cu , B , или Ni вдоль диагональных направлений квадратов или гексагонов во внутренней плоскости сэндвича на сумму эффективных расстояний ($D_1 + D_2$) между внутренней и внешними плоскостями сэндвича:

$$J = d(M - M) / (D_1 + D_2).$$

Эффективные расстояния D_1 и D_2 рассчитывались с учетом влияния на носители поля и неровностей поверхности наружных плоскостей сэндвича:

$$D = S[d(M_{pl} - A_{pl}) - R_A(Z_A/v)],$$

здесь $d(M_{pl} - A_{pl})$ - расстояние между внутренней (М) и внешними (А) плоскостями сэндвича; R_A - радиус иона А, содержание которого максимально; Z_A/v - безразмерный коэффициент для учета влияния поля, создаваемого зарядом иона А; S - коэффициент отклонения параметров допирующих ионов от параметров иона А, образующего плоскость: $S \geq 1$, $S = \overline{R(Z/v)}/R_A(Z_A/v)$ или $S = R_A(Z_A/v)/\overline{R(Z/v)}$; $\overline{R(Z/v)}$ - величина, характеризующая внешние плоскости сэндвича: $\overline{R(Z/v)} = m_1 R_{A_1}(Z_{A_1}/v) + \dots + m_n R_{A_n}(Z_{A_n}/v)$, где m_n содержание A_n -иона в плоскости, R_{A_n} - его радиус.

Концентрация носителей заряда учитывается в корреляциях $T_c(J)$ опосредованной через отношение расстояний $d(M-M)$ и расстояний $d(M_{pl}-A_{pl})$.

Перовскитободобный слой $A_{n+1}(CuO_2)_n$ ВТСП купратов разбивается по числу плоскостей CuO_2 на n элементарных фрагментов – сэндвичей A_2CuO_2 . T_c соединения, имеющего несколько типов таких фрагментов, является собственное значение T_c одного из них, а именно того фрагмента, чьи параметры более близки к оптимальным и T_c выше (рис. 3).

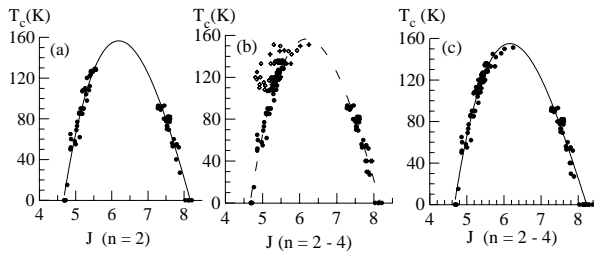


Рис. 3. T_c как функция J в ВТСП купратах (а) только с одним типом (наружным) фрагментов A_2CuO_2 , (б) к ним добавлены купраты с двумя типами фрагментов (наружными (+) и внутренними (◇)), (с) фрагменты с высшей T_c выбраны из купратов с двумя типами фрагментов.

Согласно корреляции $T_c(J)$, $\sim 164K$ является максимальной T_c для ВТСП на основе плоскости CuO_2 . T_c^{max} для диборидов могла бы достигнуть $107K$ при условии стехиометрии в плоскости B_2 и идеальности структуры. Однако это не удастся, поскольку наличие вакансий бора в диборидах тяжелых металлов заложено в самой природе этих соединений переменного состава. Низкие T_c в боркарбидах RNi_2B_2C не связаны с конкуренцией между сверхпроводимостью и магнетизмом. В [1, 2] мы доказали ее отсутствие. Предполагается, что подавление сверхпроводимости обусловлено с одной стороны, слабым фокусирующим воздействием на носители – электроны противоположно заряженной внешней плоскости из катионов R, а с другой, свя-

зывающими электронами (между атомами Ni и B), расположенными на пути носителей.

Роль параметров, характеризующих пространство между плоскостями CuO_2 и А в сэндвиче A_2CuO_2 , в возникновении сверхпроводимости и изменении T_c очень велика. В сверхпроводниках Hg-1201 и TI-2201 T_c коррелирует с расстояниями $d(Ba-Ba)$ (аппроксимация к полиному 91%). В ВТСП с $n>1$ нет зависимости между T_c и эффективными расстояниями D_1 от плоскости CuO_2 до наружной плоскости А (рис. 4а), в то время как корреляция T_c с расстояниями D_2 до внутренней плоскости А, не содержащей атомов кислорода близка к параболической (аппроксимация $T_c(D_2)$ 81%) (рис. 4б). Отсутствие зависимости $T_c(D_1)$, возможно, связано с уменьшением фокусирующего эффекта на носители наружной плоскости А из-за понижения ее эффективного положительного заряда за счет близости к ней атомов O_{ap} . Корреляция $T_c(D_1+D_2)$ еще ближе к параболе (аппроксимация 95%) (рис. 4с).

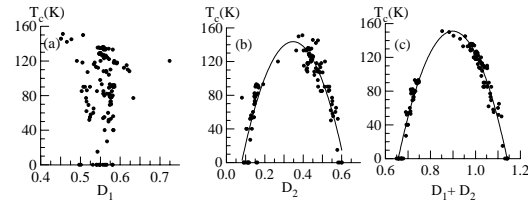


Рис. 4. T_c как функция (а) D_1 , (б) D_2 и (с) D_1+D_2 в ВТСП купратах с числом плоскостей CuO_2 от 2 до 4.

Таким образом, показано, что для возникновения сверхпроводимости, фрагмент, создающий поток носителей заряда, должен быть заключен в диэлектрическую оболочку, функция которой заключается в сжатии и фокусировке носителей к направлению движения. Критическими параметрами, контролирующими T_c , являются: концентрация носителей, расстояния между атомами – носителями заряда, параметры поперечного размера пространства между фрагментом с носителями и оболочкой, заряд и степень однородности оболочки. Наличие дефектов во фрагменте с носителями, перекрывание пространства переноса заряда и разношерстность зарядов носителей и оболочки приводят к снижению T_c вплоть до подавления сверхпроводимости.

С кристаллохимической точки зрения для возникновения сверхпроводимости необходимо создать пространство (каналы) для потока носителей заряда, сжатие потока носителей и его фокусировку к направлению распространения, тогда как для металлической проводимости достаточно обеспечить только концентрацию и подвижность носителей заряда.

1. L.M. Volkova et al, In: "Focus on Supercond." B.P. Martins, Ed., Nova Sci. Publ., Inc. N.Y., 2004, 83-136.
2. L.M. Volkova et al., J. Supercond. 16, 937 (2003); 15, 663 (2002); 14, 693, (2001); 13, 583 (2000).