

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Дагестанский государственный университет»

На правах рукописи

Рабаданова Аида Энверовна

**СВЯЗЬ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ С ТЕРМИЧЕСКОЙ
ДЕФОРМАЦИЕЙ РЕШЕТКИ YBCO ПРИ ПЕРЕХОДЕ В
СВЕРХПРОВОДЯЩЕЕ СОСТОЯНИЕ**

Специальность: 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук.

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
профессор Палчаев Д.К.

Махачкала – 2024

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Анализ проблем при интерпретации температурных зависимостей электросопротивления сверхпроводников	11
1.1. Проблемы в понимании природы температурной зависимости электросопротивления проводников и сверхпроводимости ВТСП	12
1.2. Корреляция температурных зависимостей электросопротивления и коэффициента теплового расширения классических проводников	17
1.3. Корреляция температурных коэффициентов электросопротивления и теплового расширения проводников с неклассической температурной зависимостью электросопротивления	25
1.4. Особенности деформации решетки для проводников при переходе в сверхпроводящее состояние	31
Глава 2. Структуры YBCO и природа устойчивости этих структур	42
2.1. Формирование структуры YBCO.....	42
2.2. Формирование зарядовых возбуждений и их обобществление при деформации решетки YBCO	47
Глава 3. Технология получения и методики исследования структуры и свойств сверхпроводящих образцов YBCO	55
3.1. Методы получения образцов YBCO.....	56
3.2. Методы исследования электросопротивления и теплового расширения	66
3.2.1. Методика измерения электросопротивления.....	66
3.2.2. Методики исследования теплового расширения.....	71
Глава 4. Результаты исследования электросопротивления и теплового расширения образцов YBCO.....	75
4.1. Температурные зависимости электросопротивления.....	75
4.1.1. Температурные зависимости электросопротивления микроструктурных образцов	75
4.1.2. Температурные зависимости электросопротивления монокристаллических образцов	85
4.2. Результаты исследования температурных зависимостей параметров решетки.....	87

4.2.1. Структура и температурные зависимости параметров решетки микрокристаллических образцов	87
4.2.2. Температурные зависимости параметров решетки монокристаллического образца	106
Глава 5. Корреляция температурных коэффициентов электросопротивления и теплового расширения YBCO в нормальном и сверхпроводящем состояниях	113
5.1. Формирование элементарных зарядовых возбуждений, обусловленных изменениями параметров элементарной ячейки	113
5.2. Результаты исследования корреляции температурных коэффициентов электросопротивления и теплового расширения	121
Основные результаты и выводы	132
Список литературы	134

Введение

Актуальность темы

Высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП), в том числе соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO), на основе сложных оксидов, получили широкое применение на практике. Они перспективны в электроэнергетики (сверхпроводники 2-го поколения) и электроники, при создании мемристоров [1] и квантовых компьютеров [2]. Знание истинной природы формирования высокой проводимости и сверхпроводимости этих материалов существенно повысило бы эффективность наделения их востребованными на практике характеристиками. Отсутствие этих знаний, до сих пор, остается одной из важнейших проблем [3, 4] физики конденсированного состояния и нет каких-либо ясных представлений не только о природе ВТСП, но и явлениях псевдощели и «странного металла» (неметаллического поведения температурной зависимости), проявляемых ими в нормальной фазе. В связи с чем, актуальны исследования корреляций свойств ВТСП, установленных на основе экспериментальных данных. В этих системах, в отличие от металлических проводников, имеет смысл говорить только о некоторых локальных зарядовых возбуждениях с незначительной степенью их обобществления, поскольку они обладают проводимостью на уровне выше интерметаллидов. Для ВТСП, в отличие от низкотемпературных сверхпроводников, характерна сравнительно высокая рыхлость упаковки, обусловленная значительным вкладом направленной и насыщенной ковалентной связи. Основной проблемой теории, связанной с невозможностью количественного описания фононного электросопротивления, даже классических металлов, является [5] отсутствие знаний о деформационном потенциале решетки атомов. Согласно [5] непосредственное отношение к формированию термического деформационного потенциала имеет ангармонизм. Он приводит к расширению (или сжатию) решетки до достижения объемом значения, при котором полная свободная энергия

минимальна. Заметим, что переход YBCO из диэлектрического состояния в сверхпроводящее, с критической температурой (T_c) $\sim 92\text{K}$, происходит при повышении в нем содержания лабильного кислорода ($\delta \leq 1$). При постоянных значениях температуры и давления ($\sim 5\text{K}$ и ~ 1 атм.) абсолютная объемная деформация (сжатие) решетки YBCO, при таких изменениях содержания кислорода, составляет всего $\sim 1.6\%$. Эта деформация согласно [6] сопровождается повышением уровня допирования YBCO зарядовыми возбуждениями, обеспечивающими высокую проводимость и сверхпроводимость. Исследования оптимально допированного YBCO [7] непосредственно в T_c (при атмосферном давлении и в отсутствии магнитного поля) показали, что на температурных зависимостях параметра решетки c и объема наблюдается «разрыв» с положительной стрикцией $\sim 3\%$. Такое anomalous поведение параметров решетки при T_c , как правило, характерно (п.1.4) ВТСП. Незначительный эффект изменения объема не рассматривается при интерпретации перехода в сверхпроводящее состояние, хотя разность коэффициентов теплового расширения параметров решетки a и b при T_c , демонстрирующая критическое поведение, обсуждается в работе [8]. Факт перехода YBCO из состояния диэлектрика в состояние сверхпроводника при объемной деформации решетки всего на $\sim 1,6\%$ указывает на актуальность исследования роли изменения объема при переходе в сверхпроводящее состояние. В связи с чем, настоящая работа направлена на решение задачи по установлению связи температурных зависимостей электросопротивления и параметров решетки YBCO в области перехода в сверхпроводящее состояние и в нормальной фазе. Данная работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния и наносистем ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет» при поддержке государственного задания (проект № FZNS-2020-0002) и гранта РФФИ 20-32-90170 (Аспиранты).

Цель работы

Исследование температурных зависимостей электросопротивления и теплового расширения многофазных керамических и монокристаллических образцов YBCO в нормальном состоянии и при переходе в сверхпроводящее состояние, а также анализ связи между этими параметрами, и установление наличия стрикции объема для фаз с различной кислородной стехиометрией.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Обзор литературных данных по температурным зависимостям электросопротивления и теплового расширения проводников.

2. Изготовление керамических и монокристаллических образцов YBCO с различным содержанием кислорода для исследования электросопротивления и теплового расширения.

3. Исследования температурных зависимостей электросопротивления и теплового расширения керамических и монокристаллических образцов в нормальном состоянии и при переходе в сверхпроводящее состояние.

4. Исследование связи температурных зависимостей электросопротивления и теплового расширения образцов и установление наличия стрикции объема для каждой из фаз.

Новизна работы

На основе экспериментальных данных, полученных на одних и тех же (микроскопических и монокристаллических) образцах YBCO, содержащих несколько сверхпроводящих фаз, установлена корреляция температурных зависимостей электросопротивления и термической деформации при переходе в сверхпроводящее состояние, а также в нормальном состоянии.

Для образцов YBCO с широким интервалом перехода в сверхпроводящее состояние, показано, что при переходе температурные коэффициенты электросопротивления и теплового расширения при T_c для каждой фазы отклоняются от своих нулевых значений. При этом отклонение

температурного коэффициента теплового расширения происходит с изменением знака.

К наиболее оригинальным и существенным результатам экспериментальных исследований, выполненных в работе, относятся:

1. установлено, что для образцов, содержащих несколько сверхпроводящих фаз различной стехиометрии, при переходе в сверхпроводящее состояние наблюдается положительный скачок объема для каждой фазы;
2. для многофазных образцов YBCO установлено наличие линейной корреляции между температурными коэффициентами электросопротивления и теплового расширения в нормальном состоянии.

Практическая значимость

Экспериментальные данные, полученные в работе, могут служить основой для создания расширенной базы данных по температурным коэффициентам электросопротивления и теплового расширения. Они могут быть использованы для развития теории проводимости и практических решений при прогнозировании, и создании сверхпроводящих материалов с заданными характеристиками, в том числе со значениями T_c , выше достигнутых в настоящее время.

Установленная корреляция температурных коэффициентов электросопротивления и теплового расширения может способствовать пониманию явлений «псевдощели» и «странного металла», наблюдаемых в нормальном состоянии YBCO.

Наличие корреляции электросопротивления с тепловым расширением параметров решетки обеспечивает возможность количественной оценки электрических свойств по данным термической деформации и, наоборот, по изменению электрических свойств судить об изменениях межатомных расстояний.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. В монокристаллических и поликристаллических образцах YBCO, содержащих фазы с различным уровнем допирования и шириной сверхпроводящего перехода, функция, описывающая температурную зависимость параметров решетки, в области T_c терпит «разрыв» для каждой фазы, как и для оптимально допированной фазы орто-I, с критической температурой ~ 92 К.

2. Начало сверхпроводящего перехода, определяемое по температурной зависимости электросопротивления, для каждой сверхпроводящей фазы сопровождается сжатием решетки, после которого происходит рост объема в области средних значений T_c этих фаз. В нормальном состоянии для этих образцов обнаруживается линейная корреляция температурных коэффициентов электросопротивления и объемного теплового расширения, с коэффициентом корреляции не ниже ~ 0.98 .

3. На интервале перехода в сверхпроводящее состояние отклонения коэффициентов объемного расширения от своих нулевых значений, для каждой из сверхпроводящих фаз, в отличие от производной электросопротивления по температуре, происходят с изменением знака. Отклонения находятся в пределах аномалии, обычно, наблюдаемой для YBCO с одной оптимально допированной сверхпроводящей фазой. Изменение объема в области T_c для этих фаз на порядок меньше, чем для однофазного образца.

Достоверность и обоснованность полученных результатов

Достоверность полученных результатов определяется тем, что температурные зависимости электросопротивления, теплового расширения параметров решетки и теплоемкости исследованы для одних и тех же образцов на высокотехнологичных измерительных установках, реализующих хорошо апробированные методы. Для всех свойств, исследованных в различных лабораториях, температуры перехода в сверхпроводящее состояние и

аномалий, наблюдаемых в нормальном состоянии, согласуются в пределах погрешности их определения. Этим обоснованы установленные корреляции температурных зависимостей электросопротивления и теплового расширения, которые воспроизводятся для всех исследованных образцов. Полученные в работе результаты согласуются с признанными теоретическими положениями и экспериментальными данными других авторов.

Соответствие диссертации Паспорту научной специальности

Отраженные в диссертационной работе научные положения соответствуют пунктам 1 и 3 Паспорта специальности 1.3.8. «Физика конденсированного состояния» для физико-математических наук:

1. Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления.

3. Теоретическое и экспериментальное изучение свойств конденсированных веществ в экстремальном состоянии (сильное сжатие, ударные воздействия, сильные магнитные поля, изменение гравитационных полей, низкие и высокие температуры), фазовых переходов в них и их фазовых диаграмм состояния.

Апробация основных результатов

Результаты работы были представлены на следующих конференциях (*международных и российских*): Международная конференция ФКС-2021 «Физика конденсированных состояний», г. Черноголовка, 2021 г.; Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» – ЛаПлаз, г. Москва (2018, 2019, 2021-2024 гг.); Международный междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODP0-22, г. Ростов-на-Дону, 2019 г; XIII Школа-конференция молодых ученых — «КоМУ-2021», г. Ижевск, 2021 г.; XII Всероссийская конференция

по физической электронике (ФЭ-2022), г. Махачкала, 2022 г.; XVI Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-16), г. Махачкала, 2023 г.

Личный вклад автора

Диссертация в целом является результатом самостоятельной работы автора. Формулировка цели и задач, защищаемых положений, новизны, практической значимости выполнены лично автором и обсуждены с руководителем. Экспериментальные данные по температурным зависимостям параметров решетки были получены в ИФТТ РАН на основании договора, в рамках гранта РФФИ № 20-32-90170. Теплоемкость исследована в ИФ ДФИЦ РАН. Обработка этих данных и их представление были выполнены лично автором. Автору в публикациях принадлежат основные результаты, вошедшие в защищаемые положения и выводы.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано **8** работ в журналах из перечня ВАК, из них в базах Web of Science и Scopus (**4**), НОУ-ХАУ (**1**).

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 148 страницах машинописного текста, состоит из введения, 5 глав, выводов, содержит 73 рисунка, 3 таблицы. Список используемой литературы включает 115 наименований.

Глава 1. Анализ проблем при интерпретации температурных зависимостей электросопротивления сверхпроводников

В настоящее время большое внимание уделяется разработке природоподобных технологий получения функциональных материалов и изделий из них. Очевидно, что решение этой проблемы требует фундаментальных знаний о природе формирования соответствующих структур и свойств конденсированных сред, основанных на надежных эмпирических данных. Это решение должно исходить из «первых принципов», причем «первого уровня» – без привлечения моделей и приближений, которое пока не достигнуто ввиду отсутствия ясного понимания природы температурной зависимости проводимости проводников, вообще, а для ВТСП – нет даже предпосылок к этому.

Теории электросопротивления проводников, в рамках представлений квантового слабонеидеального газа и ферми-жидкости обобществленных электронов, подробно рассмотрены Л.Д. Ландау, Ю.Л. Климонтовичем, В.П. Силиным, а также многими другими. Например, в работе [10] рассматриваются спектры взаимодействующих частиц и потери при прохождении заряженных частиц через вещество. Это, во-первых, вопрос о спектрах коллективных возбуждений в системах взаимодействующих частиц, а, во-вторых, вопрос о потерях энергии, на возбуждение коллективных колебаний, при прохождении частиц через вещество. Показано [10], что исследование всего спектра уровней энергии квазичастиц весьма сложно. Проще рассматривать слабо возбужденные состояния системы, находящейся в равновесном состоянии. При этом отмечается, что система обобществленных электронов не может рассматриваться, как газ свободных частиц, поскольку средняя энергия кулоновского взаимодействия электронов металла, по порядку величины, совпадает с их средней кинетической энергией. Поэтому следует ожидать влияния коррелированного поведения электронов, образующих, как бы, квантовую жидкость, на ряд свойств металлов.

Самосогласованное взаимодействие частиц в такой системе можно представить некоторым функционалом функции распределения, отличающейся от функции, представляющей собой сумму энергий отдельных частиц. Благодаря теории ферми-жидкости, развитой Л.Д.Ландау, электроны в конденсированном состоянии рассматриваются (см., например, [11]) не как частицы, а как квазичастицы, которые существенно отличаются от квазисвободных частиц. При этом предполагается, что взаимодействие между электронами не должно изменить классификацию электронных состояний и радиус сферы Ферми в импульсном пространстве при 0К, как было принято для газовой модели. Однако переход к понятию квазичастиц не решает [10] проблему развития микроскопической теории рассеяния электронов в реальных металлах, ввиду отсутствия малого параметра, вызванного фактическим совпадением кинетической и потенциальной энергий электронов по порядку величины. Таким образом, как отмечается в [10], отсутствие знания природы взаимодействия квазичастиц заставляет уделять особое внимание феноменологической теории, достаточно полно учитывающей корреляцию частиц.

1.1. Проблемы в понимании природы температурной зависимости электросопротивления проводников и сверхпроводимости ВТСП

В связи с вышесказанным, теория электросопротивления проводников претерпевает кризис, например, в решении вопросов:

- 1) количественного описания температурной зависимости фононного электросопротивления, даже для классических металлов;
- 2) количественного описания температурных зависимостей электросопротивления проводников с неклассической температурной зависимостью электросопротивления;
- 3) проводимости и даже сверхпроводимости, наблюдаемых в неметаллах при отсутствии «свободных» – делокализованных носителей заряда и др.

Эти вопросы имеют непосредственное отношение к необходимости понимания особенностей проводимости, проявляемых соединением YBCO при различном содержании кислорода в нем. Обоснованием отсутствия понимания указанных выше вопросов, является, мнение авторов работ [12-14].

Согласно Дж. Ф. Блатту [12] «Многочисленные экспериментальные исследования показали (1963г.), что *идеализированная модель*, практически, не применима для количественного описания свойств твёрдых тел ни в одном из случаев». Здесь речь идёт об *идеализированной модели «квазисвободных электронов»*, согласно которой «...считают, что движение электронов через совершенный кристалл подобно движению через вакуум».

В предисловии книги [13], посвященной фундаментальным вопросам физики металлов, в частности теории электропроводности, указывается следующее: «...до настоящего времени (1985г.) вопрос о температурной зависимости сопротивления не решен до конца...»; «непонятое несовершенство теории не позволяет утверждать, что есть полное согласие между теорией и экспериментом в этой, наиболее изученной области физики металлов»; «Мы мало знаем ... о деформационном потенциале ... рассеяния».

Говоря о решении задачи по определению времени релаксации, в том числе зарядовых возбуждений, Р. Пайерлс [14] отмечает «... безыскусный подход, не претендующий на достаточно глубокое исследование вопроса, в большинстве случаев, дает правильный ответ, а сомнения, возникающие при более тщательном рассмотрении, в конечном счете, оказываются необоснованными. Это – одна из не редких ситуаций, которые Паули любил называть «*законом сохранения небрежностей*» (1988г.)» [14].

Аналитическое выражение Блоха-Грюнейзена:

$$\rho_{Б-Г} = 4\rho_D \left(\frac{T}{T_D} \right)^5 J_5 \left(\frac{T_D}{T} \right), \quad J_5 \left(\frac{T_D}{T} \right) = \int_0^{T_D/T} \frac{z^5 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})},$$

широко используемое для интерпретации температурных зависимостей электросопротивления проводников, не предусматривает знание деформационного потенциала.

В работе [15] обращается внимание на отсутствие решения вопроса о природе проводимости высокорезистивных проводников, которые демонстрируют насыщение температурной зависимости электросопротивления и, даже, инверсию знака температурных коэффициентов электросопротивления.

Согласно авторам работ [1,16,17], природа высокотемпературной сверхпроводимости до сих пор не понята, поэтому пока нет возможности, с какой-либо долей вероятности, предсказать температуру сверхпроводящего перехода. Более того, в настоящее время нет однозначного понимания не только явления сверхпроводимости [18], но и природы формирования и релаксации зарядовых возбуждений в «странном» металлическом и псевдощелевом состояниях ВТСП [19-21].

Очевидно, что кризис решения обозначенных вопросов упирается, в основном, в отсутствие знания природы потенциала рассеяния, но есть понимание [10, 13, 22], что этот потенциал задается деформационным потенциалом решетки. Успех, в этом вопросе, можно достигнуть при оценке величины констант деформационных потенциалов для матричных элементов, определяющих скорость релаксации процессов, связанных с рассеянием зарядов. Пока точные значения этих констант получают из экспериментов, не имеющих непосредственного отношения к рассеянию зарядов. При этом заметим, что особенности температурной зависимости коэффициента теплового расширения непосредственно отражают особенности деформации решетки, что указывает на обоснованность исследований закономерностей, связывающих электросопротивление проводников, в том числе YBCO, с относительным изменением объема при переходе в сверхпроводящее состояние. Однако в рамках хорошо развитой квантовой теории

электросопротивления эффектом ангармонизма, наличие которого обуславливает изменение объема, пренебрегается ввиду малости этого изменения. Решения, в основном, основываются на рассмотрении рассеяния электронов на фонах, являющихся квантами гармонических упругих колебаний атомов. Действительно, изменение абсолютного значения объема конденсированной среды, обусловленное ангармонизмом, составляет примерно 10% при изменении температуры от $\sim 0\text{K}$ до температуры плавления. Считается [6], что это можно учесть введением поправки. При этом, результаты расчетов температурной зависимости электросопротивления, получаемых в рамках этой теории, рекомендуются [6,22] подгонять под экспериментальные данные, полученные при исследованиях других свойств, не относящихся к кинетическим. Причем нет работ, где указывается, что они подгоняются под данные температурной зависимости коэффициента теплового расширения.

Известно [23], что гармонические колебания оказывают сильное сопротивление хаотизации амплитуды колебаний атомов, поскольку при воздействии на систему, совершающую гармонические колебания, будет откликаться только ее центр инерции. В связи с чем, в работе [23] представлены физические соображения, обосновывающие модель квазичастичных взаимодействий, которые следуют из максвелловских представлений. Для этого на волновую функцию, представляющую соответствующую квазичастицу, накладываются условия возмущения, подобные тем, которые наблюдаются при взаимодействии зарядового возбуждения в окружении реальных поляризованных атомов, совершающих хаотические колебания.

На основе анализа работ [24-33] в следующем пункте будет показано, что успех по созданию материалов с прогнозируемой электропроводимостью может быть, достигнут только при учете определяющей роли эффекта ангармонизма колебаний атомов при изменении температуры. Коэффициент

ангармонизма, содержащийся в уравнении реальных колебаний, в отличие от коэффициента, характеризующего гармонические колебания, является сложной функцией температуры и изменяется на многие порядки величины. Этот эффект отражает элемент реальности процесса колебаний, обусловленный не только асимметрией потенциала межатомного взаимодействия, в равновесном состоянии, но и изменением межатомных расстояний, и глубины потенциальной ямы при переходе из одного равновесного состояния в другое.

В работе [26] подробно обсуждается вопрос о вкладах ангармонизма колебаний атомов в тепловое расширение в равновесном и неравновесном состояниях. Ангармонические колебания атомов в равновесном состоянии (р.с.), вблизи минимума соответствующего потенциала межатомного взаимодействия, являются квазигармоническими. Результат нарушения упругости в этом случае можно оценить, если разложить потенциал взаимодействия в ряд и учесть в расчетах члены третьего и более высших порядков. Изменение объема ($\Delta V_{p.c.}$), определяемое такими колебаниями, можно оценить для каждого равновесного состояния. Оценки приводят к тому, что это изменение ($\Delta V_{p.c.} \sim T$) пропорционально температуре. Поскольку этот вклад задается температурой соответствующего состояния, то он может быть учтен в температурной зависимости электросопротивления, путем его отнесения к ($\Delta V_{p.c.}$), т.е. к температуре. Поскольку экспериментальные данные этих параметров определяются для стационарных состояний, то они могут рассматриваться как атермические, т.к. изменение объема пропорциональное температуре происходит в результате квазигармонических колебаний. Изменение суммы вкладов $\Delta V_{p.c.}$ от 0 К до температуры плавления проводников, согласно критерию Пикте, не превышает 10%. Тогда как, изменение объема системы в квазистатическом процессе ее перехода из одного равновесного состояния в другое характеризуется коэффициентом теплового расширения (КТР). Вклад ангармонизма обусловленного этим

коэффициентом изменяется на четыре порядка и более. На основе анализа корреляции свойств температурных зависимостей электросопротивления и коэффициента теплового расширения проводников установлен [24-33] искомый [10] «малый параметр» – ангармонизм, задающий термическую деформацию решетки, который отражает не только взаимодействие квазичастиц, но изменение этого взаимодействия с температурой. В работе [29] показано, что изменение потенциала электрон-ионного взаимодействия, из-за снижения экранировки иона при повышении температуры, пропорционально дифференциальному КТР.

1.2. Корреляция температурных зависимостей электросопротивления и коэффициента теплового расширения классических проводников

На практике рост ангармонизма колебаний атомов с ростом температуры, явно, проявляется в виде относительного изменения объема конденсированной среды при изменении температуры на один градус – коэффициента объемного расширения. Количественной характеристикой ангармонизма колебаний решетки атомов в квазистатическом изотермическом процессе, происходящем при атмосферном давлении, служит свободная энергия системы, являющаяся функцией состояния, зависящая от температуры и объема. Убыль свободной энергии в указанном выше процессе, как в равновесном состоянии, так и при переходе из одного равновесного состояния в другое, приводит к работе, совершенной системой по ее расширению. Значение работы по расширению в равновесном состоянии определяется асимметрией потенциала межатомного взаимодействия, т.е. ангармонизмом вблизи минимума потенциальной ямы. Вклад этой работы содержится в энтальпии соответствующего состояния. Значение работы по расширению при переходе из одного равновесного состояния в другое определяется изменением параметров, характеризующих асимметрию потенциала межатомного взаимодействия. Здесь значение работы по расширению определяется относительным изменением объема, происходящим перед

переходом в новое состояние, т.е. ангармонизмом, характеризуемым коэффициентом расширения конденсированной среды. Изменение межатомных расстояний, в свою очередь, сопровождается уменьшением глубины потенциальной ямы, ввиду повышения энергии тепловых возбуждений, т.е. интенсивности (частоты и амплитуды) колебаний атомов.

Значимость роли ангармонизма в формировании свойств конденсированной среды, во-первых, следует из того факта, что коэффициент объемного расширения, т.е. относительное изменение объема конденсированной среды, изменяется при повышении температуры на четыре и более порядков. При этом объем может измениться всего на $\sim 10\%$. Во-вторых, температурная зависимость коэффициента объемного (линейного) расширения подобна температурной зависимости теплоемкости. В-третьих, авторы работ [24-33] установили определяющую роль коэффициента объемного расширения в формировании температурной зависимости электросопротивления проводников.

В соответствии с представлениями, приведенными в работе [15], к классическим проводникам, обычно, относят металлы, у которых концентрация обобществленных электронов такова, что средние расстояния между носителями заряда порядка среднего межатомного расстояния. В этом случае концентрация приобретает значение порядка $\sim 10^{22} \text{ м}^{-3}$. Это обеспечивается относительно высокой плотностью упаковки и высокой степенью расщепления энергетических уровней электронов в исходных невзаимодействующих атомах. По сути, ангармонизм колебаний атомов в металлах, как и в иных конденсированных системах, отражает изменение соотношения потенциала притяжения и отталкивания взаимодействующих поляризованных атомов, определяемое дисперсионными силами притяжения и обменными силами отталкивания соответственно. Первые приводят к расщеплению разрешенных уровней энергии в атомах, вторые препятствуют этому расщеплению. В свою очередь, расщепление разрешенных уровней

энергии в металлах приводит к эффекту обобществления зарядовых возбуждений, ввиду наличия свободных состояний на внешних разрешенных уровнях энергии.

При нулевой температуре, когда межатомное расстояние достигает минимума, согласно принципу Паули, все разрешённые уровни оказываются заполненными обобществленными электронами, вплоть до энергии Ферми. При $T \approx 0\text{K}$ кинетическая энергия электронов в атомах полностью является энергией хаотизации зарядовых возбуждений, имеющих квантовый характер. Нетермическая энтропия электронной подсистемы в таком состоянии максимальна. При этом кинетическая энергия термической хаотизации атомов оказывается минимальной, определяемой соотношением неопределенности Гейзенберга, с минимумом энтропии. Это свидетельствует о том, что устойчивость состояния системы при минимуме энтропии атомной подсистемы, обеспечивается максимумом энтропии электронной подсистемы. Это, в свою очередь, обеспечивает максимуму потенциальной энергии межатомного взаимодействия и устойчивость системы атомов. Термическое возбуждение зарядов приводит к возбуждению атомов, связь между которыми обеспечивается полем тех же зарядовых возбуждений. Заметим, подведенная энергия повышает как энтальпию, так и свободную энергию системы, за счет убыли которой система совершает работу по расширению.

На основе экспериментальных данных для металлов и сплавов обнаружена связь, близкая к функциональной [24-33], между электросопротивлением и произведением коэффициента теплового расширения на температуру (βT):

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho^* \beta T. \quad (1.1)$$

Здесь ρ_0 – электросопротивление при $T = 0\text{K}$, ρ^* – характеристическое электросопротивление – предельная величина для каждого металла.

Комплекс:

$$\beta T = \frac{dV}{V} \frac{T}{dT} = \frac{dV}{V} / \frac{dT}{T} = \frac{\partial \ln V}{\partial \ln T}$$

в полной мере отражает относительную объемную термическую деформацию при соответствующей температуре.

На рисунке 1.1 приведены результаты из работы [29], свидетельствующие о выполнимости закономерности (1.1) для классических металлов.

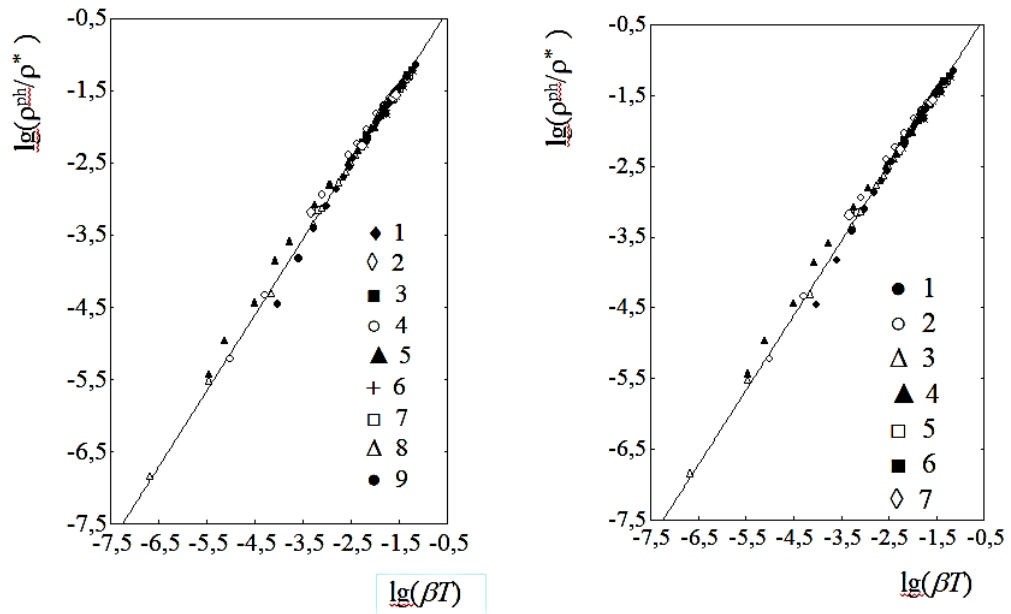


Рис. 1.1. Корреляция электросопротивления и термической деформации металлов. Слева: 1 – серебро; 2 – золото; 3 – медь; 4 – бериллий; 5 – магний; 6 – кальций; 7 – литий; 8 – калий; 9 – натрий. Справа: 1 – алюминий; 2 – молибден; 3 – вольфрам; 4 – ванадий; 5 – свинец; 6 – цинк; 7 – индий

Здесь обращает на себя внимание то, что ρ^{th} и βT изменяются на шесть и более порядков, при этом $\rho^* = \text{const}$.

На рисунке 1.2 приведены результаты, из работы [32], свидетельствующие о выполнимости закономерности (1.1) для бинарных сплавов (латуней) на основе меди и цинка, в том числе для β - и γ -фаз с упорядоченным и разупорядоченным расположением атомов. На том же рисунке представлены выражения, которые позволяют оценить характеристические электросопротивления β -латуни в упорядоченном и

неупорядоченном состоянии по значениям ρ^* для чистых меди и цинка. Результаты этих оценок хорошо согласуются с экспериментальными значениями характеристических электросопротивлений, получаемых из выражений (1.1) и (1.2) для сплава.

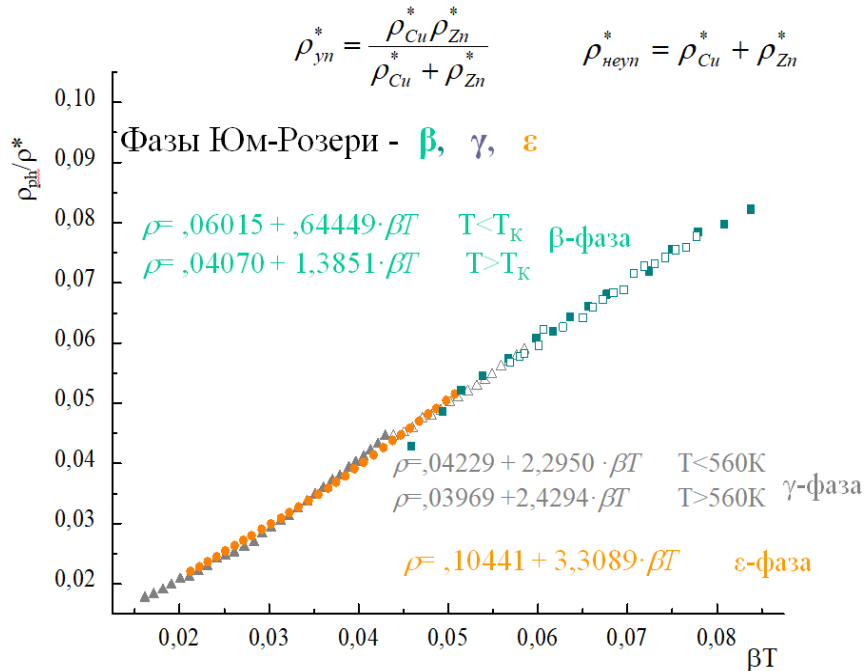


Рис. 1.2. Корреляция электросопротивления и термической деформации латуней на основе меди и цинка [32]

Таким образом, на большом экспериментальном материале $\rho(T)$ и $\beta(T)$ классических проводников, установлено постоянство отношения электросопротивления к термической деформации для каждого i -того ($i=1,2,3,\dots$) равновесного состояния:

$$\frac{\rho_1}{\beta_1 T_1} = \frac{\rho_2}{\beta_2 T_2} = \dots = \frac{\rho_D}{\beta_D T_D} = \dots = \frac{\rho_m}{\beta_m T_m} = \rho^* = const \quad (1.2)$$

Здесь ρ_D , ρ_m и β_D , β_m — электросопротивление и коэффициент объемного теплового расширения металла при температурах Дебая T_D и плавления T_m соответственно. В этой связи, напрашивается вопрос, правомерно ли пренебрежение в теории изменением объема при интерпретации $\rho(T)$?

Очевидно, что электросопротивление есть функция температуры и объема, т.е. $\rho = f(T, V)$, а закономерность (1.1) представляется как:

$$\rho(T, V) = \rho^* \beta(T, V) T \quad (1.3)$$

В свою очередь, из (1.3) следует подобие температурных зависимостей атермического сопротивления $\rho(T, V)/T$ и коэффициента теплового расширения $\beta(T, V)$.

На рисунке 1.3 а приведены температурные зависимости атермического сопротивления $\rho(T, V)/T$ для десяти классических металлов. На примере меди показано сходство хода температурных зависимостей атермического электросопротивления и коэффициента теплового расширения. На рисунке 1.3 б видно, что при низких температурах эти зависимости хорошо согласуются. Незначительное расхождение при высоких температурах может быть связано с возрастанием интенсивности образования вакансий по мере приближения к температуре плавления. Они, как правило, приводят к повышению объема, ввиду выхода атомов на поверхность, и снижению электросопротивления, поскольку вакансии в решетке служат дополнительными центрами рассеяния зарядов. Незначительность этих расхождений, как видно на рисунке 1.1, не отражается на корреляции температурных зависимостей $\rho(T)/\rho^*$ и $\beta(T)T$ в интервале значений, отличающихся на ~ 6 порядков.

На рисунке 1.4 приведены результаты, свидетельствующие о подобии температурных зависимостей атермического электросопротивления, коэффициента теплового расширения и теплоемкости, отнесенных к температуре для классических металлов на примере меди. Зависимости, приведенные на этом рисунке следует рассматривать, как геометрическое место точек, соответствующих выходу энтропии на экстремаль в соответствующих равновесных состояниях, задаваемых значениями T и V при $P = \text{const}$, поскольку:

$$c(T)/T = ds(T)/dT.$$

При этом заметим, теплоемкость относится к равновесным свойствам, поскольку не определяется какой-либо кинетикой, а повышением энтальпии системы. Тогда как электросопротивление является кинетическим коэффициентом, характеризуемым временем релаксации подсистемы зарядовых возбуждений.

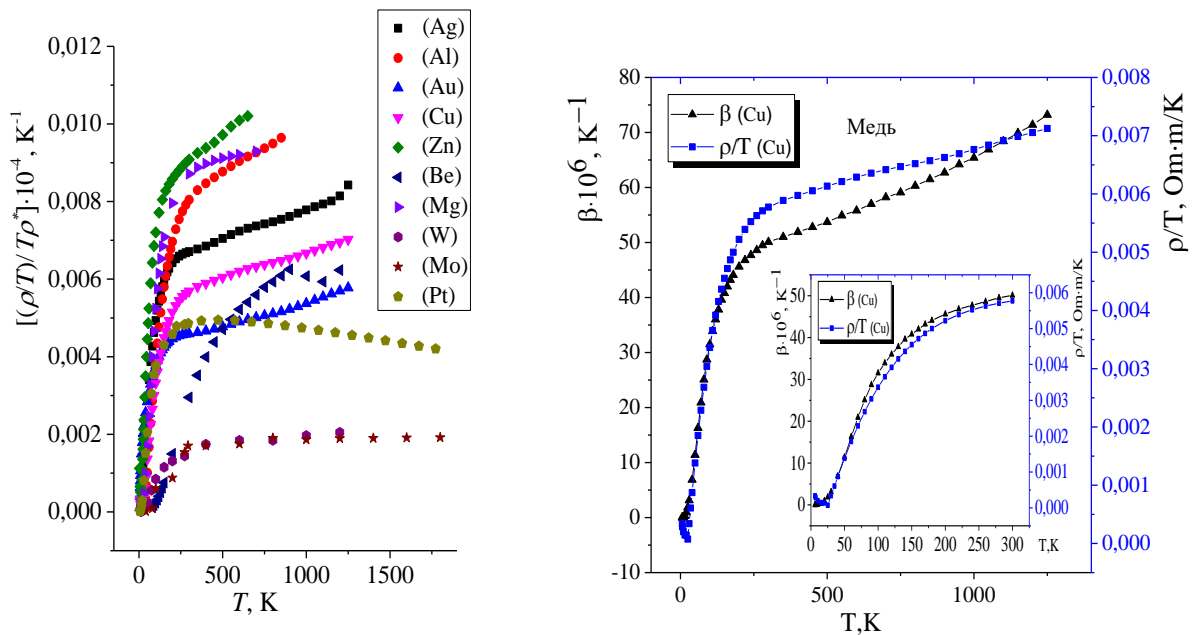


Рис. 1.3. Температурная зависимость атермического сопротивления $\rho(T, V)/T$ – слева. Результаты, демонстрирующие сходность температурных зависимостей атермического электросопротивления и коэффициента теплового расширения меди – справа (не опубликованные данные)

Коэффициент теплового расширения нельзя считать равновесным свойством, поскольку он отражает непосредственно переход системы из одного равновесного состояния в другое за счет совершения работы по изменению объема. Таким образом, наблюдаемое подобие свойств, отнесенных к температуре, свидетельствует о наличии внутренней связи между этими свойствами в каждом равновесном состоянии в квазистатическом процессе. Это является еще одним обоснованием, определяющей роли изменения объема при формировании электросопротивления проводников. Температура максимума (кроссовера) на рисунке 1.4, в отличие от

температуры Дебая, при которой происходит смена характера отклика среды на внешние воздействия [11], видимо, представляет собой реальную температуру этого процесса. Сведения, следующие из закономерности, представленной на рисунке 1.4, будут полезны для понимания температурной зависимости сопротивления ВТСП при переходе в сверхпроводящее состояние.

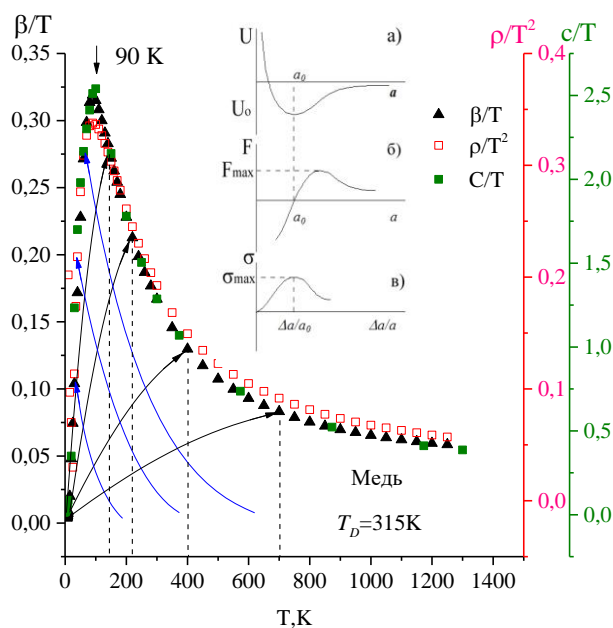


Рис. 1.4. Подобие температурных зависимостей атермического электросопротивления, коэффициента теплового расширения и теплоемкости, отнесенных к температуре, на примере меди (не опубликованные данные). На вставке – потенциал и сила межатомного взаимодействия для равновесного состояния

Приведенные выше результаты свидетельствуют о тесной связи процесса совершения работы по расширению при накоплении системой энергии возбуждения с формированием температурной зависимости электросопротивления классических металлов. Это в случае примерно постоянной концентрацией элементарных зарядовых возбуждений и классической металлической проводимостью. Неклассическая температурная зависимость электросопротивления возникает в результате заметного изменения концентрации этих возбуждения как для интерметаллидов, так и

ВТСП. Поэтому для них следует ожидать корреляции температурных коэффициентов электросопротивления и термической деформации решетки.

1.3. Корреляция температурных коэффициентов электросопротивления и теплового расширения проводников с неклассической температурной зависимостью электросопротивления

Неклассическая температурная зависимость электросопротивления наблюдается для проводников, у которых $\rho(T)$ стремится к насыщению, что связывается [15] с меньшей концентрацией свободных электронов, чем у классических металлов. В работе [15] в качестве примера приводятся зависимости $\rho(T)$ титана и его сплавов с алюминием. Показано, что для титана и твердых растворов наблюдается насыщение этой зависимости и тем больше, чем больше содержания алюминия, а для химического соединения – монокристаллического интерметаллида $Ti_{67}Al_{33}$, металлический характер проводимости сменяется на полупроводниковый.

В работах [34,35] при решении проблемы, обозначенной в [15], было установлено, что у микрокристаллического интерметаллида $Ti_{67}Al_{33}$ после закалки наблюдается сложная температурная зависимость сопротивления (см. вставку на рис. 1.5), где металлический характер проводимости сменяется на полупроводниковый, а затем опять на металлический. Там же (на вставке рис. 1.5) приведена температурная зависимость коэффициента теплового расширения. В стабилизированном состоянии для этого соединения эта особенность сохраняется, но с меньшим размахом этих особенностей по абсолютной величине электросопротивления при соответствующих температурах. Далее в работе [35] была показана (рис. 1.5) обнаруженная связь между $\rho(T)$ и $\beta(T)T$, как и для классических металлов, но на отдельных температурных участках зависимостей $\rho(T)$ и $\beta(T)$. При этом, как и для чистых металлов, отношение зависящего от температуры вклада в электросопротивление $\rho(T)$ к произведению $\beta(T)T$ является постоянной величиной [35]:

$$\rho(T)/\beta(T)T = \rho^* = \text{const} \quad (3.1)$$

Очевидно, что значения характеристического сопротивления ρ^* для каждого участка температуры различны, более того наблюдается инверсия его знака при переходе температурной зависимости электросопротивления к полупроводниковому характеру. Т.е. каждому участку характерна какая-то фаза, которая отличается от любой другой, концентрацией обобществленных зарядовых возбуждений.

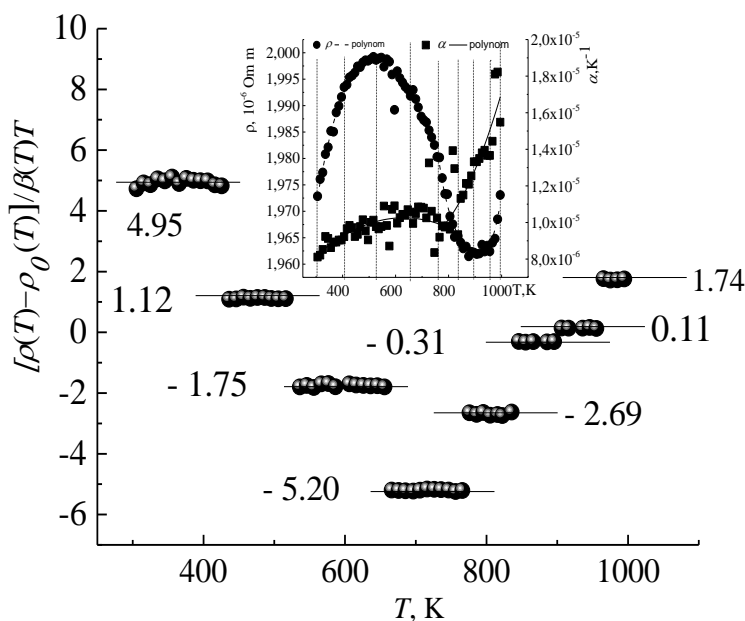


Рис. 1.5. Результаты корреляционного анализа для соответствующих температурных интервалов [35]. На вставке – температурные зависимости электросопротивления и коэффициента теплового расширения интерметаллида $\text{Ti}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ из работы [34]

На этих температурных интервалах производные от $\rho(T)$ по температуре, практически, не изменялись. Это позволило получить значения остаточных сопротивлений $\rho_0(T)$ для соответствующих участков температур путем экстраполяции $\rho(T)$ к 0 К. Коэффициенты корреляции (r) для всех восьми участков (рис. 1.5) не ниже 0.9, кроме интервала 906–955К, где $r \approx 0.7$. Определяемые, согласно (1.1), значения характеристических сопротивлений $\rho^* = [\rho(T) - \rho_0(T)] / \beta(T)T$ в этих интервалах постоянны (на рисунке 1.5 они приведены), так же, как и для обычных металлических проводников, где

предполагается неизменность концентрации зарядовых возбуждений. Для классических металлических проводников значение остаточного сопротивления (экстраполированное в 0 К) постоянно. Инверсия знака и изменение абсолютных значений ρ^* с повышением температуры свидетельствуют о релаксации метастабильного образца к стабилизированному состоянию, в результате термической активации и процессов локальной переполаризации атомов в элементарных ячейках $Ti_{67}Al_{33}$.

В интерметаллиде $Ti_{67}Al_{33}$ со структурой α_2 - фазы (Ti_3Al) число электронов, приходящихся на атом – 3.67 (14.68/4), близко к значению 3.75 (15/4) для стехиометрического состава $Ti_{75}Al_{25}$ (Ti_3Al), т.е. вклад ковалентного типа связи в сплаве $Ti_{67}Al_{33}$ ниже. Это снижает направленность и насыщенность межатомных связей, следовательно, устойчивость структуры α_2 – фазы. Более того, наличие вакансий приводит к реактивной диффузии, связанной с реакциями и образованием новых фаз в локальных областях этого сплава, в виду возможности одновременной диффузии атомов Ti и Al при повышении температуры. Принимая во внимание смену характера типа проводимости, в работе [36] было рассмотрено наличие корреляции температурных коэффициентов электросопротивления и теплового расширения.

На рисунке 1.6 приведены результаты корреляционного анализа таких зависимостей на интервалах температур, отмеченных на вставке вертикальными прямыми. Как видно, такая корреляция имеет место быть в трех, более широких температурных интервалах, когда температурные зависимости электросопротивления выходят на экстремум.

На рисунке 1.7 приведены аномалии температурных зависимостей межслоевого (направление *b*) сопротивления кристалла $k-(d8-ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$ и коэффициента теплового расширения слоя в направлении *a* из работы [37] при скачкообразном изменении параметров решетки при

переходе Мотта. Особенности на этих зависимостях коррелируют, причем четкая корреляция имеет место при сравнении температурных коэффициентов электросопротивления и теплового расширения.

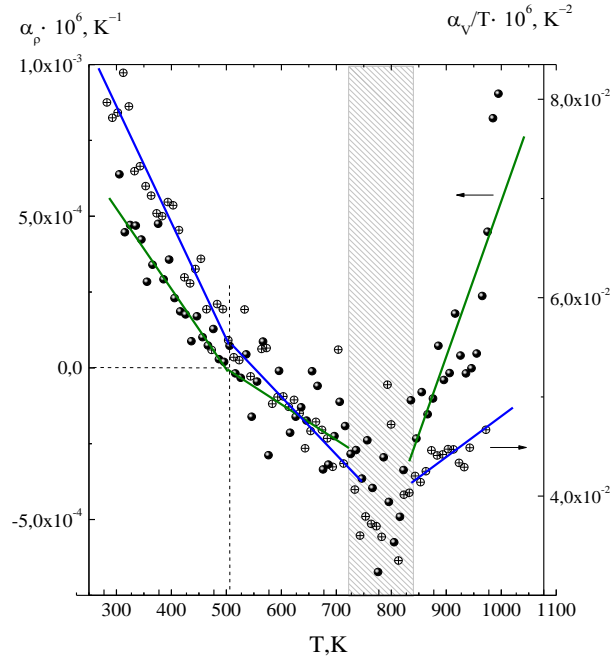


Рис. 1.6. Связь между температурным коэффициентом электросопротивления и коэффициентом теплового расширения, отнесенным к температуре, для первого исходного (до термообработок) образца интерметаллида $\text{Ti}_{67}\text{Al}_{33}$ [36]

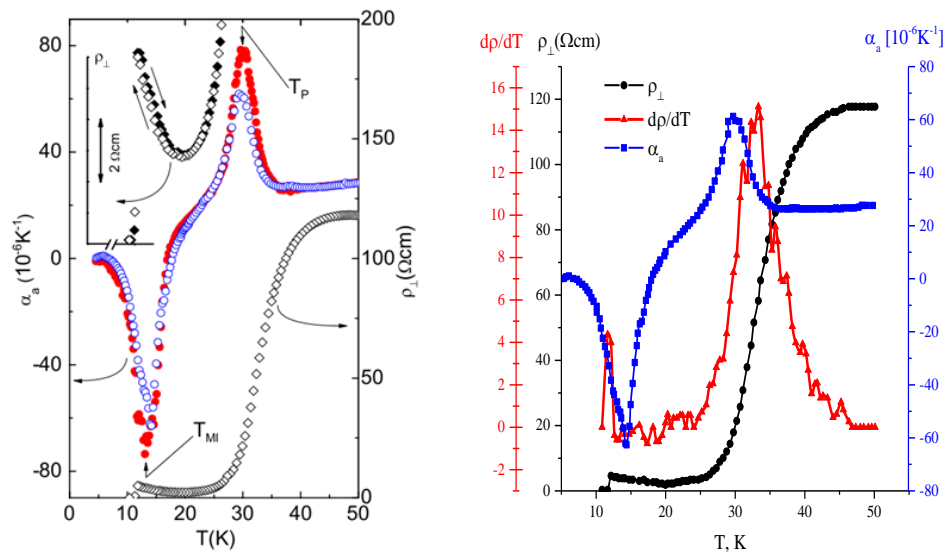


Рис. 1.7. Коэффициент теплового расширения α_a в направлении \mathbf{a} (полные кружки и пустые для двух образцов) и межслоевое сопротивление ρ_{\perp} в направлении \mathbf{b} (для одного образца) для кристалла $k\text{-(d8-ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ – слева. Здесь верхняя вставка, увеличенное изображение данных $\rho_{\perp}(T)$ при низкой температуре по той же шкале T , которая используется на основном

рисунке. Те же данные, дополненные зависимостью производной электросопротивления ($d\rho(T)/dT$) – справа [37]

В направлении c такие аномалии для теплового расширения не наблюдаются, следовательно, аномалию электросопротивления следует отнести к аномалии изменения объема решетки при ее высокой анизотропии. Значения ($d\rho(T)/dT$) получены после оцифровки данных по температурной зависимости электросопротивления, представленных на рисунке 1.7 слева. Особенности изменения деформации параметра a решетки (на порядки) сказываются на формировании зарядовых возбуждений в ней и температурной зависимости сопротивления, с переходом кристалла от состояния изолятора до проводника и даже сверхпроводника.

На рисунке 1.8 приведены температурные зависимости производной электросопротивления ($d\rho(T)/dT$) и коэффициента объемного теплового расширения для керамического образца $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ из работы [38], где наблюдаются несколько аномалий, в том числе, связанные с переходом металл – изолятор.

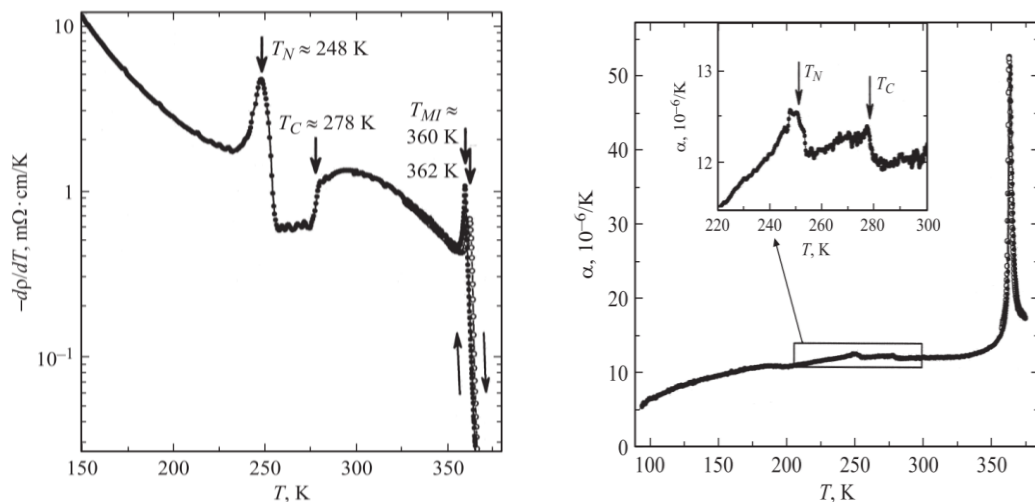


Рис. 1.8. Температурные зависимости производной электросопротивления ($d\rho(T)/dT$) и коэффициента объемного теплового расширения для керамического образца $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ из работы [38]

Причем, как видно на верхней вставке рисунка 1.8 (увеличенное изображение данных $\rho_{\perp}(T)$ при низкой температуре), даже переходом в сверхпроводящее состояние. Эти данные со всей очевидностью указывают на

то, что как переходы металл – изолятор, так и магнитные переходы, явно сопровождаются деформациями решетки. Поскольку зарядовые возбуждения и их обобществление возникают ввиду расщепления энергетических уровней электронов во взаимодействующих атомах, то можно предположить, что природа спиновых возбуждений и формирование температурных зависимостей магнитных свойств, обусловлены соответствующими деформациями решетки.

В работе [39] показано, что дилатометрические исследования позволяют количественно установить связь изменений размеров монокристаллов с изменениями магнитного поля. Это, в свою очередь, представляет дополнительную информацию при интерпретации квантовых осцилляций в нелинейных условиях магнитного воздействия.

Роль термической деформации в формировании температурной зависимости электросопротивления для ферро- и парамагнитных фаз на примере никеля показана в работе [40]. Там показано наличие такой же (1.1) линейной корреляции электросопротивления с произведением коэффициента теплового расширения на температуру (в каждой из фаз), как и для классических металлов.

Таким образом, все это указывает на определяющую роль термической деформации решетки, обусловленной ангармонизмом колебаний атомов, не только при формировании времени релаксации зарядовых возбуждений, но и в активизации процесса их возбуждения. Для классических металлов, у которых при внешних воздействиях концентрация обобществленных электронов, практически, не изменяется, электросопротивление непосредственно пропорционально коэффициенту теплового расширения, наряду с температурой. Необходимость учета изменения концентрации зарядовых возбуждений в проводниках требует рассмотрения корреляции температурных коэффициентов электросопротивления и теплового расширения. На наличие такой корреляции для проводников с неклассической

температурной зависимостью электросопротивления указывают факты, приведенные выше.

Неклассическая температурная зависимость электросопротивления характерна и для ВТСП. В нормальном состоянии при различных уровнях допирования p , образуются [41,42] различные фазы, которые могут проявлять металлический, полупроводниковый характер проводимости, а также линейное по температуре удельное сопротивление, вплоть до асимптотически низких температур, называемое [43] сопротивлением Планка. Понимание проводимости такого «странного металла», является самой важной нерешенной проблемой [44]. В каждой из этих фаз зарядовые возбуждения (фермионы) обладают собственным энергетическим спектром.

1.4. Особенности деформации решетки для проводников при переходе в сверхпроводящее состояние

На температурных зависимостях коэффициента теплового расширения и теплоемкости ниже температуры Дебая наблюдается особенность изменения знака производной по температуре. Такая же особенность наблюдается (вставка рис. 1.3) на температурной зависимости атермического электросопротивления $\rho(T)/T = \rho_T(T)$. В связи с чем, как видно на рисунке 1.4, температурные зависимости $\beta(T)/T$, $c(T)/T$ и $\rho_T(T)/T$ для металлов оказываются подобны. Заметим, значения функций $\beta(T)/T$ и $c(T)/T$ используются для выделения электронных составляющих коэффициента теплового расширения и теплоемкости при переходе в сверхпроводящее состояние. Сходство поведения аномалий в области T_c на температурных зависимостях $\beta(T)/T$ и $c(T)/T$ приводится во многих работах. На рисунке 1.9 представлены результаты исследования этих свойств из [45]. В этой работе показана выполнимость закона Грюнайзена, который, как нами [36] было указано выше, выполняется в T_c , поскольку свободная энергия сравнивается с внутренней энергией, когда энтропия системы выходит на экстремаль, что характерно для

фазовых переходов второго рода. Температура Дебая, полученная из $c(T)$, составляет около 450 К на уровне $T_c=91$ К, а при $T \rightarrow 0$ приближается к 350 К, что согласуется [45] со значением, полученным из данных по продольной и поперечной составляющих скорости звука. При $T > 100$ К наблюдался гистерезис, который был связан с эффектом ползучести, видимо, из-за механического воздействия на систему. При переходе в сверхпроводящее состояние, продольный модуль упругости не зависит от температуры, что указывает на квазиупругость колебаний, а модуль сдвига демонстрирует отрицательную температурную зависимость, свойственную рыхлым упаковкам. Видно также (рис. 1.9 справа), что температурных гистерезисов в сверхпроводящей фазе нет, поскольку среда квазиупругая.

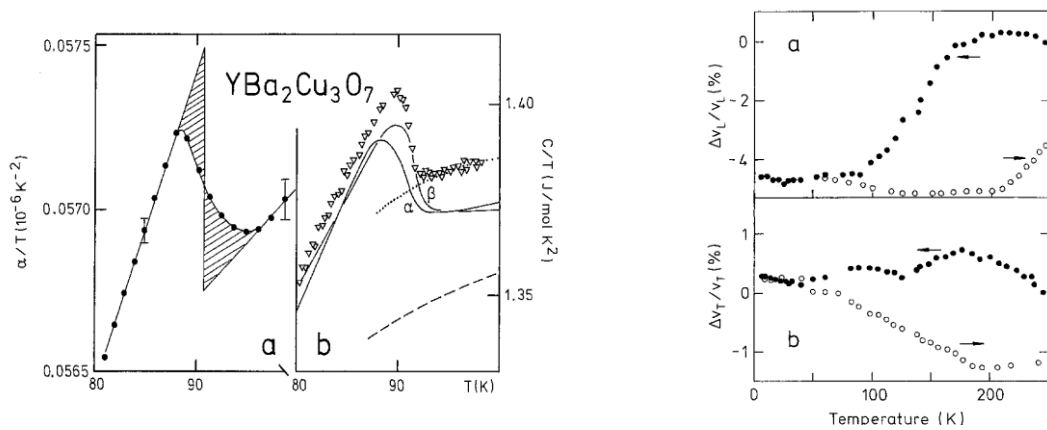


Рис. 1.9. Слева. Значения КТР, отнесенные к температуре – а); значения теплоемкости, отнесенные к температуре – б) [45]. Справа. Температурная зависимость относительных скоростей звука: а) продольная скорость звука; б) поперечная скорость звука. Стрелки указывают направление изменения температуры [45]

Для ВТСП неклассическая температурная зависимость электросопротивления характерна не только в нормальном состоянии, но и при переходе в сверхпроводящее состояние. Это означает, что следует ожидать корреляцию температурных коэффициентов электросопротивления и теплового расширения, как было отмечено выше. Более того, главной интригой ВТСП является не только факт их сравнительно высокой

проводимости в отсутствие свободных носителей заряда, но и эффект сверхпроводимости. Нет также ответа на вопрос – почему, именно при данной температуре (T_c), осуществляется переход в сверхпроводящее состояние. Настоящая работа посвящена, в основном, установлению роли относительного изменения объема при переходе в сверхпроводящее состояние, о значимости которой свидетельствуют следующие соображения.

Решетка YBCO представляет собой систему взаимодействующих между собой поляризованных атомов, для которой [46] наряду с ионным типом связи, характерна дисперсионная связь, обусловленная лондоновскими силами на малых межатомных расстояниях. Снижение межатомных расстояний предполагает высокую степень расщепления разрешённых уровней энергии для зарядовых возбуждений. Каждое равновесное состояние любой системы задается термодинамическими параметрами P , V и T . Поскольку сверхпроводящий переход – это переход из одного состояния в другое, то при постоянном атмосферном давлении на температурной зависимости объема в T_c должна наблюдаться какая-то характерная особенность, связанная со сверхпроводимостью. Такая особенность для систем, претерпевающих фазовые переходы второго рода, демонстрируется критическим поведением коэффициента теплового расширения. При переходе в сверхпроводящее состояние на зависимости $V=f(T)$ кроме изменения угла наклона наблюдается разрыв функции при достижении T_c в виде положительной стрикции в отсутствие магнитного поля. Более того, согласно установленным на основе закономерности (1.1) критериям [47] перехода проводников в сверхпроводящее состояние, значение $\beta(T)$ в T_c должно стремиться к нулю или принять отрицательное значение. Иллюстрацией таких изменений служит приведенный ниже обзор работ. Согласно авторам [8, 48] такая особенность для YBCO проявляется в виде двух сингулярностей – стремления значения $\partial V/\partial T$ в T_c к «минус» и «плюс» бесконечности со стороны высоких и низких температур соответственно. Аномалии на температурных

зависимостях коэффициента теплового расширения наблюдаются и для других ВТСП [49-52].

На рисунке 1.10 показаны результаты, свидетельствующие об изменении параметров решетки оптимально допированного YBCO в виде микропорошка [8], кристалла [53] и керамики [54], а также порошка $\text{Hg}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8,33}$ ($T_c=133\text{K}$) [55] при переходе в сверхпроводящее состояние, где возрастает скачком электронная составляющая коэффициента теплового расширения.

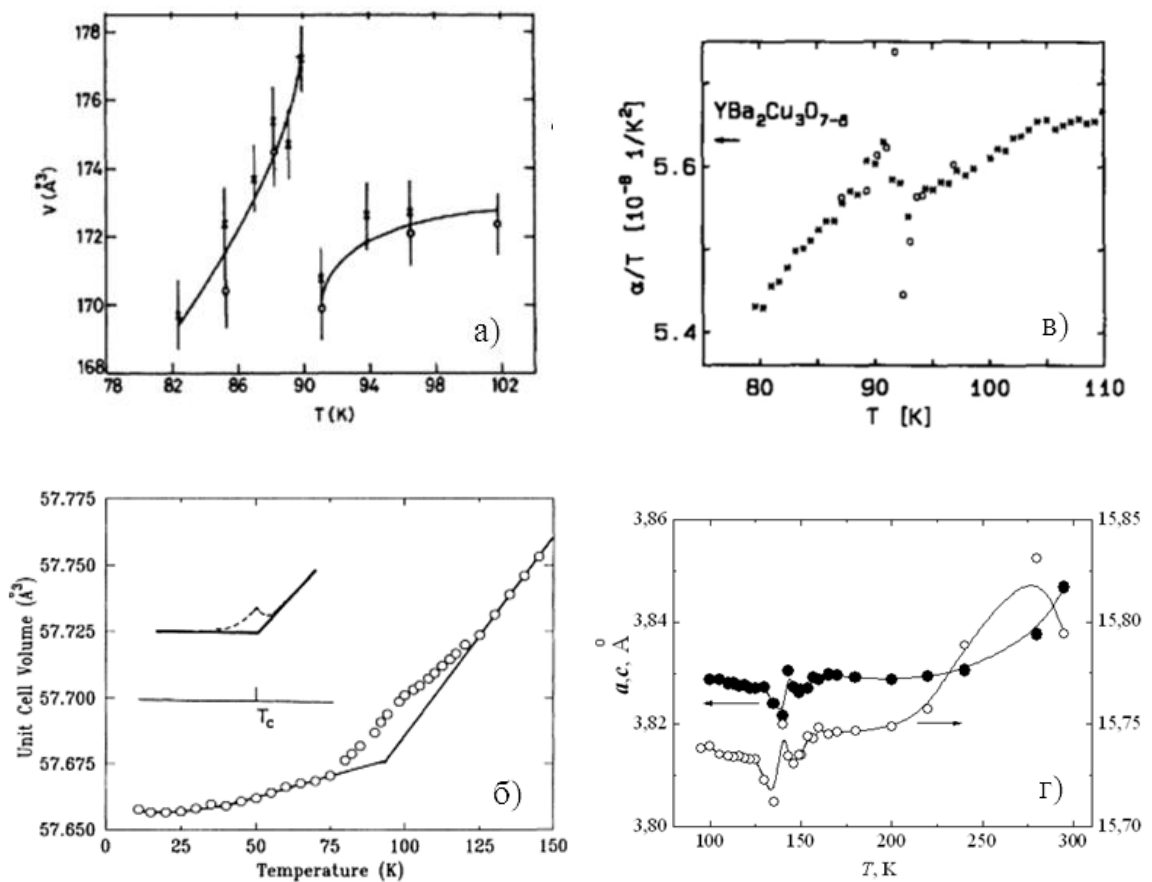


Рис. 1.10. Температурные зависимости объема и параметров решетки в непосредственной близости к T_c : а) – [8]; б) – [53]; в) – [54]; г) – [55]

Аналогичные аномалии наблюдались и авторами [48] в выращенных из расплава кристаллах YBCO (без двойников), насыщенных кислородом при 400 К. Сверхпроводящий переход наблюдался при 90,9 К с шириной перехода $\Delta T=0.7\text{K}$. Термическое расширение измерялось с помощью емкостного dilatометра.

Точки снимались через каждые 0,1 К с разрешением по длине ~ 10 мкм. С целью установления воспроизводимости данных в окрестности значения T_c были выполнены многократные измерения на интервале температур от 70 до 110 К. КТР (рис. 1.11а и б) решетки в направлении оси c имеет наибольшие значения, при этом расширение в направлении оси a больше, чем по оси b . Температурные зависимости $\alpha_a(T)$ и $\alpha_c(T)$ имеют положительный наклон, тогда как этот наклон для $\alpha_b(T)$ отрицательный в диапазоне от 5 до 60 К, а затем от 60 до 300 К увеличивается почти линейно.

Характерное критическому поведению в окрестности T_c проявление аномалии расширения сопровождается (см. рис. 1.11 а) равенством $\alpha_b \approx \alpha_a$. Аномалии α_a и α_b (рис. 1.11 с) почти одинаковы по форме и величине [48, 56], но противоположные по направлению. Достоверность этого подтверждается [48] термодинамическим соотношением Эренфеста, которое связывает аномалии расширения с аномалией удельной теплоемкости и зависимостью T_c от одноосного давления.

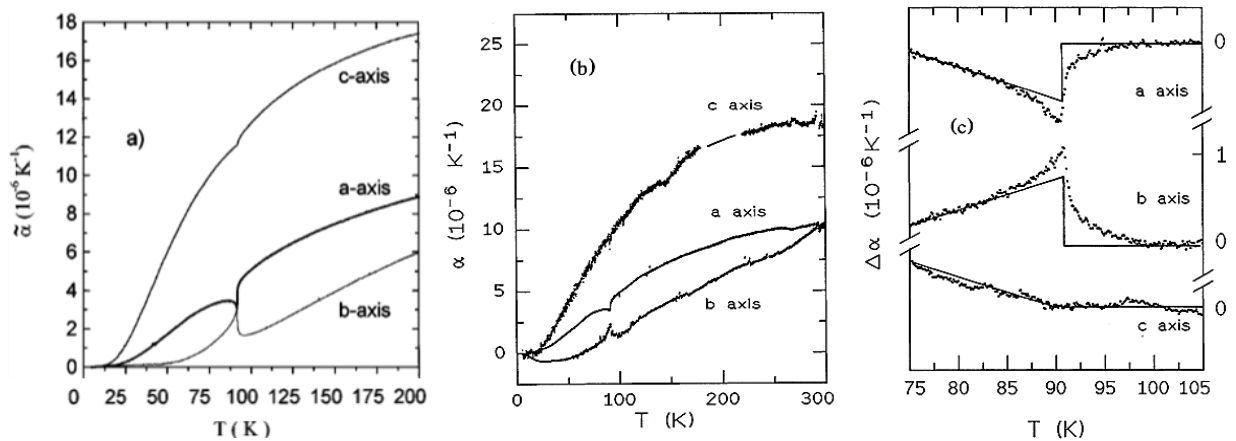


Рис. 1.11. Температурные зависимости коэффициентов теплового расширения образцов YBCO: а) – из [56] и б) из [48]; изменения этих коэффициентов вблизи температуры перехода ($\Delta\alpha$) из [48] – с)

Было показано [57], в системе YBCO параметры ячейки также, как и T_c , зависят от содержания кислорода δ ($6.5 \geq \delta \geq 7$) и согласуются (рис.1.12) с указанными выше аномалиями, с той лишь разницей, что критическое поведение размывается.

В работе [58] выполнены исследования зависимости изменения параметров решетки от содержания кислорода (рис.1.12). Исследования флуктуаций КТР в оптимально легированном $YBa_2Cu_3O_x$ [58] показали, что критическое поведение в окрестности T_c ярко проявляется при рассмотрении разницы между коэффициентами расширения по направлению осей b и a , где $\alpha_{b-a} \equiv \alpha_b - \alpha_a$. Эта разница удваивает размер аномалии и одновременно уменьшает регулярную составляющую (фон). Критическое поведение значения α_{b-a} ярко проявляется (рис. 1.12 (справа b)) при удалении регулярной части зависимостей на рисунке 1.12 (справа a).

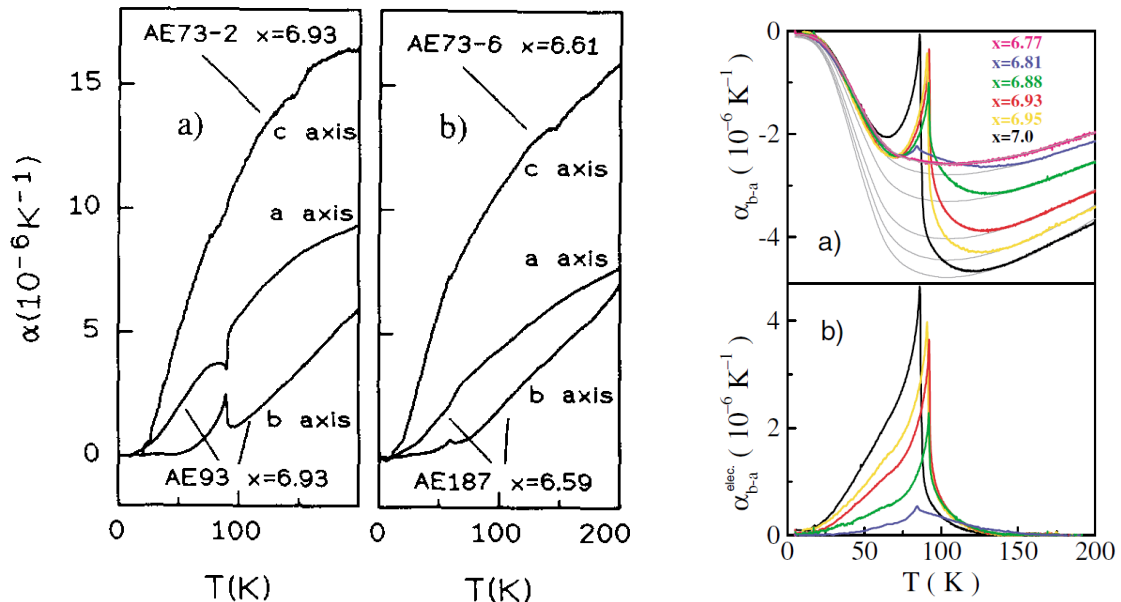


Рис.1.12. Слева – коэффициент теплового расширения $\alpha(T)$ в зависимости от содержания кислорода в $YBa_2Cu_3O_x$ [57] вдоль трех главных кристаллографических осей: $x = 6.93$ – (a); $x \sim 6.6$ – (b). Справа – разница между КТР вдоль b и a осей $\alpha_{b-a}(T)$ для $x = 6.77 - 7.0$ из [58]

Такие аномалии наблюдаются не только для купратных [56-63], но и для бескислородных сверхпроводников [49, 50-52, 64-66]. В работах [49, 50] методом емкостной дилатометрии исследовано термическое расширение монокристаллов $BaFe_2As_2$, выращенных из жидкой фазы и легированных Co. Результаты исследования температурных зависимостей КТР (см. рис.1.13) показали его анизотропию для кристаллографических направлений a и c , а также изменение знака КТР (скачком). С увеличением степени легирования

Со, происходит уменьшение значения T_c (рис.1.13 справа) и возрастание КТР соответственно, а так же изменение абсолютных значений скачков и знака КТР (рис.1.13 слева и справа) в направлениях a и c . Коэффициент теплового расширения $\alpha_c(T)$ примерно в 3 раза больше, чем, $\alpha_a(T)$, что связывается [27] с анизотропией ангармонизма. Этот вывод следует из факта корреляции между тепловым расширением и сжимаемостью. Гофрированные связи в соединении BaFe_2As_2 обеспечивают высокую сжимаемость вдоль оси c . Уменьшение межатомных расстояний в направлении c приводит к их возрастанию в направлении a , поэтому аномалии $\alpha_c(T)$ и $\alpha_a(T)$ противоположны.

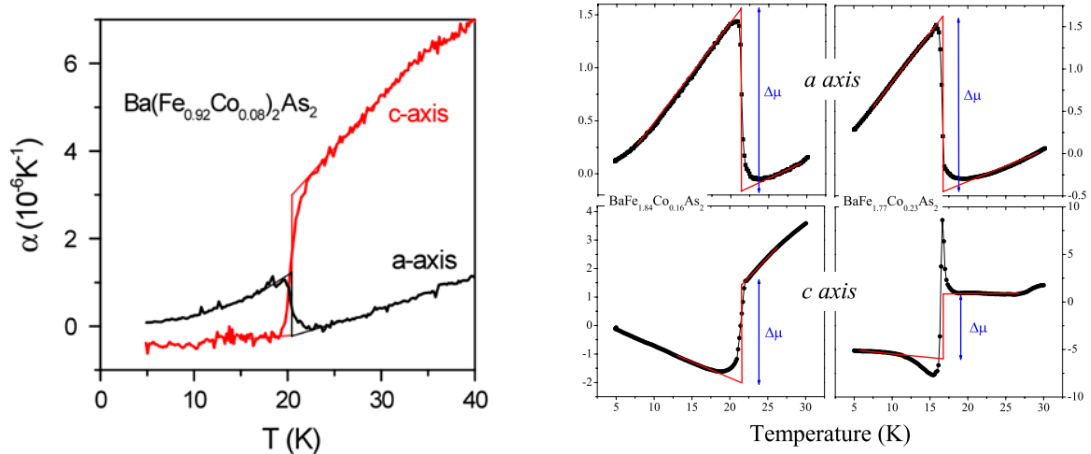


Рис. 1.13. Линейное тепловое расширение вблизи T_c для образцов BaFe_2As_2 , легированных Со из работ [49, 50]

Согласно [49] большая чувствительность T_c к малым структурным изменениям, скорее всего, связана с аналогичной чувствительностью электронной зонной структуры таким изменениям [67], поскольку помимо расстояния между Fe-As значительная роль может принадлежать [68] и изменению углов связи As-Fe-As. Авторы [69] указывают на наличие корреляции особенностей изменения углов в гофрированных связях YBCO с T_c . Все эти результаты свидетельствуют о сложности теоретической интерпретации сверхпроводимости в этих материалах, поскольку они указывают на прямую связь T_c с деформацией решетки, что не предусматривается моделью, на которой основана эта теория.

Такие аномалии температурных зависимостей коэффициента линейного (слева) и объемного (справа) теплового расширения наблюдаются и для сверхпроводящего ферромагнитного монокристалла UCoGe [51] (рис. 1.14 слева), где данные по термическому расширению проявляют сильную анизотропию. В парамагнитной фазе в направлениях *a* и *b* значения КТР положительны, а в направлении *c* КТР принимает отрицательные значения.

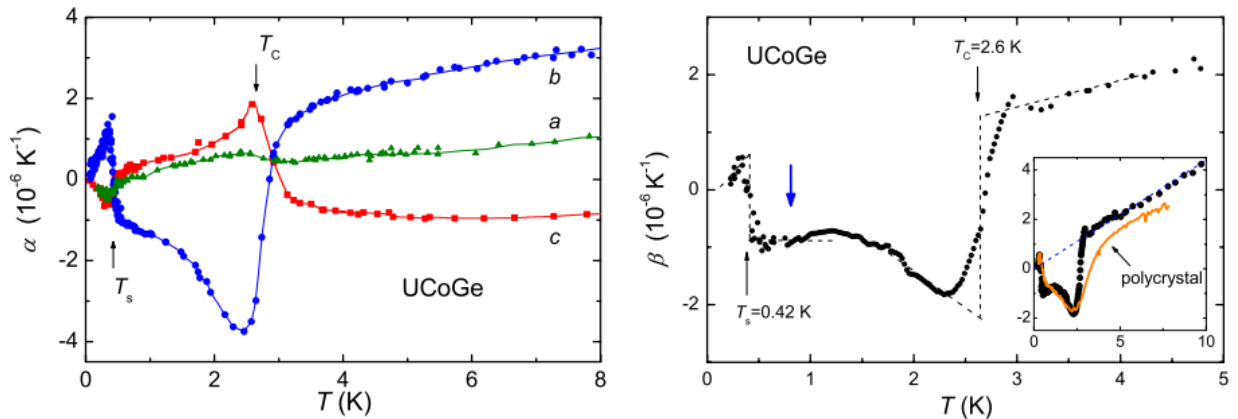


Рис. 1.14. Зависимости линейного (слева) и объемного (справа) КТР от температуры для образца UCoGe [51]. T_c и T_s – температуры ферромагнитного и сверхпроводящего переходов соответственно

Наиболее выраженное изменение наблюдается (рис. 1.14 справа) по оси *b*, где в ферромагнитной фазе КТР принимает отрицательные значения, а в сверхпроводящей фазе он положительный. Эти аномалии имеют место как для моно-, так и для поликристаллического образцов. Для осей *a* и *c* вклады меньше, а полярность – обратная. При этих фазовых переходах обнаруживаются большие ступенчатые изменения $\Delta\alpha$. Большие значения $\Delta\alpha$, T_s и T_c свидетельствуют о том, что ферромагнетизм и сверхпроводимость являются объемными свойствами. Коэффициент объемного расширения определяется выражением $\beta = \sum \alpha_i$, где $i=a, b, c$ (рис.1.14 справа). Полученные данные $\beta(T)$ показывают большой отрицательный скачок при T_c и положительный скачок при T_s .

На рис 1.15 представлены данные по температурной зависимости коэффициента теплового расширения MgB₂ вблизи $T_c = 39\text{K}$ в нормальном и

сверхпроводящем состояниях из работы [52]. При переходе в сверхпроводящее состояние на зависимости $\alpha(T)$ наблюдается аномалия в виде скачка $\Delta\alpha = |\alpha_N - \alpha_S$, при этом $\alpha_S = 0$. В сверхпроводящем состоянии наблюдаются отклонения $\alpha(T)$, сначала в сторону отрицательных значений, затем – положительных, с размахом $\pm 0.5 \alpha (10^{-7} \text{K}^{-1})$ относительно $\alpha_S = 0$.

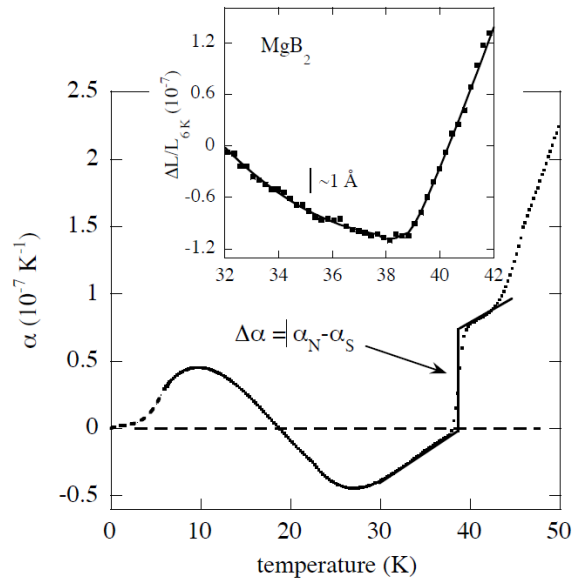


Рис.1.15. Температурные зависимости КТР MgB_2 и относительного изменения длины (на вставке) [52]

Отсутствие понимания природы проводимости ВТСП и возможности количественного описания ее температурной зависимости с прогнозом значения T_c , приводят к тому, что экспериментальные данные пока являются единственным источником информации для решения этих проблем. Результаты, приведенные в этой главе, свидетельствуют о том, что электросопротивление является функцией температуры и объема. При пренебрежении изменением объема теряется значительная часть информации о реальных процессах формирования электросопротивления в проводниках. Установленная для классических металлов (1.1) связь между электросопротивлением и термической деформацией решетки открывает перспективу понимания формирования температурной зависимости электросопротивления интерметаллидов и неметаллических проводников. Для

этих проводников характерна некоторая доля ковалентной межатомной связи, поэтому в них наблюдается корреляция между температурными коэффициентами электросопротивления и теплового расширения. Это связано с тем, что при повышении температуры изменяется не только время релаксации, но и концентрация зарядовых возбуждений. В ВТСП значение электросопротивления в нормальном состоянии больше, чем у интерметаллидов, поэтому для них следует ожидать связь между производными электросопротивления и теплового расширения по температуре. Повышение содержания лабильного кислорода в YBCO приводит к деформации решетки (при постоянной температуре) и переходу от изолятора к сверхпроводнику. Поэтому можно предположить, что термическая деформация решетки в области T_c определяет особенность формирования энергетического спектра элементарных возбуждений, наделяющую YBCO сверхпроводящими свойствами.

Ниже приводятся сведения о формировании зарядовых возбуждений и их обобществлении при деформации решетки YBCO, обусловленной изменением его кислородной стехиометрии. Связь времени релаксации этих возбуждений с термической деформацией решетки установлена по результатам экспериментальных исследований температурных зависимостей электросопротивления и теплового расширения на микрокристаллических и монокристаллических образцах.

Выводы к главе 1

Температурные зависимости сопротивления $\rho(T)$ и коэффициента объемного теплового расширения металлов сложным образом изменяются на многие порядки в интервале от ~ 0 К до температуры плавления. При этом отношение атермического электросопротивления $\rho(T)/T$ к $\beta(T)$ в каждом равновесном состоянии есть величина постоянная, что свидетельствует об определяющей роли изменения объема наряду с температурой, в формировании температурной зависимости времени релаксации зарядовых

возбуждений.

Для неклассических проводников с высокими значениями $\rho(T)$, в том числе, претерпевающих переход металл-изолятор, наблюдается корреляция температурных коэффициентов электросопротивления $\alpha_\rho(T)$ и теплового объемного расширения $\alpha_v(T)$. Особенностью этих проводников является то, что изменение объема с температурой может приводить не только к изменению времени релаксации зарядов, но и изменению концентрации элементарных зарядовых возбуждений. Это проявляется сменой характера проводимости с металлического на полупроводниковый и, наоборот. Неклассическая температурная зависимость электросопротивления характерна и для ВТСП. Более того, в нормальном состоянии при различных уровнях допирования p , образуются различные по стехиометрии фазы, которые могут проявлять как металлический, так и полупроводниковый характер проводимости. Таким образом, в таких проводниках изменение объема, обусловленное ангармонизмом колебаний атомов, приводит не только к формированию времени релаксации зарядовых возбуждений, но и к активизации процесса их возбуждения.

Поскольку сверхпроводящий переход – это переход из одного равновесного состояния в другое, то на температурной зависимости объема, при постоянном атмосферном давлении, должна наблюдаться какая-то характерная особенность в T_c , связанная со сверхпроводимостью. Такая особенность для систем, претерпевающих фазовые переходы второго рода, демонстрируется критическим поведением коэффициента теплового расширения. При переходе в сверхпроводящее состояние, в отсутствие магнитного поля на температурной зависимости объема наблюдается сжатие вплоть до T_c и ее разрыв в виде положительной стрикции. Ниже T_c значение производной температурной зависимости объема стремится к нулю.

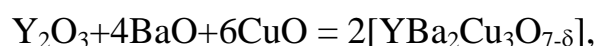
Глава 2. Структуры YBCO и природа устойчивости этих структур

2.1. Формирование структуры YBCO

Элементарная ячейка YBCO (см. рис. 2.1) состоит из трех псевдокубических блоков, образуемых семью плоскостями. Для установления роли изменения объема при формировании зарядовых возбуждений в ВТСП необходим детальный анализ их атомной структуры. Исходными данными для такого анализа служат факты отклонения локальной электронейтральности системы атомов (в пределах элементарной ячейки) для чисто ионных связей при любой кислородной стехиометрии. Принимается также во внимание, что локальные и, возможно, обобществленные электронные зарядовые возбуждения, обеспечивающие диэлектрическое экранирование [70, 71], откликаются на внешние воздействия и релаксируют, подобно фермиевским электронам в металлах. 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 соответственно.

На рисунке 2.1. представлены элементарные ячейки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в трех основных модификациях: тетрагональной, орторомбической II и орторомбической I, соответствующие кислородным стехиометриям с индексами 6, 6,5 и 7- δ соответственно. Оценки [72] результирующего заряда в каждом из блоков, при чисто ионных межатомных связях, указывают на то, что при любой стехиометрии блок проводимости (БП) оказывается отрицательно заряженным, а два базовых блока заряжены положительно.

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 в элементарной ячейке, которая составляет +13 и -13 соответственно:

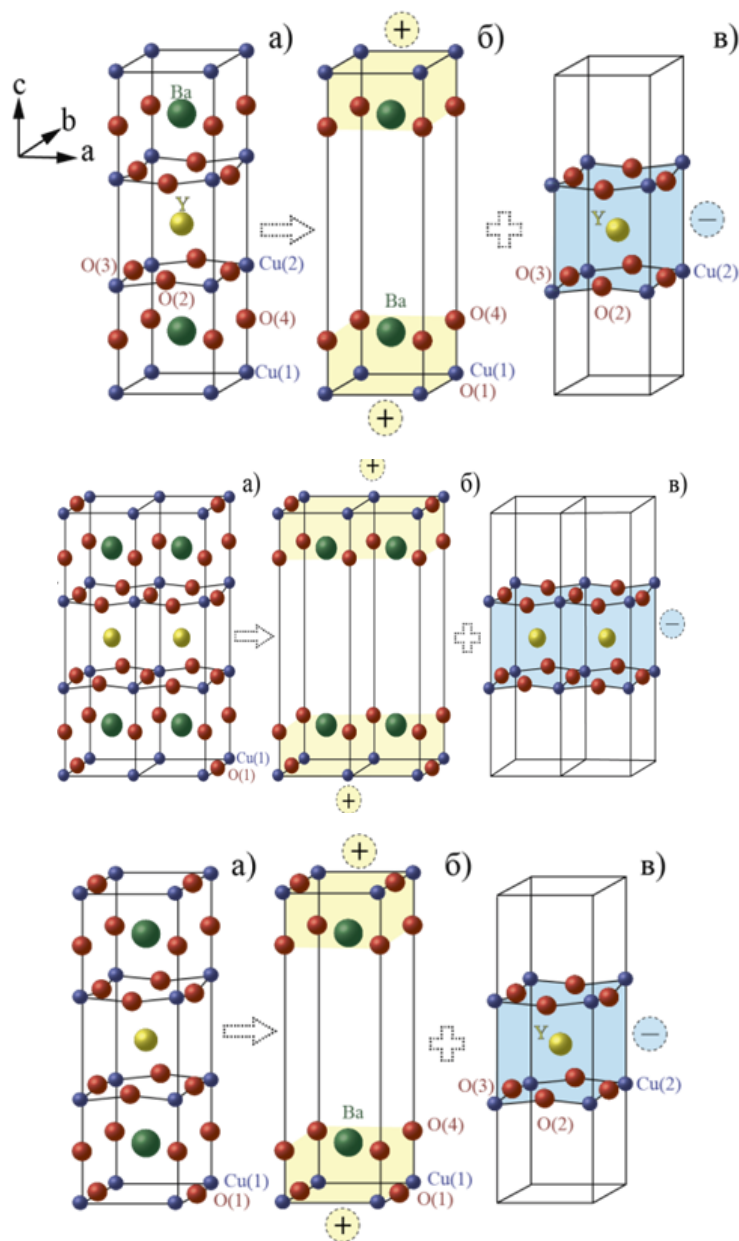
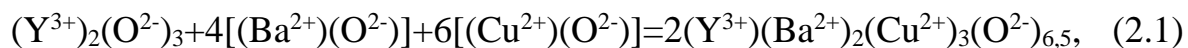
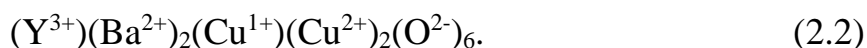


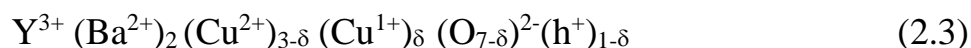
Рис. 2.1. Структура YBCO: сверху вниз: тетрагональная; орторомбическая II; орторомбическая I. *a* – полная решетка; *б* – два базовых блока; *в* – блок проводимости

Здесь дробность кислородного индекса возникает в виду того, часть атомов кислорода, превышающая стехиометрию O_6 , садится на гранях направления *b* в (крайних) зарядовых блоках, поскольку атомы меди могут окислиться до $Cu(1)^{2+}$. При такой стехиометрии YBCO сверхпроводник с $T_c \approx 60K$. В этом случае, при чисто ионных связях, два базовых блока элементарной

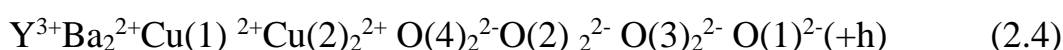
ячейки, состоящих из катионов Ba^{2+} , $0,5Cu(1)^{2+}$ и анионов $2O(4)^{2-}$, $O(1)^{1-}$, приобретают в сумме заряд $+1$. Блок проводимости, состоящий из катионов Y^{3+} , $2Cu(2)^{2+}$ и анионов $2O(2)^{2-}$, $2O(3)^{2-}$ приобретает заряд -1 . Атомы кислорода $O(1)^{1-}$ на гранях в направлении b однократно заряжены и лабильны. При их потере YBCO переходит в тетрагональную модификацию:



Здесь так же 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 $O_{6,5}$ связывается [73-75] с возможностью нарушения лимита окисления $Cu(1)^{2+}$ и представлениями о дробной (эффективной) валентности, причем для любых ионов, и виртуальных дырок. Тогда результат химической реакции (2.1) можно представить в виде:



где $\delta = 1 \div 0$, h^+ – мобильная виртуальная дырка, пришедшая из базовых блоков в блок проводимости. При полном заполнении позиции $O(1)$ соединение $YBa_2Cu_3O_7$ имеет следующее распределение валентностей:



Суммарная валентность положительных зарядов $13+$, отрицательных $14-$ (h^+). Здесь один из атомов кислорода $O(1)$, согласно [73], выступает в роли акцептора, т.е. в валентной зоне возникает дырка (h^+). Заметим, реально, электронейтральность в (2.1) химической реакцией не обеспечивается дыркой (h^+). Поскольку лабильный атом кислорода имеет два незанятых энергетических состояния, одно из которых может быть занято окислением меди от (Cu^{1+}) до $Cu(1)^{2+}$, как это следует из (2.3), что обеспечивает устойчивость структуры при кислородной стехиометрии $O_{6,5}$. В какой-то мере это можно считать наличием ионной связи между ионами $Cu(1)^{2+}$ и $O(1)^{1-}$. Однако оставшееся незанятое энергетическое состояние в ионе кислорода, в

реальности, не «дырка» с положительным зарядом, т.к. в атоме кислорода положительный заряд ядра экранируется соответствующим числом электронов и он был нейтрален до возникновения указанной ионной связи. При полном заполнении позиции O(1), с возникновением устойчивого состояния, соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ имеет два не занятых энергетических состояния, а не две «дырки» с положительным зарядом. Предположение о возможности трехкратного окисления также не имеет смысла, поскольку и в этом случае незаполненные энергетические состояния не могут считаться положительно заряженными «дырками», которые переходят из базового блока в блок проводимости и служат элементарными зарядовыми возбуждениями. В то же время, высокая способность к поляризации однократно заряженного иона кислорода, а тем более, нейтрального атом кислорода, свидетельствует [72, 76, 77] о возможности возникновения элементарных зарядовых возбуждений в поляризованных атомах и их самоорганизации, обеспечивающей сведение к нулю локальной зарядовой неоднородности в элементарной ячейке YBCO.

Суть этих и других представлений основывается на требовании электронейтральности, в том числе локальной, которая предполагает необходимость перераспределения возбуждений между зарядовыми блоками и блоком проводимости. Согласно автору [71] детальное зарядовое равновесие восстанавливается в результате искажения параметров решетки, относительно идеализированной, в результате перераспределения электронной плотности вокруг ядер, отличающейся от электронной плотности в нейтральных атомах. Устойчивость кристаллической структуры, как и любых структур с преимущественно ионной связью, задается правилами (Л. Полинга), предусматривающими поляризационную способность ионов [71]. Для оценки устойчивости перовскитоподобных структур вводится фактор толерантности, учитывающий пределы возможных искажений.

Это согласуется с представлениями авторов [70, 71] о том, что локальная зарядовая неоднородность неизбежно приводит к искажению идеализированной решетки для компенсации неоднородности. В работе [71] показано, что изменение степени допирования YBCO происходит с изменением параметра решетки c , который линейно уменьшается при возрастании содержания кислорода. Для различных ВТСП зависимости T_c от содержания кислорода и изменения параметра c имеют сходный характер. Исходя из этого факта, а также из известной эмпирической зависимости [78]:

$$p = 0.16 - [(1 - T_c/T_{c, \text{макс}})/82.6]^{1/2}, \quad (2.5)$$

получено [79] соотношение:

$$p = 11.491y + 5.17 \cdot 10^9 y^6, \quad (2.6)$$

связывающее степень допирования YBCO с относительным изменением параметра c , где $y = 1 - c/c_0$ и $c_0 = 1,18447$ нм при 22°C – параметр решетки c при $\delta = 1$. Второе слагаемое в (2.6) для области низкого допирования $p < 0,1$ пренебрежимо мало. На рисунке 2.2 приведены зависимости температуры T_c сверхпроводящего перехода YBCO от содержания кислорода (рис. 2.2 а) и параметра решетки c (рис. 2.2 б) из работы [79]. Как отмечает автор [79], эти зависимости поразительно схожи, а связь между T_c и c уникальна.

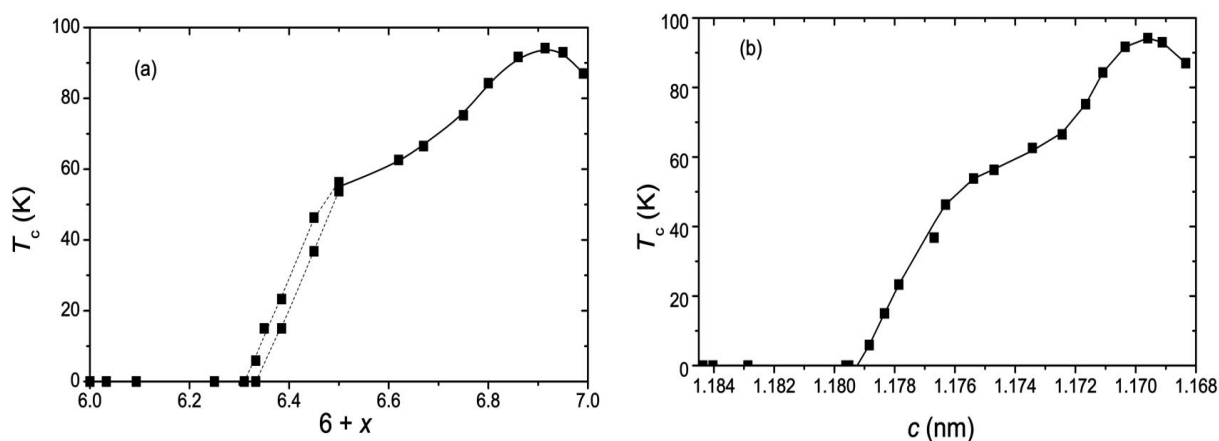


Рис. 2.2. Температура T_c сверхпроводящего перехода YBCO в зависимости от содержания кислорода – (а) и параметра решетки c -оси – (б) [79]

Это не оставляет сомнений об определяющей роли деформации решетки YBCO в формировании зарядовых возбуждений при повышении содержания кислорода в нем. На основе литературных данных различных авторов, в работе [80] получена, широко используемая на практике, линейная зависимость T_c от c :

$$(7 - \delta) = 75.250 - 5.856 \cdot c \quad (2.7)$$

В работах [70, 71] представлен возможный сценарий передачи дырок (элементарных зарядовых возбуждений) из $2p$ -состояний атомов кислорода O(1) из базового блока YBCO в блок проводимости в результате соответствующих смещений ионов и изменений длин связи между ними. Эти смещения связываются с необходимостью диэлектрического экранирования ионов, обеспечивающего снижение зарядовой неоднородности элементарной ячейки (рис. 2.1 в) для модификаций, проявляющих высокую проводимость. Поскольку такое экранирование реализуется и для модификации YBCO с кислородной стехиометрией O_6 , являющейся диэлектриком, то указанные смещения не могут быть причиной переноса электронных зарядовых возбуждений из зарядовых блоков в блок проводимости. Более того, величина возникающих при этом зарядовых возбуждений на ионах, а, следовательно, и инерционность полей, создаваемых этим зарядами, настолько велика, что их реакция на внешнее воздействие пренебрежимо мала, поэтому $YBa_2Cu_3O_6$ – диэлектрик. Тогда как возрастание концентрации лабильного кислорода и соответствующие деформации, обусловленные наличием лабильного кислорода, приводит к снижению электросопротивления и сверхпроводимости.

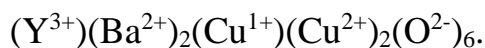
2.2. Формирование зарядовых возбуждений и их обобществление при деформации решетки YBCO

В настоящем пункте на основе анализа результатов, приведенных п.1 приводится сценарий формирования зарядовых возбуждений и их релаксаций, для конденсированных сред, представляющих собой систем поляризованных

атомов, которые могут привести пониманию рассматриваемого вопроса. Принимаются во внимание факты, указывающие на определяющую роль объемных изменений, связанных с эффектом ангармонизма колебаний атомов, чем обычно пренебрегается при интерпретации явления сверхпроводимости и конечность проводимости вообще.

Нерешенность проблемы возникновения элементарных зарядовых возбуждений, способных откликаться на внешнее воздействие, обусловлена тем, что игнорируется очевидный эффект поляризации атомов, хотя благодаря ему, они конденсируются, а в конденсированном состоянии этот эффект значительно возрастает [46]. Ниже приводится возможный механизм возникновения элементарных зарядовых возбуждений в YBCO с учетом эффекта поляризации атомов.

В целом, элементарная ячейка электронейтральна. Тогда для тетрагональной структуры (в отсутствии лабильного кислорода) можно записать, так же, как и (2.1):



или



Здесь первое слагаемое – для суммы двух базовых блоков, а второе – для блока проводимости. То есть, два базовых блока заряжены положительно (в сумме +1), а блок проводимости отрицательно (-1). Всего зарядов в элементарной ячейке 12+ и 12-.

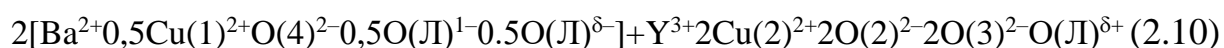
Обозначим поляризованный лабильный атом кислорода как O(L), тогда для орторомбической II структуры:



два базовых блока заряжены положительно (в сумме +1 и $0,5\delta^-$) и блок проводимости (-1 и $0,5\delta^+$). Поляризация лабильного однократно заряженного иона кислорода приводит к дополнительным зарядам в двух базовых блоках,

в сумме $0,5\delta^-$, а в блоке проводимости $0,5\delta^+$. Всего в элементарной ячейке по 13 зарядов с положительным и отрицательным знаками, плюс положительный ($0,5\delta^+$) и отрицательные ($0,5\delta^-$) знаки, определяющие полярный момент лабильного атома кислорода.

У орторомбической I структуры:



два базовых блока заряжены положительно – в сумме имеем (+1 и δ^-), а для блока проводимости (-1 и δ^+). При полном заполнении позиции O(1) поляризация лабильного нейтрального атома кислорода приводит к дополнительной концентрации зарядов – в двух базовых блоках в сумме окажется δ^- , а в блоке проводимости δ^+ . Всего в элементарной ячейке по 13 зарядов с положительным и отрицательным знаками, плюс положительный (δ^+) и отрицательный (δ^-) знаки, определяющие полярный момент лабильного атома кислорода. В тетрагональной идеализированной элементарной ячейке имеется симметрия по числу катионов и анионов, поэтому простые смещения ионов, обеспечивающие зарядовую однородность, видимо, достаточны. Здесь заметим, что YBCO с тетрагональной структурой не устойчив к внешним воздействиям, эти образцы распадаются на устойчивые фазы на воздухе. Причем, скорость распада резко возрастает при повышенной влажности. Тогда как образцы с высоким содержанием кислорода, не деградируют десятки и более лет. При потере ими кислорода скорость процесса распада возрастает, т.е. наличие кислорода обеспечивает устойчивость этого соединения. В связи с чем, напрашивается вывод, что при сравнительно большем числе лабильных анионов локальная зарядовая неоднородность компенсируется полярным моментом этих атомов кислорода. Возможно, этот сценарий требует обсуждения, однако, он логичен, в плане, парадигмы определяющей роли деформации решетки, приводящей к дополнительным зарядовым возбуждениям в поляризованных атомах YBCO. Очевидно так же, что эти

возбуждения одними из первых примут участие в формировании проводимости, и сверхпроводимости ВТСП, являющимися откликом системы на внешнее воздействие. Обобществление эти возбуждений предопределено необходимостью экранировки локальной зарядовой неоднородности, в пределах элементарной ячейки, любой структуры YBCO при преимущественно ионной связи между атомами.

Нейтральные атомы лабильного кислорода O(1) могут удерживаться в решетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ дисперсионными связями, так как атомы в конденсированных средах поляризованы [46]. Под дробными зарядами δ^- и δ^+ понимаются индуцированные обменными силами элементарные зарядовые возбуждения на O(L), величина которых зависит от количества этих атомов на гранях крайних плоскостей базовых блоков в направлении b . Самоорганизация поляризованных взаимодействующих между собой атомов, образующих решетку YBCO, и соответствующие зарядовые возбуждения в них обеспечивает полностью диэлектрическую экранировку системы ионов и его химическую устойчивость. Низкая инерционность этих зарядовых возбуждений повышает вероятность их обобществления и приобретения собственного энергетического спектра, подчиняющегося принципу Паули, как в металлах. Согласно слетэровским представлениям [46], эти зарядовые возбуждения дополняют эффект диэлектрического экранирования в конденсированной среде. Более того, в виду их малости, они в первую очередь откликаются на внешнее воздействие в результате активизации корреляции элементарных возбуждений в полярных связях. Такая активизация и возрастание лондоновских сил могут происходить, как в результате роста локальных возбуждений в направленных и насыщенных связях, так и роста их обобществления в ненаправленных ненасыщенных связях.

Ниже приводятся результаты экспериментальных исследований, подтверждающие предположение о повышении устойчивости решетки YBCO при повышении содержания кислорода, приводящем к оптимальным

значениям допирования зарядовыми возбуждениями и высоким значениям критических температур.

На рисунке 2.3 приведена фазовая диаграмма и зависимости T_c от уровня допирования дырками для YBCO из работы [81]. Как видно, антиферромагнитная фаза, ограниченная сплошной зеленой линией, сменяется на сверхпроводящую фазу (сплошная синяя линия) от уровня допирования $p = 0.05$ до $p = 0.25$, при которых наблюдались квантовые осцилляции из настоящей работы [81] и других авторов. Выше допирования $p = 0.08$ наблюдается ближний зарядовый порядок – бесцелевое состояние. В области желтого цвета наблюдаются нерегулярности на температурной зависимости удельного сопротивления с температурой, которые исчезают выше $p = 0.18$. Авторы работы [81] используя магнитные поля, превышающие 90 тесла, получили доступ к основному металлическому состоянию купрата $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ в широком диапазоне допирования.

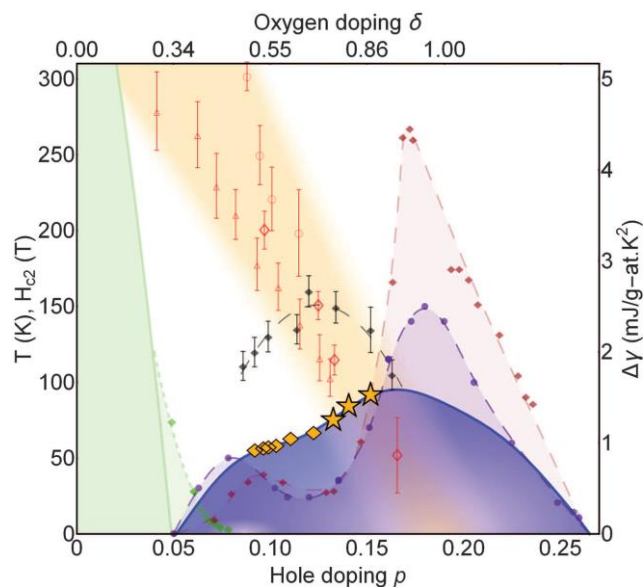


Рис. 2.3 Температурные зависимости электросопротивления, критической температуры, второго критического поля, теплоемкости и бесцелевое состояние от допирования [81]

Было обнаружено (рис.2.3) высокое сопротивление к подавлению сверхпроводимости при значениях оптимального допирования, т.е. в областях кислородных стехиометрий, соответствующих фазам орто-I и орто-II. Фазы

YBCO, выходящие за пределы орто-I и орто-II являются менее устойчивыми. Максимум неустойчивости наблюдается при $p \approx 0.125$. В работе [77] нами было показано, что для наноструктурированных керамик при $p \approx 0.125$, обнаруживаются (рис. 2.4а) нерегулярности поведения зависимости $1/\Delta T_c$ от p , которая согласуется с фазовой диаграммой на рисунке 2.4б.

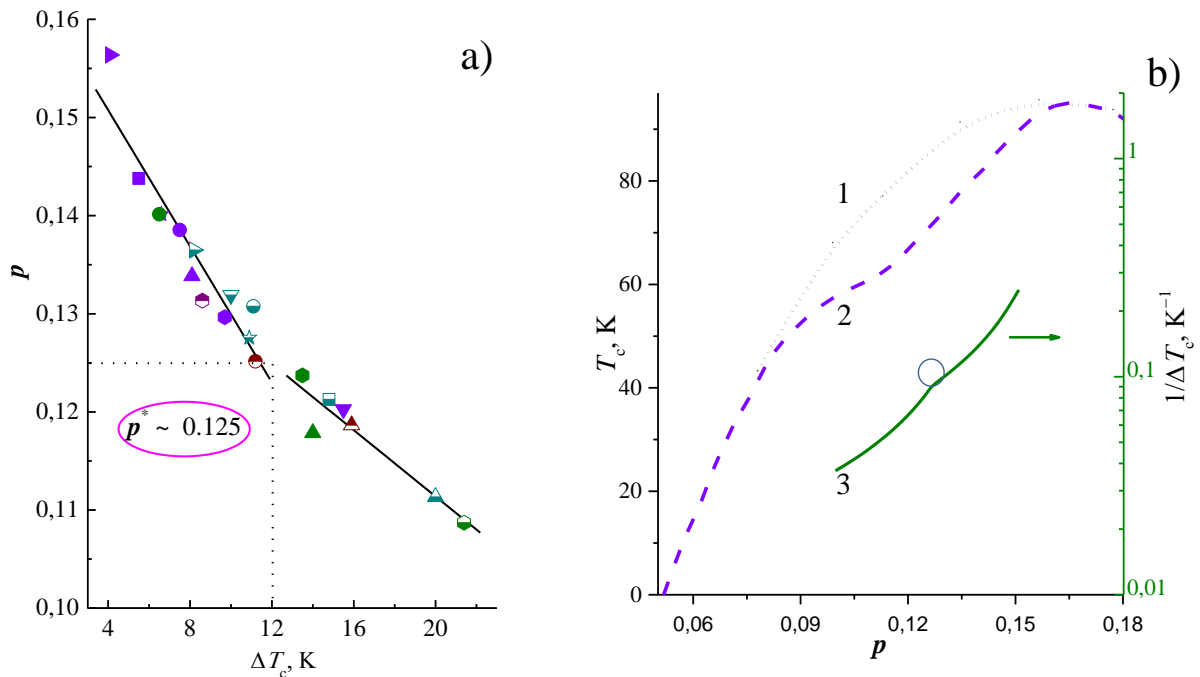


Рис. 2.4. Зависимость $1/\Delta T_c$ от p (а) и фазовая диаграммой (б) [74]

Это указывает на то, что кристаллиты в нанокерамике содержат фазы орто-I и орто-II, помимо этих фаз, кристаллитам характерны и промежуточные фазы с различным уровнем их допирования, которые распределены так, что температурный коэффициент электросопротивления YBCO становится линейным. Для таких керамик была установлена и обоснована [77] линейная зависимость между температурным коэффициентом электросопротивления и уровнем допирования в среднем по всем кристаллитам. У текстурированных микрочастиц и монокристаллических образцов, а тем более монокристаллических, вероятность выполнения этой закономерности намного ниже. Поскольку для них вероятность однородного распределения устойчивых фаз значительно ниже, то в них следует ожидать локальную неоднородность фаз с различным

уровнем допирования. Закономерность (кривая 3), приведенная на рисунке 2.4 b, предполагает, что на температурной зависимости электросопротивления у таких микро- и монокристаллических образцов при переходе сверхпроводящее состояние будут проявляться аномалии, связанные с многофазностью образцов. При этом для каждой фазы будет наблюдаться заметная стрижка, которая характерна образцам, содержащим преимущественно одну оптимально допированную фазу. Результаты исследований температурных зависимостей электросопротивления и параметров решетки таких образцов приводятся ниже.

Выводы к главе 2

Согласно условию чисто ионных связей, при любой кислородной стехиометрии в YBCO, т.е. для всех трех идеализированных структур, характерно локальное отклонение электронейтральности в пределах элементарной ячейки. Процессы самоорганизации нейтральности в этой системе, обеспечиваемые диэлектрическим экранированием, как-то приводят к возникновению зарядовых возбуждений и их обобществлению при повышении содержания мобильного кислорода. Линейная связь изменений T_c и параметра решетки c , а также подобие зависимостей T_c и c от содержания мобильного кислорода в YBCO свидетельствует о том, что возникновение элементарных зарядовых возбуждений в нем, обязано деформации решетки. Остается неясным – как возникают элементарные зарядовые возбуждения (допирование), наделяющие YBCO проводимостью, близкой к проводимости интерметаллидов, более того, сверхпроводимостью. Согласно представлениям Дж. Слэтера, самоорганизация поляризованных взаимодействующих атомов с соответствующими зарядовыми возбуждениями в них обеспечивает диэлектрическую экранировку и химическую устойчивость. Низкая инерционность этих зарядовых возбуждений повышает вероятность их обобществления и приобретения ими собственного энергетического спектра, подчиняющегося принципу Паули. Очевидно, что подтверждением этих

соображений могут быть результаты анализа корреляции температурных зависимостей электросопротивления и коэффициента теплового расширения YBCO, особенно на интервале перехода в сверхпроводящее состояние. Объективность интерпретации связи температурных зависимостей этих свойств может быть достигнута при выполнении исследований на одних и тех же многофазных образцах с широкой областью сверхпроводящего перехода.

Глава 3. Технология получения и методики исследования структуры и свойств сверхпроводящих образцов YBCO

Микрокристаллические керамические материалы получают по обычной керамической технологии (ОКТ) твердофазного синтеза многокомпонентных систем с последующей их термообработкой. Для синтеза YBCO, обычно, достаточно смешать оксиды (Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO) в ступке, спрессовать и спечь прессовку при температурах выше $\sim 700^\circ C$. Выбор этой температуры и необходимой скорости ее роста осуществляется по результатам исследования образцов методом дифференциально сканирующей калориметрии. Использование этого метода позволяет проследить последовательность фазовой эволюции, вплоть до образования этого соединения. Термообработка требует специфического подхода для наделения керамики необходимыми качествами и свойствами, отвечающими ее назначению в научных исследованиях, или условиям эксплуатации на практике.

Несмотря на простоту обычной керамической технологии, предполагающей твердофазный синтез, и многолетний опыт получения YBCO этим методом в различных лабораториях мира, до сих пор нет универсальных способов изготовления хорошо воспроизводимой керамической продукции на основе этого соединения. Это связано не только с невозможностью строгого соблюдения технологических режимов, а также использования идентичного исходного сырья, но и с особенностью формирования структуры, наделяющей это соединение свойством ВТСП при поглощении лабильного кислорода. Известно [82], что при хранении образцов YBCO в нормальных климатических условиях, в них, особенно в не оптимально допированных, снижается содержание кислорода, т.е. образцы со структурой, отличающихся от орто-II и орто-I деградируют со временем.

В настоящей работе приведены результаты исследований, посвященных разработке оптимальной технологии твердофазного синтеза для изготовления керамики из микрокристаллических порошков с номинальным содержанием

насыщенной кислородом фазы YBCO, в среднем, по всем кристаллитам. Эти образцы необходимы для подтверждения наличия положительного скачка (стрикции) объема YBCO (в основном, параметра c) при температуре перехода в сверхпроводящее состояние, который был обнаружен в [8] и нашел косвенное подтверждение в работах [48, 53, 54]. Такие исследования могут подтвердить или опровергнуть роль такой стрикции в спаривании элементарных зарядовых возбуждений, сопровождаемым образованием сверхпроводящей щели.

Исследования морфологии и элементный анализ керамических образцов проводились методом электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе ASPEX Express с EDX-анализатором Omega Max (ЦКП ДГУ) в режиме вторичных электронов.

Исследования теплоемкости проводили в ИФ ДФИЦ РАН методом АС-калориметрии (Лаборатория физики низких температур и магнетизма). Исследования спектров комбинационного рассеяния (КР) проводились на многофункциональной автоматизированной установке Ntegra Spectra с использованием диодного лазера ($\lambda = 532$ нм). Измерения проводились при комнатной температуре в диапазоне $\sim 170 - 900$ см⁻¹. Методики исследования температурных зависимостей электросопротивления и теплового расширения образцов подробно изложены в п. 3.2.1 и 3.2.2 соответственно.

3.1. Методы получения образцов YBCO

Технология получения микрокристаллических образцов

Для отработки технологии получения керамики YBCO с разным содержанием кислорода (для варьирования значениями T_c и шириной перехода) и установления корреляций температурных зависимостей электросопротивления и теплового расширения вблизи T_c , нами были получены 4 партии микрокристаллических образцов. Каждая партия образцов отличалась количеством этапов синтеза и спекания. Все образцы были

получены методом твердофазного спекания с использованием простых реагентов Y_2O_3 (~99.9%), $BaCO_3$ (~99.9%) и CuO (~99.9%), взятых в эквивалентном соотношении, по следующей реакции:



Указанные оксиды перемешивались в агатовой ступке в течение нескольких часов с добавлением этилового спирта. Перемешанные порошки прессовались при давлении ~ 100 МПа на прессе «ОМА 65» с максимальной нагрузкой 50 тонн. Синтез образцов и спекание проводились в муфельной печи марки «Nabertherm». Печь оснащена нагревателями в шести плоскостях, образующих камеру для изотропного нагрева объекта, помещенного в центре этой камеры. Ниже приводятся технологии синтеза порошков и спекания четырех партий образцов для дальнейших исследований. Из каждой партии было выбрано по одному образцу, результаты исследований которых представлены в настоящей работе.

На рисунке 3.1 приведена схема технологического процесса получения микрокристаллических керамик $YBCO$, а также исследования их структуры и свойств на каждом этапе спекания.

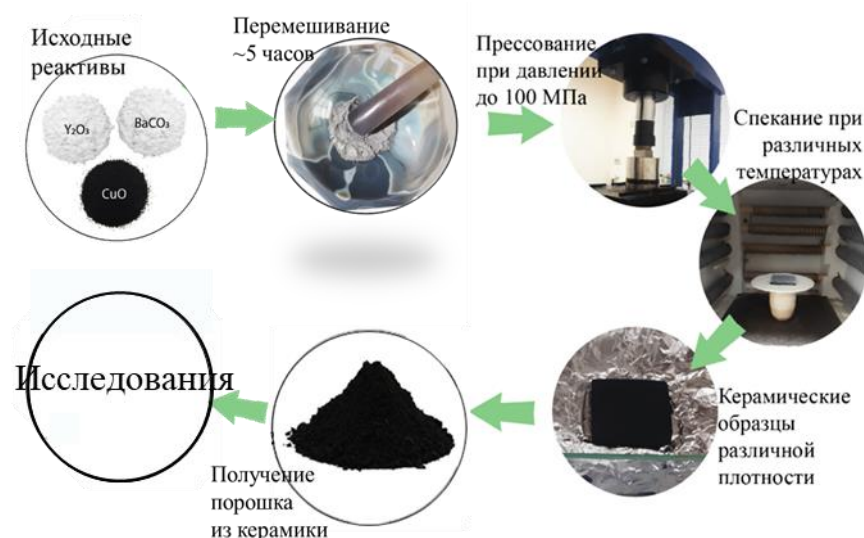


Рис. 3.1 Технологический процесс получения керамик $YBCO$

1 партия – YBCO-1. Первая партия порошков перемешивалась в агатовой ступке в течение ~5 часов. Для выбора оптимальной температуры и времени спекания, а также повышения однородности керамики, после первого спекания образцы измельчались и повторно перемешивались, заново прессовались и спекались в 7 этапов при температурах: 900 °С, 910 °С, 920 °С, 927 °С, 930 °С, 932 °С и 936 °С в течение ~ 10 – 25 часов. Насыщение кислородом проводилось при 450 °С – 500 °С в течение 5-10 часов.

2 партия – YBCO-2. Исходные реактивы для образцов второй партии смешивались в течение 10-15 часов. Синтез и спекание образцов проводились в 3 этапа при: 870°С, 900°С и 909°С в течение ~ 10 часов. Насыщение кислородом осуществлялось при 450 °С в течение 5 часов.

3 партия – YBCO-3. При получении третьей партии образцов исходные реактивы перемешивались в течение 5-10 часов, спрессовывались, далее синтезировались в печи при температуре 900°С в течение 20 часов со скоростью нагрева 3°С/мин. После первого этапа образцы измельчались, повторно перемешивались, прессовались и спекались: нагрев до 850°С за 8 часов (скорость нагрева 1.7°С/мин), далее за 6 часов температура поднималась до 910°С, при которой выдерживались в течение 12 часов. Насыщение кислородом проводилось при 450°С в течение 10 часов.

4 партия – YBCO-4. Исходные реактивы перемешивались в течение 15 часов. Спрессованные сырцы синтезировались на воздухе со скоростью нагрева 3°С/мин при температуре 870°С в течение 10 часов. После синтеза образцы перемалывались и перемешивались повторно в течение 10 часов. Далее они заново прессовались и спекались в корундовом песке при температурах: 890, 900, 910°С с выдержкой при заданных температурах в течение 10 часов. После спекания при 910°С образцы не перемалывались, а повторно спекались при температуре 914°С в корундовом песке. Насыщение кислородом осуществлялось при 450°С в течение 5-10 часов.

В ходе оптимизации технологии изготовления оптимально допированных микрокристаллических образцов, с максимальным содержанием основной фазы, решались вопросы: уменьшения количества этапов синтеза и спекания; снижения температуры спекания; повышения однородности.

На рисунке 3.2. показаны диаграммы режимов спекания четырех партий образцов.

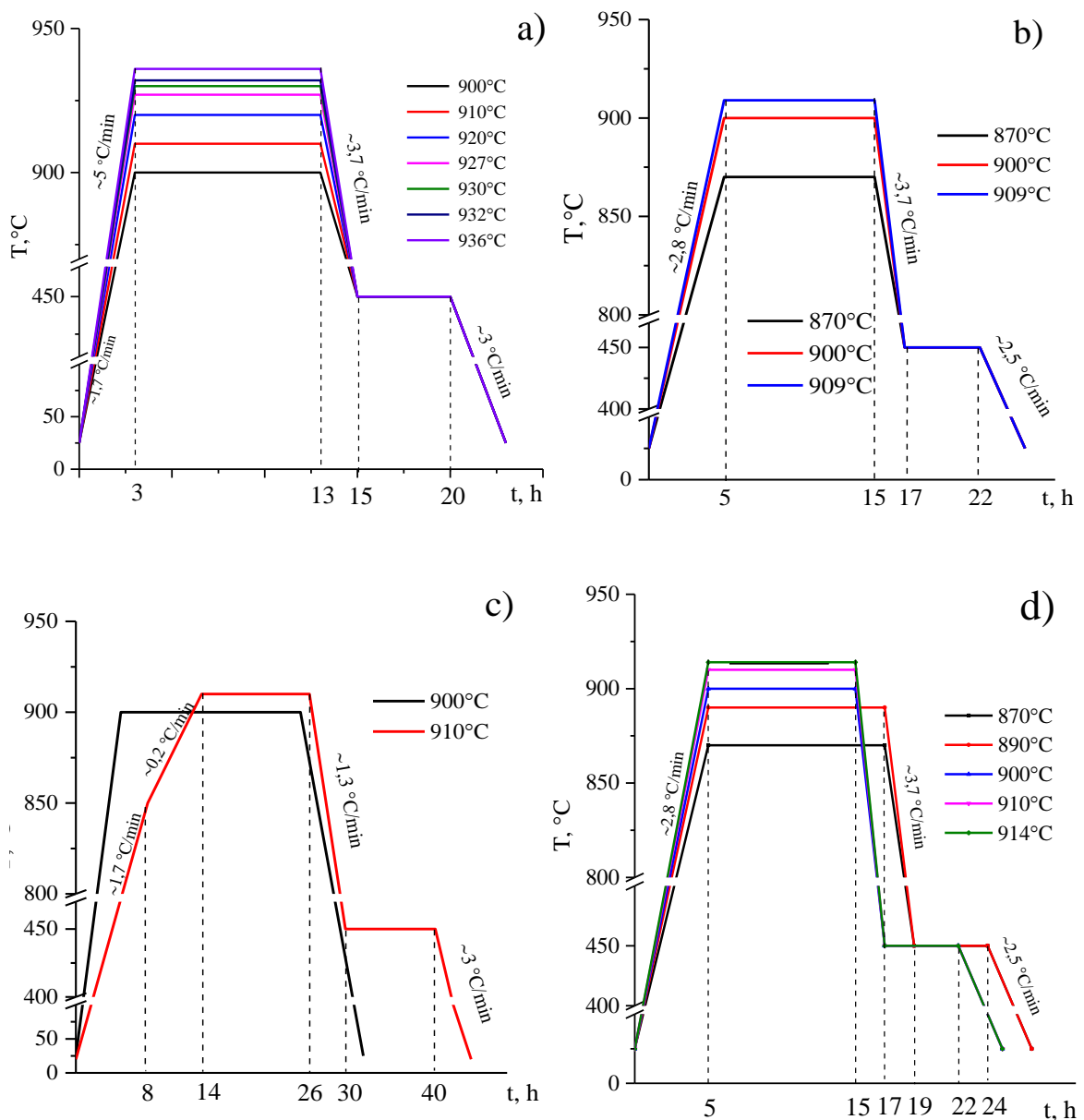


Рис. 3.2. Диаграммы режимов спекания микрокристаллических образцов YBCO-1 – a), YBCO-2 – b), YBCO-3 – c), YBCO-4 – d)

Технология получения монокристаллических образцов YBCO

Монокристаллические (текстурированные) YBCO (YBCO-M), предоставленные Бушем А.А., директором НИИ МТЭ, были получены способом [83, 84], близким к методу MTG (melt texture growth – рост текстуры из расплава), с использованием затравки Sm-123. Для текстурирования образцов использовались пористые прямоугольные подложки Y-211. Образец размером 30x30x7мм³ помещался на подложку Y-211, которая, в свою очередь, располагалась на пластине Al₂O₃ высокой плотности. Размер частиц подложки Y-211 и ее пористость составляли 7-10 мкм и 50% соответственно. Образцы нагревались до 1040-1045 °С, выдерживались при этой температуре 20 мин и охлаждались до 1020 °С со скоростью 90 °С/ч, а затем до 940 °С со скоростью 1°С/ч, далее до комнатной температуры со скоростью 60 °С/ч. Небольшие кусочки текстурного образца Sm-123 использовались в качестве затравки для получения монокристаллических образцов. Температура начала кристаллизации составляла 996 °С. Условия для получения воспроизводимых образцов были созданы в ходе экспериментов по вытягиванию, когда образец перемещался из изотермической зоны в зону с градиентом температуры со скоростью 11°С/см. Таким методом были выращены текстурированные таблетки размером 26x8x6 мм².

Внешний вид полученного монокристаллического образца YBCO-M и его дифрактограмма [83] приведены на рисунке 3.3. Как видно на дифрактограмме, проявляются только рефлексы типа (00*l*), *l* = 1, 2, 3... кристаллографического направления *c*. Это свидетельствует о, практически, идеальной, упорядоченности микроструктуры (текстурированности образца), кристаллографическая ось *c* которого направлена перпендикулярно базисной плоскости платины. Однако определенный размер параметра элементарной ячейки *c* = 11,79(2) Å указывает на содержание кислорода в фазе ~6.2-6.4 и, соответственно, низкие сверхпроводящие характеристики (результаты электросопротивления приведены в п 4.).

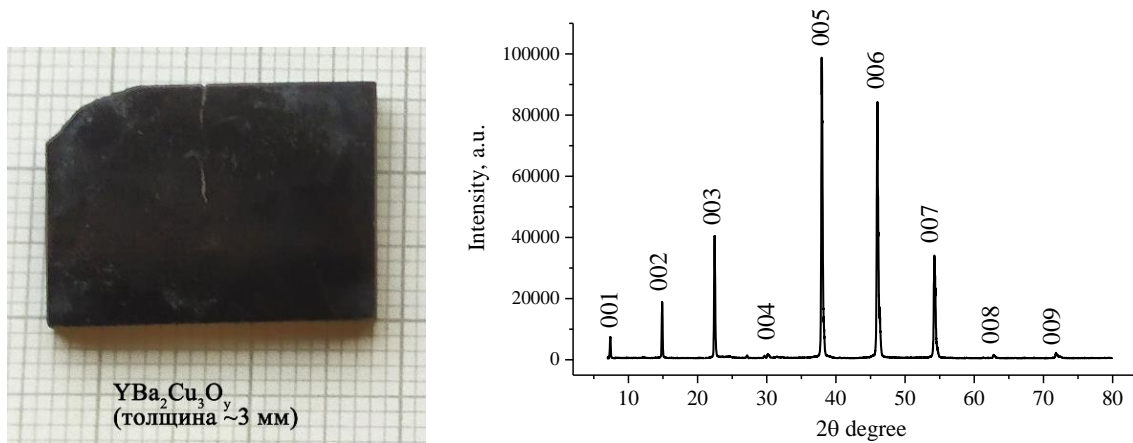


Рис 3.3. Монодоменный образец $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ -М и его дифрактограмма, снятая с базисной поверхности образца

Наряду с низким содержанием кислорода в основной фазе (рис. 3.3), присутствует небольшое количество сверхпроводящей фазы с индексом по кислороду ~ 6.7 , что было подтверждено результатами исследования электросопротивления образца.

На рисунке 3.4 (a), (b), (d) и (c) приведены результаты исследования морфологии различного увеличения и элементного анализа для текстурированного образца. На поверхности (рис. 3(d)) обнаруживаются темные включения – области размерами 50-70 мкм, возникшие, вероятно, после деградации основной фазы. Глубина таких деградированных участков, как показано (рис. 3.4 (i)), на профиле участка образца (при 190 мкм), составляла до 300 мкм. Исследования показали, что на поверхности наблюдаются зерна ориентированного роста (рис. 3.4 (c), *1), а элементный анализ этих зерен (рис. 3.4 (c)) демонстрирует равномерное распределение основных элементов: O, Cu, Ba, Y. Для участка *2 наблюдается преимущественный пик иттрия, это свидетельствует о том, что образец содержит включения Y-211 размерами до 30-40 мкм. Элементный анализ области *3 показывает только пики меди и кислорода, т.е. CuO. Небольшое содержание углерода (не более 1%) связано с методикой измерения.

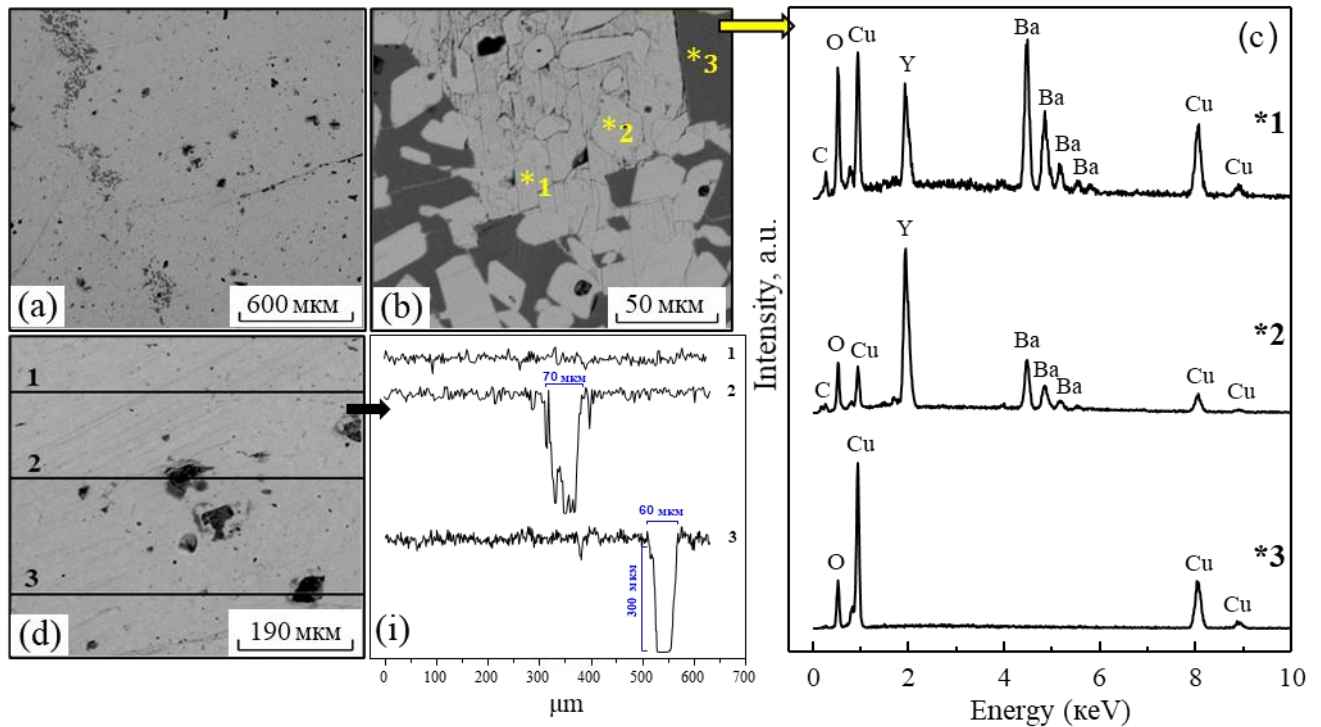


Рис. 3.4. Морфология, профиль и элементный анализ текстурированного образца YBCO-M в различных областях

Известно, что на структуру и свойства материалов на основе YBCO существенно влияют условия хранения и влажность. Опыт показывает, что деградации подвергается в основном YBCO с тетрагональной структурой, а после насыщения кислородом образцы могут храниться без деградации. Монодоменные образцы YBCO-M для насыщения, дальнейших исследований электросопротивления и теплового расширения были вырезаны из области, где отсутствовали дефекты деградации.

Восстановление кислородной стехиометрии монодоменных образцов YBCO-M

Особое влияние уровня кислородного допирования на сверхпроводящие свойства YBCO было признано вскоре после открытия высокотемпературных сверхпроводников. В случае наибольшего содержания кислорода, соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ обладает орторомбической симметрией (пространственная группа $Rmmm$). Если $\delta=0$, то в базовой плоскости CuO -1 атомы кислорода

упорядочено располагаются между атомами меди вдоль оси b [85, 86], образуя одномерные линейные цепи CuO-1, при этом такие позиции в направлении a остаются пустыми. При нагревании YBCO содержание кислорода уменьшается, что приводит к нарушению упорядоченной орторомбической структуры. Атомы кислорода перемещаются на позиции между атомами меди до тех пор, пока структура приобретет (переход О-Т) тетрагональную симметрию (P4/mmm).

Установление факта наличия в структуре ВТСП-керамик лабильного кислорода способствовало разработке различных методик изготовления образцов с заданной стехиометрией по кислороду. Чаще всего в литературе приводятся методы закалки от высоких температур, геттерирование, термообработка в вакууме. Корреляция между температурой закалки и параметрами решетки и, соответственно, с содержанием кислорода описана в [86]. При низких температурах закалки (до 500°C) параметры элементарной ячейки составляют $a < b \sim 1/3c$, при этом образцы показывают высокие значения T_c (~90 К) с высоким содержанием кислорода (6.8). С повышением температуры закалки (свыше 800°C) содержание кислорода, как правило, снижается с изменением симметрии от орторомбической к тетрагональной. Этот переход приводит к потере эффекта сверхпроводимости. Такие изменения для оптимально допированных образцов происходят как при закалке при высоких температурах, так и при отжиге при 400°C в вакууме. Известно, что по мере снижения $7-\delta$ от 7 до 6.4, происходит не только уменьшение степени орторомбичности, но и монотонное уменьшение T_c до выхода на плато для значений в области 60 К. Для закаленных образцов отклонение от монотонности приходится на область значений $\sim 6,75-6,55$, с последующим резким падением при достижении $7-\delta \sim 6,5$. Авторами [87] дефицит кислорода в образцах был создан путем закалки ряда сверхпроводящих стержней от температур в диапазоне 500-1000°C до комнатной температуры на толстой медной пластине. Такого рода закалка

приводит к изменению параметров решетки и, соответственно, степени орторомбичности. Образцы, закаленные при температуре 800 °С и выше, приобретали тетрагональную структуру. Аналогичный переход структуры из орторомбической в тетрагональную авторами [88] обеспечивался геттерированием т.е. связыванием нейтральных ассоциаций подвижных, нежелательных примесей и дефектов на границах зерен или внешней поверхности кристаллов. Для задания кислородной нестехиометрии варьировались температура обработки образцов, вес и площадь геттера. Невысокая температура отжига (до 520 °С) в течение длительного времени (48 часов) и охлаждение на воздухе до комнатной температуры приводят к равномерному распределению кислорода внутри образцов, и обеспечивают упорядочение дефектов. При индексах кислорода от 7 до 6.3, структура полученных материалов является орторомбической. Особые квазиравновесные условия и низкие температуры обработки (в методе геттерирования) способствуют сохранению ромбической фазы до $7-\delta = 6.3$.

Анализ вышеприведенных методов показывает, что к основным их недостаткам можно отнести следующие: необходимость подбора параметров термообработки (температура, длительность процесса, скорость охлаждения); количественные соотношения образца, геттера; и др. Поэтому для формирования структуры керамики YBCO с оптимальным значением кислорода был выбран метод, использованный авторами работы [89]. Он заключается в погружении керамического образцов в микрокристаллический порошок того же состава, объема которого на несколько порядков выше, чем у насыщаемого образца. Необходимое содержание кислорода обеспечивалось путем термообработки образцов, помещенных в герметичную кварцевую ампулу вместе с ~10 г микрокристаллического порошка YBCO, с заданным содержанием кислорода, при 600 °С в течение 12 ч. После обработки кристаллы медленно охлаждали в кварцевой трубке, для реализации упорядоченной посадки атомов кислорода на направлении *b*.

Для насыщения кислородом монокристаллических образцов YBCO-M были использованы микрокристаллические порошки, полученные в результате перемола керамики YBCO-1 (после спекания при 920°C и 932°C) с содержанием кислорода ~6.85 и ~6.9, соответственно (определенным рентгеноструктурным анализом). Монокристаллические образцы YBCO-M размерами 4x2x2 мм³ и микропорошок YBCO-1 (~10 г) помещались в корундовые тигли для отжига на воздухе. Скорость подъема до температуры насыщения 500°C составляла 4°C/мин, выдержка при этой температуре – 10 часов. Оптимизация параметров термообработки осуществлялась по результатам исследования структуры и электросопротивления образцов. ~6.85 и ~6.9. Монокристаллические образцы были обозначены как: до насыщения кислородом – YBCO-Ma, после насыщения в образце с кислородом 6.85 – YBCO-Mb и с кислородом 6.9 – YBCO-Mc.

На рисунке 3.5 представлены спектры комбинационного рассеяния для монокристаллических образцов с различным содержанием кислорода, до и после насыщения кислородом в микропорошке того же состава. У ненасыщенного образца YBCO-Ma проявляются четыре пика на 205, 386, 504 и 602 см⁻¹. Усиление линий вблизи ~ 205 и ~ 602 см⁻¹ связано с колебаниями атомов Cu(1) и O(1). Интенсивный пик, приходящийся на 600 см⁻¹, часто встречающийся в различных типах YBCO, представляет собой запрещенный комбинационным рассеянием фонон. Его появление может быть обусловлено активацией режима, связанного с локальным изменением окружения цепи Cu(1) – O(1), или примесями вторичной фазы, таких, как фазы Ba–Cu–O. При этом интенсивность пика указывает на количество нарушений или разрывов в цепях Cu–O. После насыщения образцов кислородом, для них при использовании функции Лоренца, получены следующие колебательные моды: режим O(4)-A_g при ~498 см⁻¹; режим O(2, 3) - A_g в области ~465 см⁻¹; режим O(2, 3) - B_{1g} в интервале от ~304 см⁻¹ до ~342 см⁻¹.

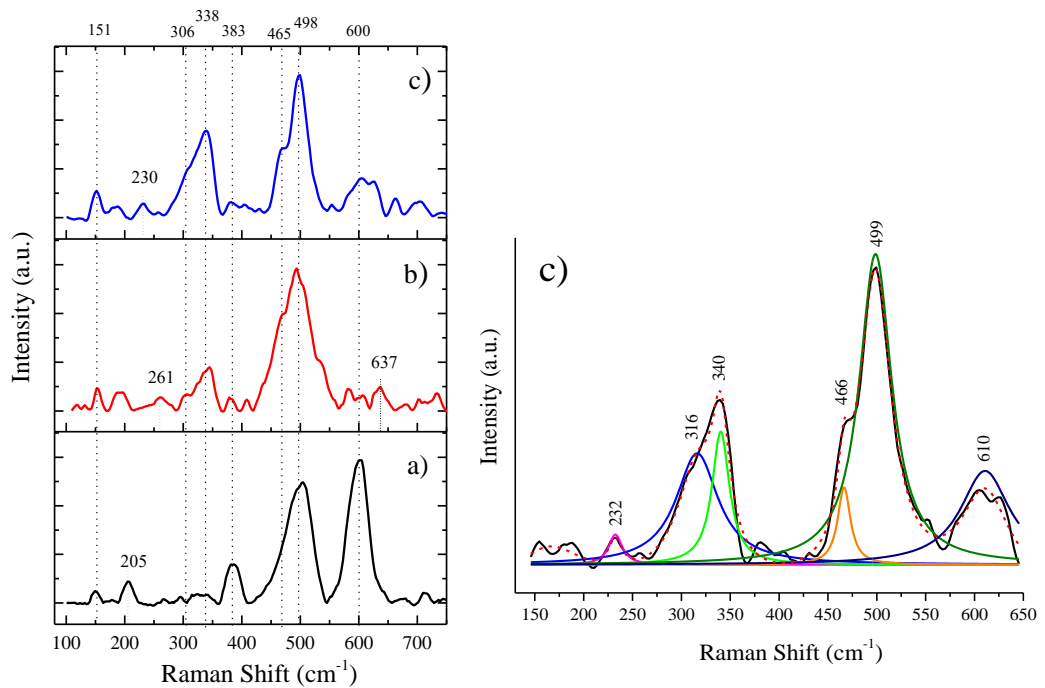


Рис. 3.5. Спектры КР монодоменного образца YBCO-M: до насыщения кислородом: YBCO-Ma – а) и после различного насыщения кислородом: 6.85 для YBCO-Mb – б) и 6.9 для YBCO-Mc – с). Справа – распределение по Гауссу для образца YBCO-Mc

По мере насыщения интенсивность моды O(4) при 498 cm^{-1} значительно усиливается, проявляется мода при 340 cm^{-1} , которая является результатом одного из колебаний атомов O(2)/O(3) в плоскостях CuO_2 , что указывает на повышение температуры T_c . Содержание кислорода, оцененное по спектрам КР, по формуле из [90]:

$$\delta = 13,58 - 0,027\nu,$$

где ν – пиковая частота при режиме O(4)- A_g в cm^{-1} , для образца YBCO-Mb составляет – 6.78, а для образца YBCO-Mc – 6.83.

3.2. Методы исследования электросопротивления и теплового расширения

3.2.1. Методика измерения электросопротивления

Электросопротивление образцов измерялось стандартным 4-х зондовым методом с использованием цифрового мультиметра «Keithley 2000» и

терморегулятора РТС-10 с медь-константановой термопарой для контроля температуры. На рисунке 3.6 приведена общая схема установки для измерения электросопротивления. Подробные описания этой установки и ячейки приведены в работе [91]. Установка полностью автоматизирована и позволяет проводить измерения $\rho(T)$ в интервале температур $80\div 300\text{K}$. Управляющая программа написана с использованием программного пакета LabView. Исследования температурных зависимостей электросопротивления всех образцов проводились с коммутацией тока. Токовые контакты и потенциальные зонды наносились серебряной пастой.

Значения электросопротивления рассчитывались по разности потенциалов (U) между потенциальными зондами, расположенными на расстоянии ℓ_T , известному значению силы тока (I) через образец с поперечным сечением (S) и рабочим участком ℓ_T :

$$\rho = \frac{S}{\ell_T} R = \frac{S \cdot U}{\ell_T I}$$

Температура холодного спая термопары при 0°C поддерживалась в сосуде Дьюара с тающим льдом из дистиллированной воды. Температура оценивалась с точностью 0.1K , задаваемой ценой деления термометра, находящегося в сосуде Дьюара, расположенного в непосредственной близости от ампулы с «холодными» концами термопары. В свою очередь, термопара поверялась путем помещения ее холодных концов и рабочего спая в смесь воды со льдом и в жидкий азот.

Погрешности измерений оценивалась согласно методике, приведенной в [92]. Для образцов размерами примерно $1 \times 2 \times 4 \text{ мм}^3$ оценка суммарной погрешности измерений абсолютных значений сопротивления составляла не более 3%. Достоверность данных по электросопротивлению обеспечивалась воспроизводимостью результатов многократных исследований эталонных образцов никеля и титана при нагревании и охлаждении. Выбор указанных размеров образцов был сделан, исходя из необходимости исключения градиентов температуры в образце. Необходимо было обеспечить как низкую

тепловую инерционность, так и низкую погрешность определения геометрии образца, которая, в основном, определяется точностью определения расстояния l_T .

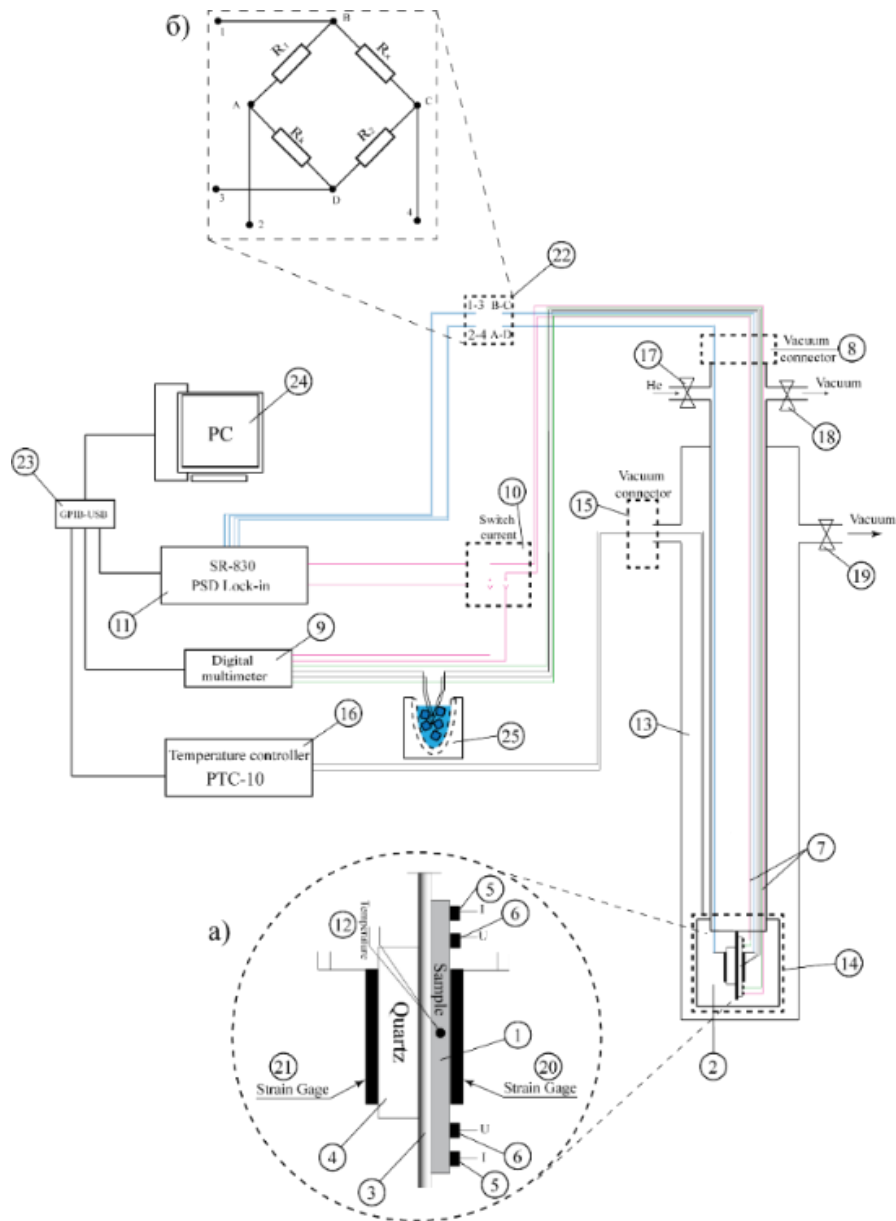


Рис. 3.6. Схема установки для измерения электросопротивления [92]

На рисунке 3.7 и 3.8 показаны температурная зависимость электросопротивления (от комнатных температур до температуры полного перехода в сверхпроводящее состояние), наблюдаемая на мониторе установки при измерениях и непосредственно в области перехода в сверхпроводящее состояние и в сверхпроводящем состоянии, при нагреве и охлаждении. В двух

малых окнах показан ход температурных зависимостей электросопротивления при охлаждении от комнатных температур и нагревания до 300К для различных направлений тока, в большом окне – результирующая зависимость $\rho(T)$.

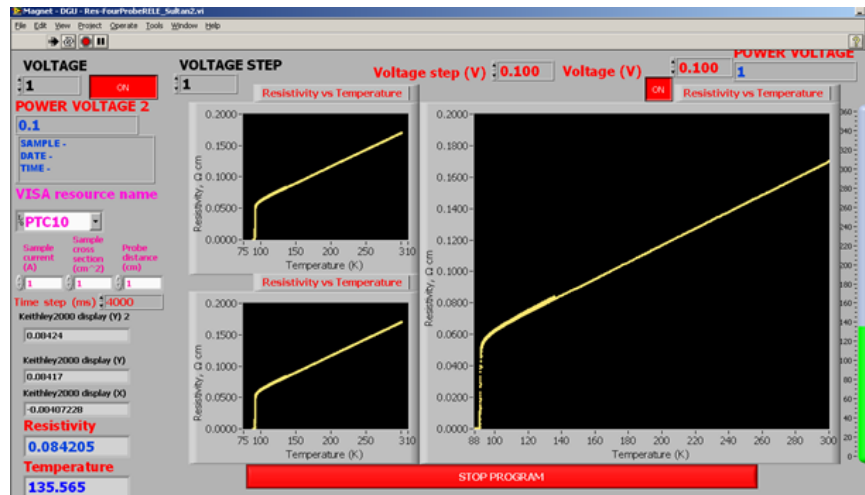


Рис. 3.7. Изображение, наблюдаемое на мониторе установки, для температурной зависимости электросопротивления, наблюдаемое на мониторе установки

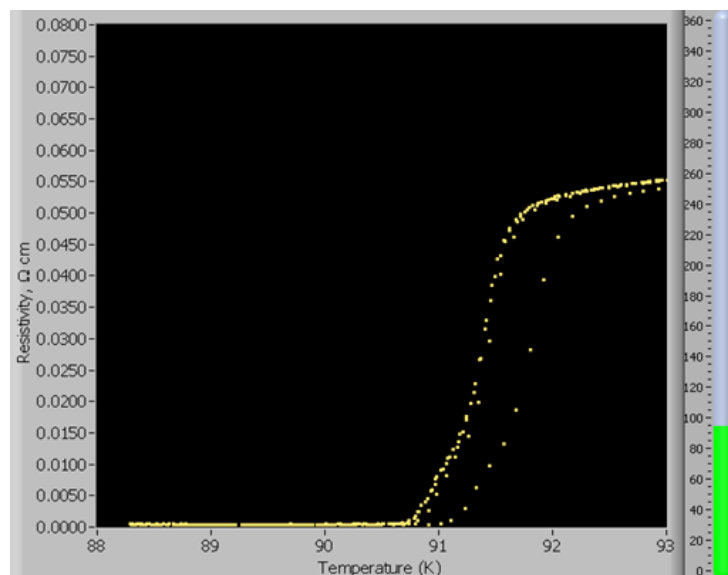


Рис. 3.8. Изображение, наблюдаемое на мониторе установки, для температурной зависимости электросопротивления в области перехода в сверхпроводящее состояние и в сверхпроводящем состоянии при нагреве и охлаждении

Измерения в этой области проводились до исчезновения гистерезиса, обусловленного отсутствием непосредственного контакта термопары с образцом. При многократных измерениях гистерезис исчезал, поскольку эти измерения проводились в небольшой области температур. Это позволяло точно определить серединную температуру. Образцы для исследования электросопротивления изготавливались правильной геометрической формы. На рисунке 3.9 приведено фото образца с электродами. Спай термопары и исследуемый образец закреплялись (рис. 3.10) к сапфировой подложке клеем БФ2, без контакта друг с другом, в области, где примерно проходит ось нагревателя ячейки. В качестве токовых проводов и потенциальных зондов использовались медные провода в шелковой оплетке с залуженными концами, которые закреплялись к сапфировой подложке тем же клеем (для их устойчивости при креплении их к образцу). На залуженные концы проводов (электродов) и в четырех точках (по длине образца) наносилась серебряная паста и высушивалась при температуре 100°C в течение 10 минут. Затем концы проводов приводились в контакт с точками пасты на образце, далее наносился слой серебряной пасты с последующим высушиванием.

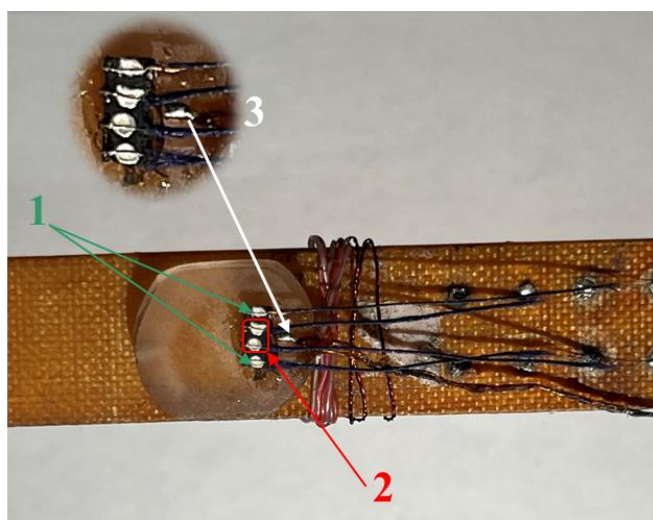


Рис. 3.9. Изображение образца YBCO с нанесенными контактами: 1 – токовые провода, 2 – потенциальные зонды, 3 – термопара

После чего, проверялось значение сопротивления на всех контактах с образцом, которое должно быть примерно одинаковым для всех электродов. При этом изменение этих значений не должно превышать 10% в течении суток, согласно рекомендациям производителя M.E. Taylor Engineering, Inc. Предварительно проверяется омичность всех контактов на установке.

3.2.2. Методики исследования теплового расширения

Методика исследования температурной зависимости параметров решетки микрокристаллических образцов

Рентгеноструктурные исследования микрокристаллических образцов YBCO1-YBCO4 проводились методом рентгеновской дифракции в ИФТТ РАН на дифрактометре SIEMENS D-500 с криостатом для измерений при температурах от 82 К до 300 К. Загрузка образцов осуществлялась при комнатной температуре, с последующим охлаждением до нужной температуры. Съемка проводилась на монокристалльной кремниевой подложке с размером лунки для образца 15×20 мм. Сканирование проводилось с использованием рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha_{1,2}$, без вторичного монохроматора, в интервале углов $2\theta=5\div 90^\circ$ или $5\div 50^\circ$ с шагом 0.02 и временной экспозицией в каждой точке 12 секунд. Для расчётов использовалась программа High Score plus. Параметр a , b и c определялись по установленным положениям дифракционных пиков от плоскостей (100), (010), (001) и т.д. по известным выражениям:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$a=d_{100}\cdot h \text{ (при } k=l=0), b=d_{010}\cdot k \text{ (при } h=l=0), c=d_{001}\cdot l \text{ (при } h=k=0) \quad (3.2),$$

где h , k и l — индекс Миллера соответствующей плоскости, d_{hkl} — межплоскостное расстояние, вычисленное по положению пика по формуле Вульфа –Брэгга:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.3),$$

где θ – угол скольжения, λ – длина волны рентгеновского излучения, n – порядок дифракционного максимума.

*Методика исследования температурной зависимости параметров
решетки монокристаллического образца YBCO-Mc*

Измерения теплового расширения параметров решетки исследуемых кристалликов монокристаллического образца YBCO-Mc были проведены на монокристаллическом дифрактометре в ИФТТ РАН, в соответствии с договором в рамках проекта РФФИ 20-32-90170 (Аспиранты). Кристаллики исследовались с помощью 4-х круглых монокристаллических дифрактометров «Oxford Diffraction», снабженных двухкоординатными CCD детекторами и низкотемпературными приставками, охлаждающими кристалл в парах азота. Точность регулировки температуры 0.1К. Все измерения проводились на длине волны 0.71073 Å (MoK α излучения), которая выделялась из спектра рентгеновской трубки с помощью графитового монохроматора. Для получения сравнимых параметров ячейки при различных температурах, использовали только один набор последовательности получения дифракционных изображений для всех экспериментов. Различие состояло в том, что дифракционные исследования в интервале 80-100К проводились на одном приборе, а в интервале 110-290К – на другом.

На образце YBCO-Mc измерения в нормальном состоянии, в интервале от 290 до 200 К, проводились с шагом 15К, а от 200 до 100 К – с шагом 10К. В интервале 80-100 К исследования до и после перехода в сверхпроводящее состояние проводились с шагом 1К (100 – 90 К), 0.5К (90 – 87 К, 85 – 80 К), а в момент перехода в СП состояние (87 – 85 К) шаг составлял 0.2К. Эксперимент представлял собой сканирование (сбор) дифракционной картины при вращении образца вдоль вертикальной оси прибора (гониометра). При сканировании вращение составляло 1 градус на одну дифрактограмму (картинку). Всего в эксперименте было собрано 170 дифрактограмм, что покрывает полностью независимую часть отражений ромбического

центросимметричного кристалла (группа mmm) до углового разрешения 0.8 \AA . Затем проводился поиск пиков на полученных дифрактограммах. Как правило, находилось около 750 отражений, из них $2/3$ описывали ромбическую ячейку. Уточнялись как параметры решетки, так и параметры дифрактометра, последнее могло внести небольшое отклонение, но не такое большое, чтобы не заметить изменение на десятую долю ангстрема в ячейке. Данные параметры использовались при построении графиков. Обработка данных проводилась в программе CrysAlisPro (фирма Rigaku).

Выводы к главе 3

Получены керамические образцы YBCO с различной шириной области сверхпроводящего перехода, которые содержат фазы с различным уровнем допирования. При реализации технологии получения образцов этой керамики была предусмотрена последовательность фазовой эволюции, вплоть до образования соединения YBCO с необходимыми характеристиками.

В результате вариации технологических параметров изготовления керамики методом обычной технологии удалось реализовать новый способ получения керамики на основе YBCO (Свидетельство на НОУ-ХАУ №82 от 29.09.2022), микрокристаллики которой имеют текстуру роста, преимущественно, в направлении параметра c . Это позволило повысить достоверность установленных особенностей температурных зависимостей параметров решетки в этих образцах. Была разработана и выполнена процедура насыщения кислородом монокристаллического образца в микрокристаллических порошках, которым характерна широкая область сверхпроводящего перехода. Температурные зависимости параметров решетки, после насыщения этого образца, получены на монокристаллическом дифрактометре.

Для исследований свойств были отобраны четыре образца микрокристаллической керамики и монокристаллический образец, которые

удовлетворяли достижению цели настоящей работы. Наряду с исследованиями температурных зависимостей электросопротивления и теплового расширения, была исследована температурная зависимость теплоемкости.

Исследования структуры и температурных зависимостей всех свойств выполнены хорошо апробированными методами на оборудовании НОЦ «Нанотехнологии» ДГУ, ИФТТ РАН, ИФ ДФИЦ РАН, аттестованных на образцах с надежными данными.

Глава 4. Результаты исследования электросопротивления и теплового расширения образцов YBCO

4.1. Температурные зависимости электросопротивления

4.1.1. Температурные зависимости электросопротивления микрокристаллических образцов

Электросопротивление микрокристаллических образцов из партии YBCO-1

Абсолютные значения и характер температурных зависимостей сопротивления зависят от уровня допирования, который определяется содержанием кислорода. Однако высокое количество кислорода в YBCO не является достаточным условием обеспечения оптимального уровня допирования. Необходимый уровень допирования может быть обеспечен только при упорядоченном расположении атомов кислорода в основании базового блока элементарной ячейки, в направлении b . Ясно, что вероятность этого события невелика, поэтому требуется подбор особых технологических режимов получения образцов, приводящих к самоорганизации, обеспечивающей соответствующий уровень допирования. Однако эта проблема пока однозначно не решена. Обычно, образцы с заданным уровнем допирования, получают закалкой от высоких температур и/или отжигом в вакууме. Более того, неизбежность наличия дефектов в кристаллитах усугубляет процесс упорядоченного расположения лабильного кислорода. Чем больше размеры этих кристаллитов, тем больше вероятность наличия дефектов в них.

Уровень допирования p , характеризующий количество дырок, приходящихся на атом меди в плоскости CuO_2 исследованных образцов, рассчитывался по известной эмпирической формуле [78]:

$$p = 0.16 - [(1 - T_c / T_{c, \text{макс}}) / 82.6]^{1/2} \quad (4.1)$$

где за значение $T_{c, \text{макс}}$ для соединений на основе YBCO, обычно, принимается 92 К [93].

В [91] было показано, что для YBCO значение уровня допирования можно оценить по формуле:

$$p = 0.1251 + 4.71601 \cdot \text{TKC} \quad (4.2)$$

Задача получения многофазных образцов, которым характерно несколько фаз, с некоторым преимущественно оптимальным уровнем допирования, оказывается намного проще. Как было отмечено выше, у таких образцов интервал температур перехода в сверхпроводящее состояние оказывается достаточно широким, чтобы обеспечить измерения температурных зависимостей электросопротивления и теплового расширения в условиях, близких к квазистатическому процессу. Ниже приводятся результаты таких исследований на полученных нами образцах.

На рисунке 4.1 показаны температурные зависимости электросопротивления (ρ) и температурные зависимости сопротивления, отнесенного к величине при 105К (ρ/ρ_{105}) образцов из первой партии (YBCO-1), полученных после спекания при 930, 932 и 936° С [94]. Температура 105 К соответствует значению, где зависимость $\rho=f(T)$ отклоняется от линейной, перед началом перехода. Температуры конца перехода ($T_{c, \text{off}}$) у керамик, практически, совпадают и составляют ~85К.

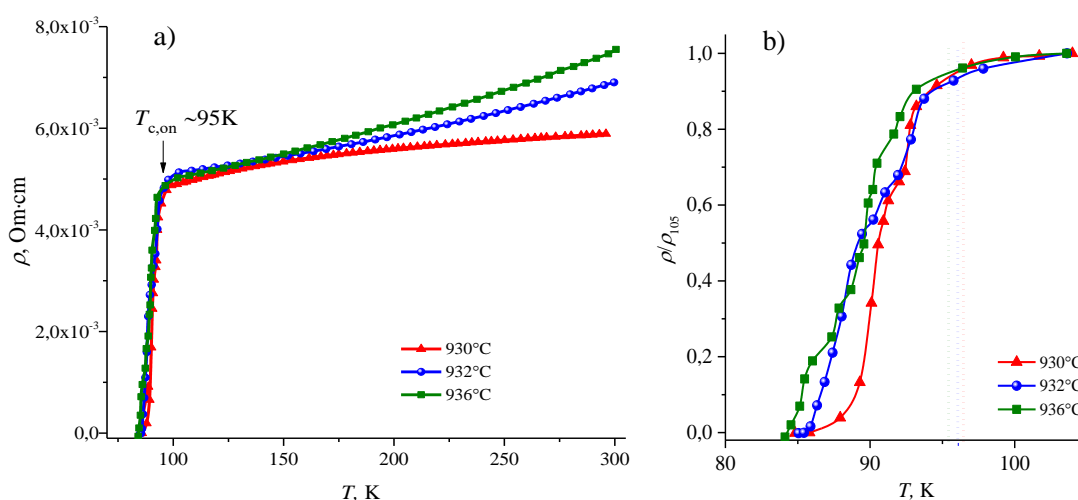


Рис. 4.1. Температурные зависимости величин ρ – а) и (ρ/ρ_{105}) – б) образцов из партии YBCO-1, полученных при температурах спекания 930, 932 и 936 °С

Все зависимости $\rho=f(T)$ для этих образцов демонстрируют металлический характер проводимости. Температуры спекания и обработки были достаточны для получения многофазных керамик с высоким содержанием кислорода. Рост температуры спекания от 930°C до 936°C приводит к повышению (на ~15%) плотности образца от $5.2 \cdot 10^{-3}$ г/см³ до величины ~5.8 г/см³, близкой к теоретической плотности – 6.3 г/см³. Значения ρ вблизи T_c примерно равны (рис. 4.1а), а ρ_{300} различаются. С ростом температуры спекания температурный коэффициент сопротивления (металличность) незначительно возрастает, что может быть связано с повышением плотности. Средние значения температурного коэффициента сопротивления (ТКС), в интервале температур от 300 К до 110 К, составляют: $7.1 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹ для образца при 930°C; $2 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹ – при 932°C; $2.8 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹ – при 936°C.

На рисунке 4.2 приведены значения относительных производных $(d\rho/dT)/(d\rho/dT)_{\max}$ в области перехода в сверхпроводящее состояние. Ширина перехода (ΔT_c), определенная как разность температур конца и начала перехода, для всех образцов примерно одна и та же – примерно 11 К. Характер температурной зависимости $(d\rho/dT)/(d\rho/dT)_{\max}$ указывает на многофазность образцов по содержанию кислорода.

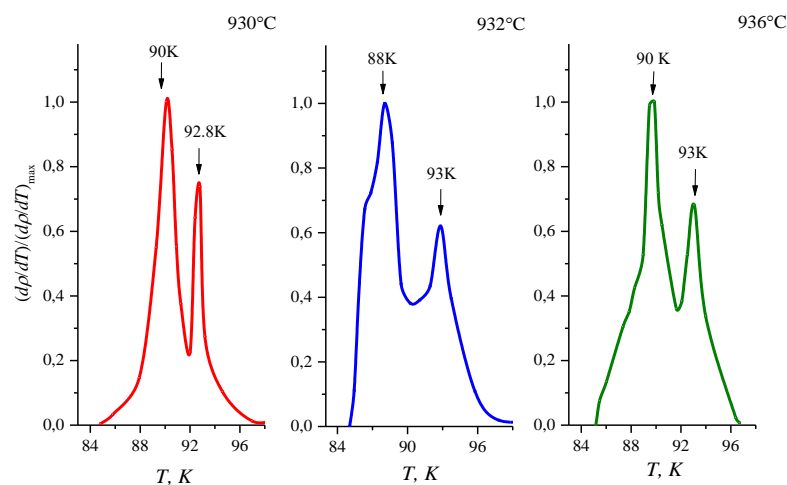


Рис. 4.2. Температурные зависимости относительных производных $(d\rho/dT)/(d\rho/dT)_{\max}$ для каждого из образцов YBCO-1

Для всех трех образцов наблюдается преимущественно две сверхпроводящие фазы. Дополнительные пики и ширина основных пиков свидетельствуют о наличии фаз с различной стехиометрией, неизбежно возникающих при синтезе микрокристаллических образцов YBCO. Согласно результатам анализа структуры, все образцы содержат, преимущественно, фазы со стехиометрией по кислороду примерно 6.9 и ~6.77, что согласуется со значением, определенным по результатам электрических исследований (~ 6.8). Это значение получено по данным зависимости из работы [78] для $T_{c, \text{кон}}$, по которому оценивается уровень допирования по уравнению 4.1.

В таблице 4.1 приведены значения $T_{c, \text{on}}$ и $T_{c, \text{off}}$, уровня допирования p , сопротивления ρ_{300} , а также ТКС для образцов из партии YBCO-1. Как видно, повышение температуры спекания приводит к росту ρ_{300} и увеличению ТКС.

Таблица 4.1

Значения $T_{c, \text{on}}$, $T_{c, \text{off}}$, ΔT_c , p , ρ_{300} и ТКС для образцов из партии YBCO-1.

	YBCO-1		
	930 °C	932 °C	936 °C
$T_{c, \text{on}}$ (K)	95.8	95.8	95.7
$T_{c, \text{off}}$ (K)	84.8	85	84,8
ΔT_c (K)	11	10.8	10.9
ρ_{300}	0.0052	0.007	0.0075
p [78]	0.127	0.128	0.127
p [91]	0.128	0.134	0.138
ТКС, K ⁻¹	0.00071	0.002	0.0028

Электросопротивление микрокристаллических образцов YBCO-2

Однородность объемных микрокристаллических образцов определялась исследованием электросопротивления на 2-х фрагментах, вырезанных из разных частей одного образца. На рисунке 4.3 приведены результаты исследования температурной зависимости электросопротивления двух образцов из одной микрокристаллической керамики, полученной при 909°C в

течение 10 часов. Как видно, температурные зависимости электросопротивления двух образцов хорошо согласуются. Наблюдаемый для образцов металлический ход зависимости $\rho(T)$ от 300 до 100К характерен оптимально насыщенному образцу YBCO. Значения электросопротивления при $T=300\text{K}$ (ρ_{300}) составляют: $5.12 \cdot 10^{-3}$ Ом·см для образца YBCO-2a и $5.2 \cdot 10^{-3}$ Ом·см для YBCO-2b. Средние значения ТКС этих образцов близки и составляют $\sim 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

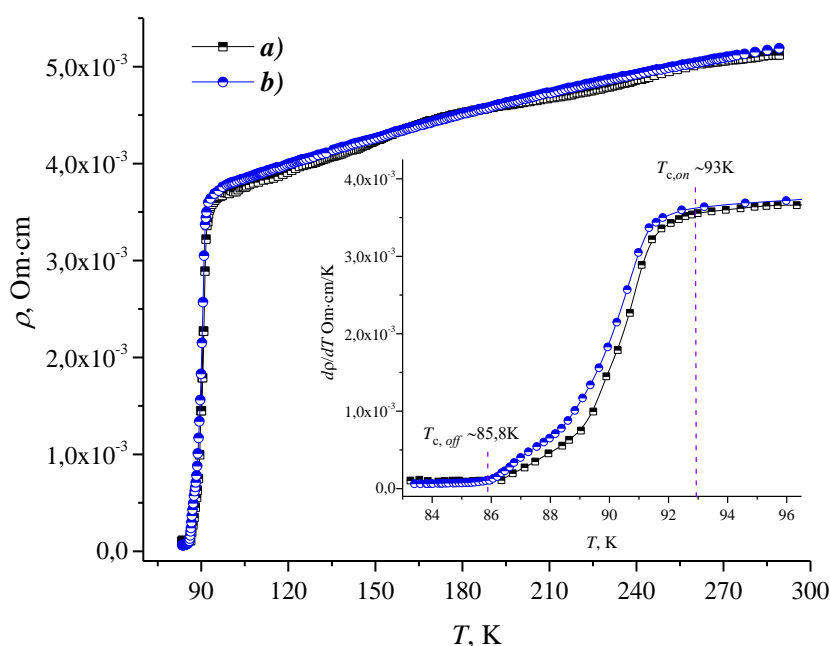


Рис. 4.3. Температурные зависимости удельного электросопротивления 2-х фрагментов образца из партии YBCO-2

На зависимостях $\rho(T)$ в области перехода (рис.4.3. вставка) значения практически совпадают, с незначительным отклонением. Это свидетельствует о некоторой неоднородности распределения преимущественных сверхпроводящих фаз, со стехиометрией по кислороду в пределах $\sim 6.82 - \sim 6.84$ в объеме исходного образца.

Последующие исследования структуры и свойств проводились на образце YBCO-2b (YBCO-2). На рисунке 4.4 представлена зависимость $\rho(T)$ этого образца с указанием температур перехода в сверхпроводящее состояние (T_c). Как видно, проявились преимущественно две фазы по содержанию кислорода. Температура наступления псевдощелевого состояния T^* порядка \sim

160К, начало перехода ($T_{c,on}$) в сверхпроводящее состояние составляет ~ 93 К, что соответствует значению T_c для оптимально допированной фазы, а ширина перехода (ΔT_c) – примерно 7К.

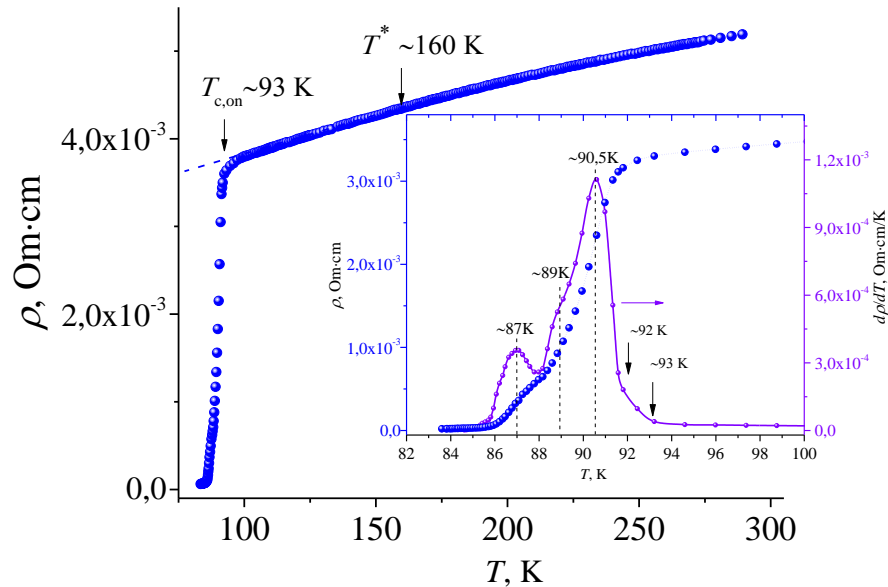


Рис. 4.4. Температурная зависимость электросопротивления образца из партии YBCO-2. На вставке – ρ и $d\rho/dT$ от T в области перехода в сверхпроводящее состояние

В области сверхпроводящего перехода (вставка на рис. 4.4) на зависимости $d\rho/dT - T$, помимо двух разрешенных пиков (при 90.5 и 87 К), при температуре 89К наблюдается «плечо». При этом интервал перехода ΔT_c и большая ширина отдельных пиков указывает на многофазность образцов по содержанию кислорода. В связи с чем, следует ожидать «размытие» аномалий на температурных зависимостях теплового расширения и теплоемкости.

Теплоемкость микрокристаллического образца YBCO-2

Результаты экспериментальных исследований теплоемкости (значения, отнесенные к температуре – C_p/T) образца YBCO-2 в диапазоне температур 20 –160 К представлены на рисунке 4.5. На вставке приведен увеличенный фрагмент зависимости C_p/T от T в окрестности T_c . Видно, что с понижением температуры от 160 до 20 К значения C_p/T монотонно уменьшаются от 0.004 до 0.001 Дж/г·К⁻¹. Ниже T_c превышение электронной составляющей C_p над

фононной определяется плотностью состояний вблизи поверхности Ферми. В области сверхпроводящего перехода (начиная с $\sim 92\text{K}$) в интервале $\sim 6\text{ K}$ наблюдается отклонение от регулярности (вставка рис. 4.5), что согласуется с данными по электросопротивлению (рис. 4.4). Значения C_p/T выше T_c сохраняют регулярность, заданная при низких температурах с выходом на насыщение, что характерно для удельной теплоемкости ВТСП [95].

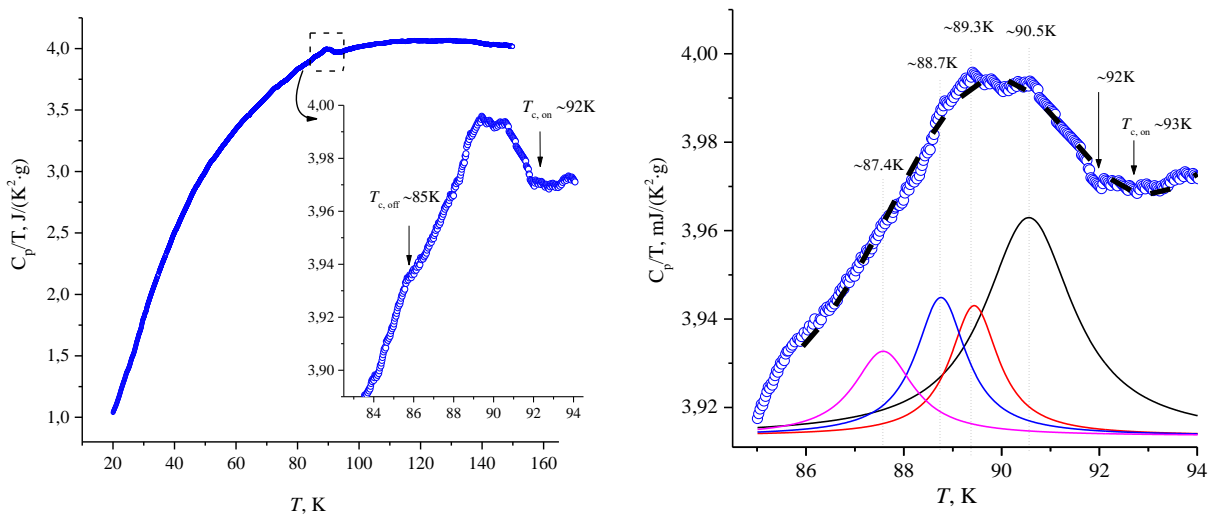


Рис. 4.5. Теплоемкость образца YBCO-2 в широком интервале и вблизи T_c , а также результаты преобразования для уточнения положения пиков. Значение температур указаны на графике

Для уточнения температур T_c для разных фаз образца YBCO-2, в интервале наблюдаемой аномалии на температурной зависимости C_p/T , было произведено разложение по функции Гаусса (рис. 4.5, справа). Наиболее интенсивные пики наблюдаются при температурах ~ 90.5 , 89.3 , 88.7 и 87.4 K , которые, в основном, совпадают с пиками на зависимости $d\rho/dT-T$ для этого же образца. Особенно соответствуют основные максимумы при $T_c \approx 90.5\text{ K}$ на производной зависимости $\rho=f(T)$ и на зависимости теплоемкости. При этом температуры начала перехода, где наблюдаются аномалии зависимостей на рисунках 4.4 и 4.5 согласуются.

Электросопротивление микрокристаллического образца YBCO-3

На рисунке 4.6 приведены результаты исследования $\rho(T)$ образца YBCO-3 после спекания при 910°C в течение 12 часов. Ход зависимости $\rho=f(T)$ металлический, значение ρ_{300} составляет $4.55 \cdot 10^{-3}$ Ом·см. В интервале от 300 до 110 К температурный коэффициент сопротивления составляет $1.86 \cdot 10^{-4}$ К $^{-1}$. Начало перехода в сверхпроводящее состояние приходится на ~ 90.5 К, ширина перехода, по сравнению с YBCO-1 и YBCO-2, уменьшилась до ~ 4 К.

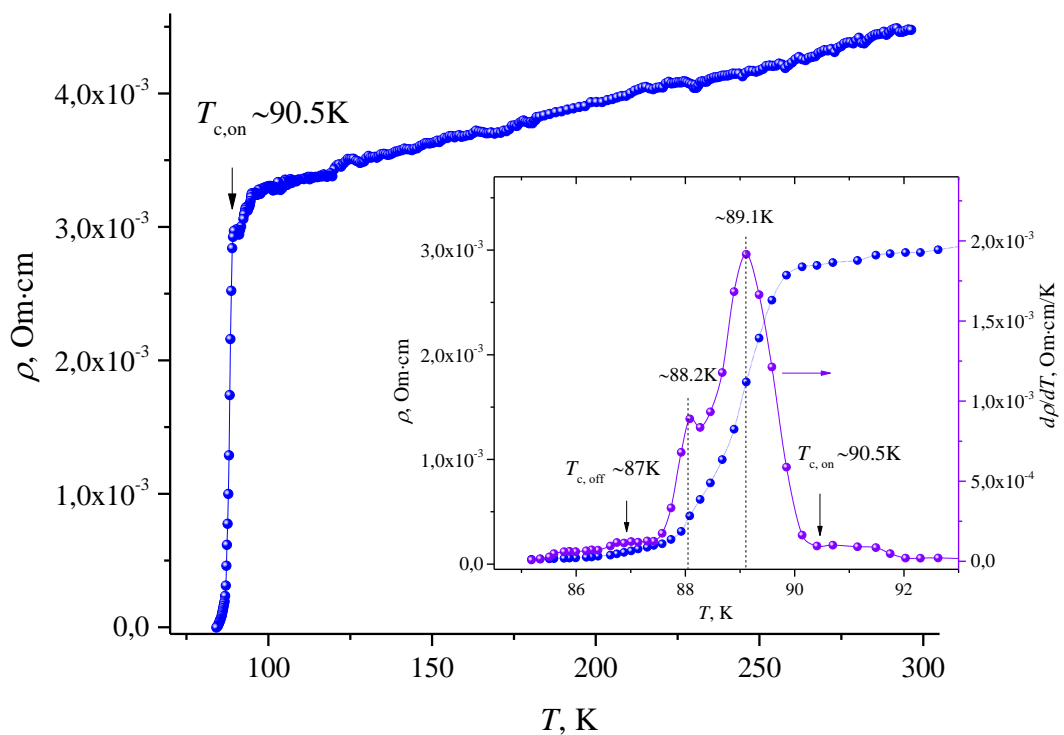


Рис. 4.6. Температурные зависимости удельного электросопротивления и производной $d\rho/dT$ образца YBCO-3. Значение температур указаны на графике

На температурной зависимости $d\rho/dT$ наблюдается основной пик, приходящийся на $T_c \approx 89.1$ К, что соответствует содержанию кислорода ~ 6.8 . Относительно большая ширина пика свидетельствует о наличии в образце сверхпроводящих фаз, близких по содержанию кислорода.

Теплоемкость микрокристаллического образца YBCO-3

Значения теплоемкости образца YBCO-3 в широком диапазоне температур от 20 до 160 К представлены на рисунке 4.7. На вставке показано поведение C_p/T в окрестности T_c , где ниже ~ 90 К наблюдается отклонение от общей закономерности. Интервал наблюдаемой аномалии составляет $\sim 5-6$ К, что несколько превышает ширину перехода в сверхпроводящее состояние (рис. 4.6), оцененную по зависимости $\rho(T)$. Как видно, температура начала отклонения от регулярности приходится на ~ 90.2 К, что немного ниже (на ~ 0.3 К), чем начало перехода на температурной зависимости электросопротивления этого же образца. Аппроксимация аномалии вблизи T_c на зависимости $C_p/T - T$, с помощью функции Гаусса, позволила выделить пики при температурах $\sim 88.7, 88, 86.6, 85.7$ и 85 К.

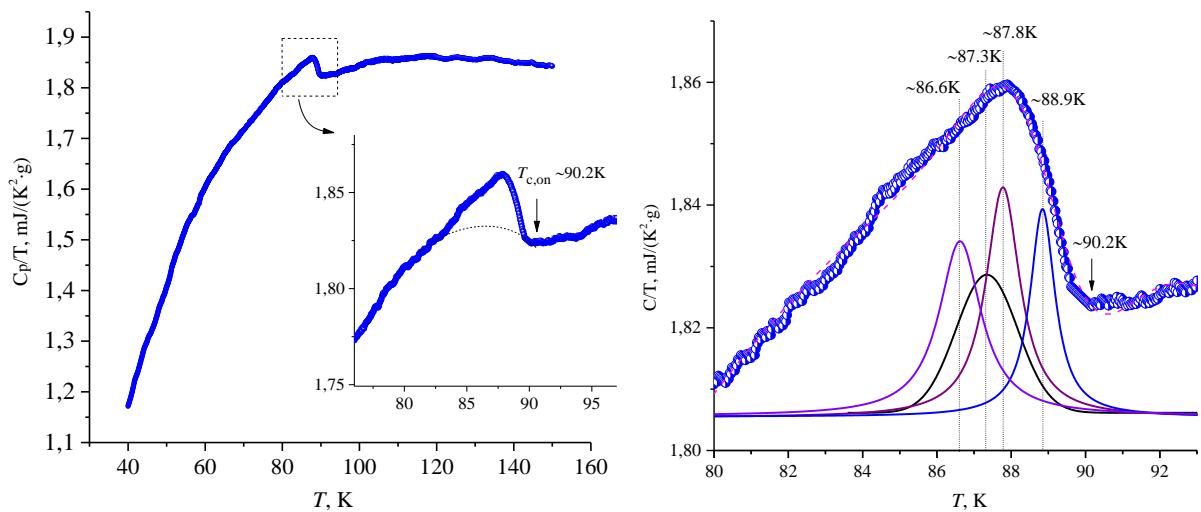


Рис. 4.7. Теплоемкость образца YBCO-3 в интервале от 20 до 160 К и вблизи T_c , а также результаты преобразования для уточнения положения пиков.

Значение температур указаны на графике

Серединное значение $T_c \approx 89.1$ К на температурной зависимости электросопротивления совпадает со значением температуры аномального роста теплоемкости C_p/T (при понижении температуры). Основные пики на зависимостях $d\rho/dT - T$ и $C_p/T - T$ приходятся на одни и те же значения. Значения температуры начала перехода $T_{c,on} \approx 90.2$ и 90.5 К на рисунках 4.6 и 4.7 согласуются.

Электросопротивление микрокристаллического образца YBCO-4

Результаты исследования электросопротивления образца YBCO-4, полученного после спекания при 914°C , представлены на рисунке 4.8. Ход кривой $\rho(T)$ в интервале от 300 до 100К металлический, значение ρ_{300} составляет $4.6 \cdot 10^{-3}$ Ом·см, что близко к значению ρ_{300} образца YBCO-3. При это средний ТКС для образца YBCO-4 превышает значения образцов из предыдущих партий (YBCO-1, YBCO-2 и YBCO-3) и составляет $2.8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Температура начала перехода приходится на $\sim 83 \text{ K}$, с шириной перехода $\Delta T_c \approx 3 \text{ K}$, что меньше, чем у предыдущих образцов. Возможно, что такое резкое снижение температуры и ширины СП перехода, является результатом того, что спекание и насыщение кислородом образца производилось в тигле с корундовым песком. На температурной зависимости $d\rho/dT$ основной максимум приходится на 81.7 K , что соответствует значению $7-\delta$, равному примерно 6.78 . Помимо основного пика проявляется также небольшое «плечо» при температуре $\sim 80.5 \text{ K}$ ($7-\delta = \sim 6.77$).

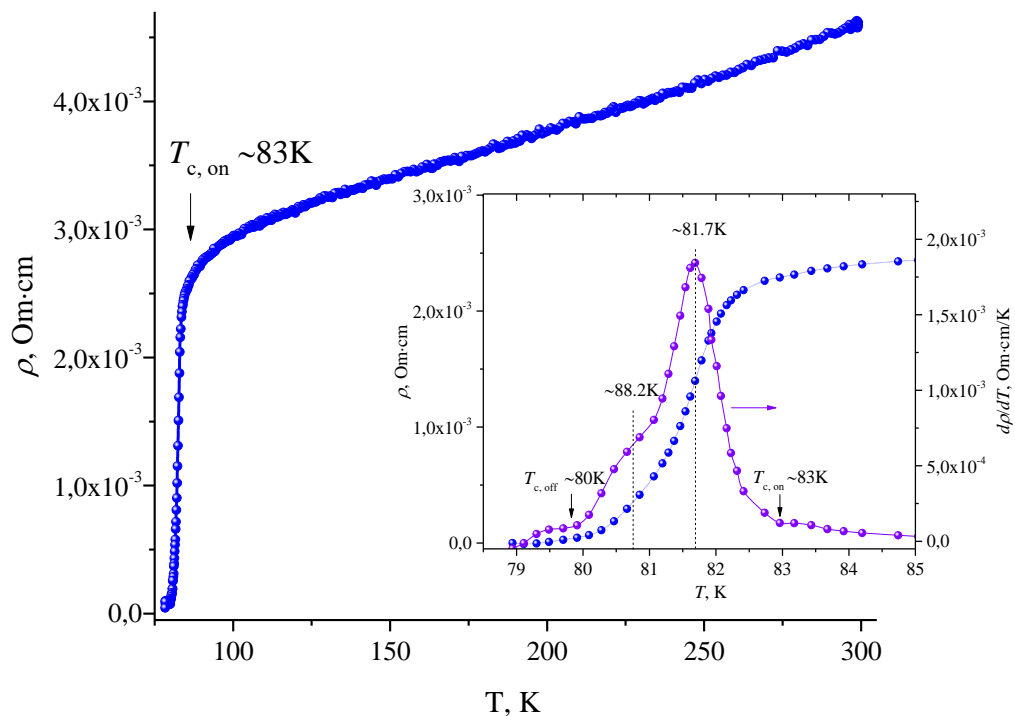


Рис. 4.8. Температурные зависимости удельного электросопротивления образца из партии YBCO-4 и его производной $d\rho/dT$

4.1.2. Температурные зависимости электросопротивления монодоменных образцов

Электросопротивление монодоменных образцов YBCO-M

Как было описано выше (п.3.), монодоменный образец YBCO-M имел низкое содержание кислорода (~ 6.2) и небольшие области с деградацией структуры (рис. 3.5). Для насыщения кислородом и исследования электрических свойств, были отобраны два бездефектных участка исходного образца. Кислородное насыщение проводилось при температуре 450°C в течение 10 часов в порошках из партии YBCO-1, полученных путем измельчения керамик после спекания при температурах 920 и 932°C , с содержанием кислорода ~ 6.85 и ~ 6.9 , соответственно. На рисунке 4.9 приведены результаты исследования зависимости $\rho(T)$ монодоменного образца до (YBCO-Ma) и после насыщения его кислородом (~ 6.85 – YBCO-Mb и ~ 6.9 – YBCO-Mc). Как видно, до насыщения кислородом (рис.4.9a) зависимость $\rho=f(T)$ имеет полупроводниковый характер со значением сопротивления при комнатной температуре $\rho_{300\text{K}} = 0.4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Начало перехода в сверхпроводящее состояние наблюдается при $\sim 93\text{K}$, что указывает на содержание в образце незначительной доли фазы YBCO с высоким уровнем допирования – кислородная стехиометрия не менее ~ 6.8 . Температура конца сверхпроводящего перехода, установленная экстраполяцией к 0K , равна $\sim 65 \text{ K}$. После насыщения этих образцов в микропорошках, характер температурной зависимости сменился на металлический. Значение ρ_{300} для образца YBCO-Mb составляет $0.75 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, а для образца YBCO-Mc значительно меньше $\rho_{300} \approx 1.86 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}\cdot\text{см}$. При этом, значение ТКС образцов изменилось до $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для YBCO-Mb и до $3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для YBCO-Mc. Переход в сверхпроводящее состояние достаточно резкий, температуры начала перехода для образцов YBCO-Mb и YBCO-Mc составляют 85.6K и 88K соответственно. Ширина перехода в сверхпроводящее состояние для образца YBCO-Mb порядка $\sim 0.4 \text{ K}$, а для образца YBCO-Mc – примерно 2 K .

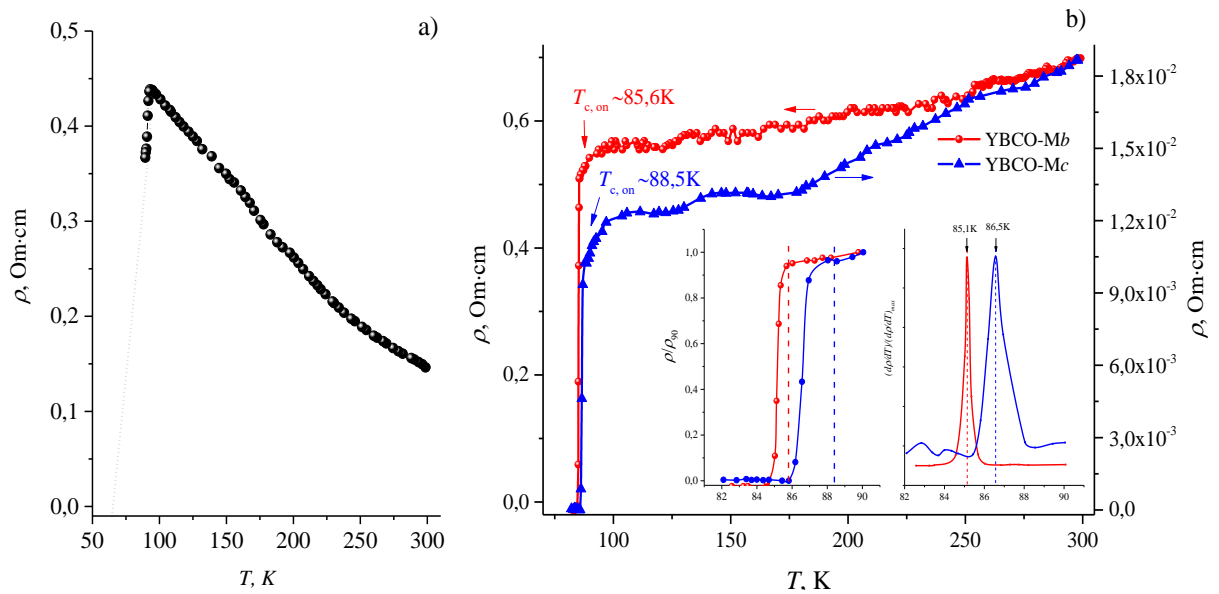


Рис. 4.9. Результаты исследования температурной зависимости удельного электросопротивления монодоменного образца YBCO-Ma до насыщения – а) и после различного насыщения кислородом: 6.85 для YBCO-Mb и 6.9 для YBCO-Mc – б)

Температурные зависимости приведенных производных сопротивления по температуре $(d\rho/dT)/(d\rho/dT)_{\max}$ для этих образцов, вместе с зависимостями ρ/ρ_{300} , представлены на вставке рисунка 4.9. Значения кислородного индекса после насыщения, которые оценивались по формуле 4.1, для образцов YBCO-Mb и YBCO-Mc составляют примерно ~ 6.8 и ~ 6.82 , соответственно. Предварительные исследования структуры обоих монодоменных образцов показали, что в образце YBCO-Mb, практически, все кристаллиты обладают двойникованной структурой. В образце YBCO-Mc удалось найти и выделить кристаллик без двойников, поэтому дальнейшие исследования структуры проводились на этом образце. На рисунке 4.10 приведены температурные зависимости ρ и $d\rho/dT$ для YBCO-Mc в области сверхпроводящего перехода с началом $T_{c, \text{on}}$ при температуре $\sim 88\text{K}$. Основной пик на $d\rho/dT - T$ приходится на температуру $\sim 86.5\text{K}$, что соответствует кислородной стехиометрии $7-\delta \sim 6.82$. Ширина перехода в $\sim 2.5\text{K}$ свидетельствует о наличии в образце фаз с различной стехиометрией по кислороду.

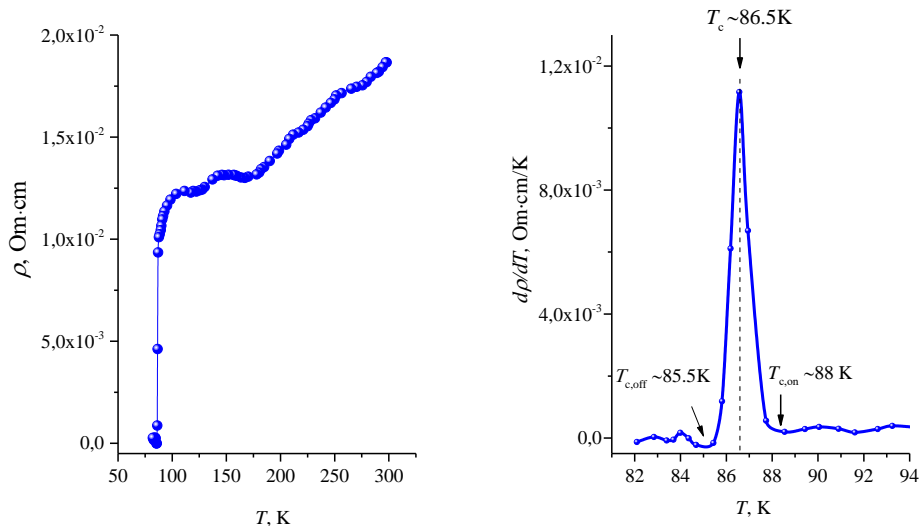


Рис. 4.10. Результаты исследования электросопротивления монодоменного образца YBCO- Mc в области сверхпроводящего перехода

Температура, при которой абсолютное значение электросопротивление достигает физического нуля, составляет ~ 85.5 K. Небольшие размеры образца были необходимы для обеспечения низкой инерционности к изменению температуры. Это позволило исключить влияние возникающих градиентов температура в объеме образца, на проявляющие особенности на температурных зависимостях электросопротивления и теплового расширения.

4.2. Результаты исследования температурных зависимостей параметров решетки.

4.2.1. Структура и температурные зависимости параметров решетки микрокристаллических образцов

Микрокристаллический образец YBCO-1

Рентгенограммы микропорошков, полученных после синтеза и спекания при различных температурах, представленные на рисунке 4.11, указывают на то, что кристаллиты YBCO-1 обладают орторомбической сверхпроводящей фазой с высоким содержанием кислорода (индекс при кислороде не ниже 6.86). На рентгенограмме спрессованного микропорошка после синтеза при 900°C , наряду с основными пиками, характерными фазе YBCO с кислородным

индексом ~ 6.99 (содержание до $\sim 63\%$), наблюдаются пики несверхпроводящих фаз: Y_2BaCuO_5 (до $\sim 21\%$, обозначена *) при значениях 2θ – 29.8, 30.5 и 31.6 с соответствующими плоскостями 311, 112 и 020 и CuO (до $\sim 16\%$, – ●) при значениях 2θ – 35.5 и 48.8. В образце, спеченном при $910^\circ C$ наблюдается резкое повышение содержания сверхпроводящей фазы $YBCO$, достигающее $\sim 92\%$. При дальнейшем повышении температуры термообработки образцов до $932^\circ C$, доля сверхпроводящей фазы заметно не изменяется [96].

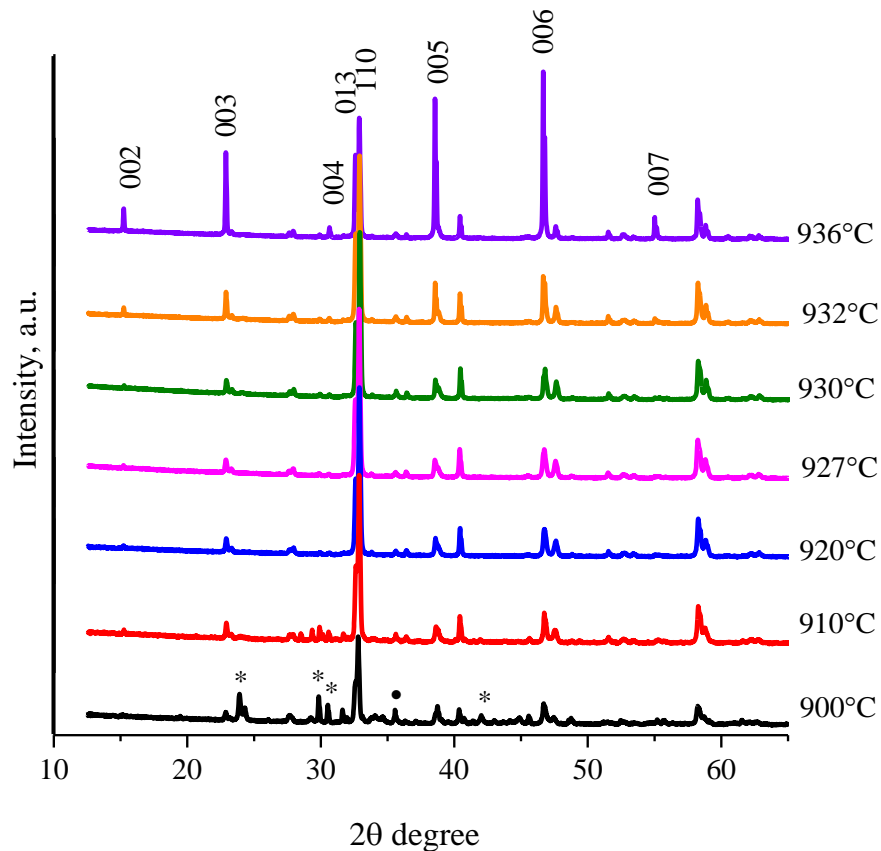


Рис. 4.11. Дифрактограммы образцов $YBCO-1$, полученных после спекания при различных температурах

После спекания уже при $936^\circ C$ содержание сверхпроводящей фазы растет до $\sim 95\%$ и появляются признаки преимущественной ориентации кристаллитов вдоль оси c с ярко выраженными пиками на дифрактограмме от плоскостей 002, 003, 005, 006 и 007 (рис. 4.12).

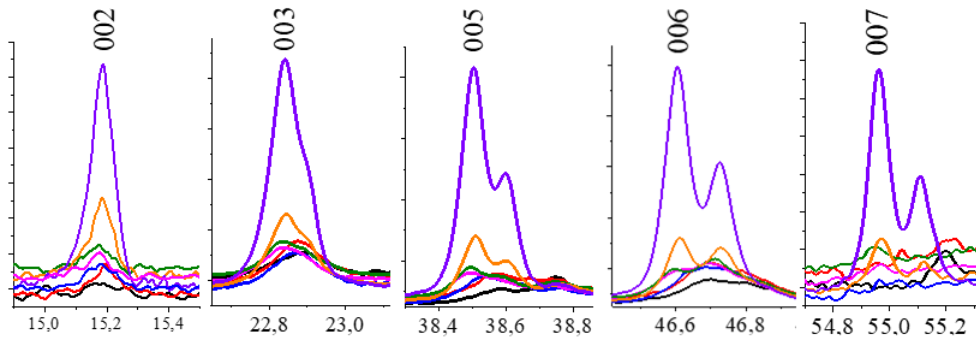


Рис. 4.12. Фрагменты дифрактограмм образцов YBCO-1, свидетельствующие о преимущественной ориентации вдоль оси c

В таблице 4.2 приведены результаты исследования фазового состава образцов YBCO, погрешность оценки которого не превышает – 5%. В скобках указано содержание кислорода. Все образцы после спекания достаточно насыщены кислородом, его содержание меняется в пределах ~6.83–6.89.

Таблица 4.2

Фазовый состав образцов YBCO-1, полученных методом ОКТ

Т, °С	Содержание фаз, %			Плотность, г/см ³
	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	Y ₂ BaCuO ₅	CuO	
900	63 (6.85)	21	16	2.6
910	92 (6.89)	2	6	2.82
920	93 (6.88)	2	5	3.565
927	91 (6.83)	3	6	4.5
930	92 (6.88)	2	6	4.968
932	93 (6.87)	2	5	5.05
936	95.6 (6.89)	0	4.4	5.8

С возрастанием температуры спекания, как видно на рисунке 4.13, повышается не только количество сверхпроводящей фазы, но и плотность керамик (γ) от 2.6 г/см³ до ~ 5.8 г/см³. Как уже отмечалось, по результатам исследования структуры можно определить среднее содержание кислорода в образцах. Некоторая часть атомов кислорода находится в слабосвязанном активном состоянии (преимущественно по границам между гранулами). При

внешних воздействиях и температурных обработках, именно, этот кислород может легко удаляться. В связи с чем, необходимо достоверно оценить количество межгранульного кислорода, т.е. оценить долю активного кислорода в образцах.

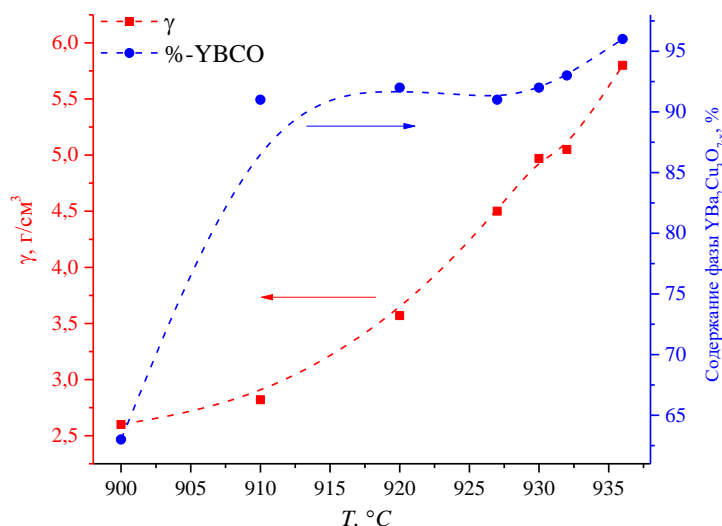


Рис. 4.13. Зависимости плотности γ и содержание основной фазы YBCO после от температуры спекания для образцов из партии YBCO-1

Содержание кислорода в объеме зерен оценивался по параметру ячейки c по эмпирической формуле [80]:

$$(7 - \delta) = 75.250 - 5.856 \cdot c,$$

или по изменениям в соотношении интенсивности пиков (200) и (020). Содержание кислорода между гранулами можно определялось [97] по отношению пиков (012) и (102), используя известную формулу:

$$(7 - \delta)_r = \frac{126.963(I_{012}/I_{102})^{1/2} + 227.053}{27.131 \left(\frac{I_{012}}{I_{102}}\right)^{1/2} + 27.333}$$

Подробная информация о количестве кислорода, полученная различными способами, и значения параметра c решетки приведены в таблице 4.3. Как видно, для образцов наблюдается небольшое расхождение между

данными по содержанию кислорода в кристаллитах и между гранулами. Видимо, это связано с тем, что длительный процесс спекания при высоких температурах (на два часа больше) приводит не только к уменьшению пористости и рекристаллизации (укрупнению) зерен, но и обеспечивает достаточно высокую диффузию атомов кислорода.

Таблица 4.3

Значения параметра c и содержание кислорода в образцах, определенные различными способами

T, °C	Параметр c	7- δ в объеме зерен [80]	7- δ между гранулами [97]
900	11.666	6.93	6.41
910	11.661	6.96	6.5
920	11.673	6.88	6.55
927	11.682	6.83	6.55
930	11.675	6.88	6.54
932	11.676	6.87	6.55
936	11.673	6.89	6.54

На рисунке 4.14 для наглядности зависимости содержания кислорода в объеме зерен (a) и между гранулами порошков (b). Как видно, концентрация кислорода в межгранульных средах, как и следовало ожидать, оказалась ниже, в среднем на ~5%, чем в объеме.

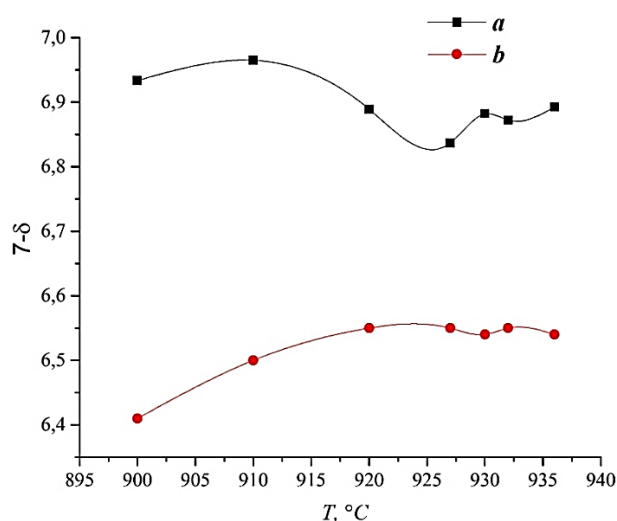


Рис. 4.14. Содержание кислорода в образцах YBCO-1 после спекания при соответствующих температурах

Морфология поверхности образцов из партии YBCO-1, полученных при различных режимах термообработки, представлена на рисунке 4.15. В порошке, синтезированном при 900С, наряду с зернами размером порядка микрон, присутствуют большие монокристаллические зерна ~20 мкм с неправильной формой, но с характерной огранкой после измельчения. В результате спекания этого порошка от 910 до 936 °С зерна рекристаллизуются.

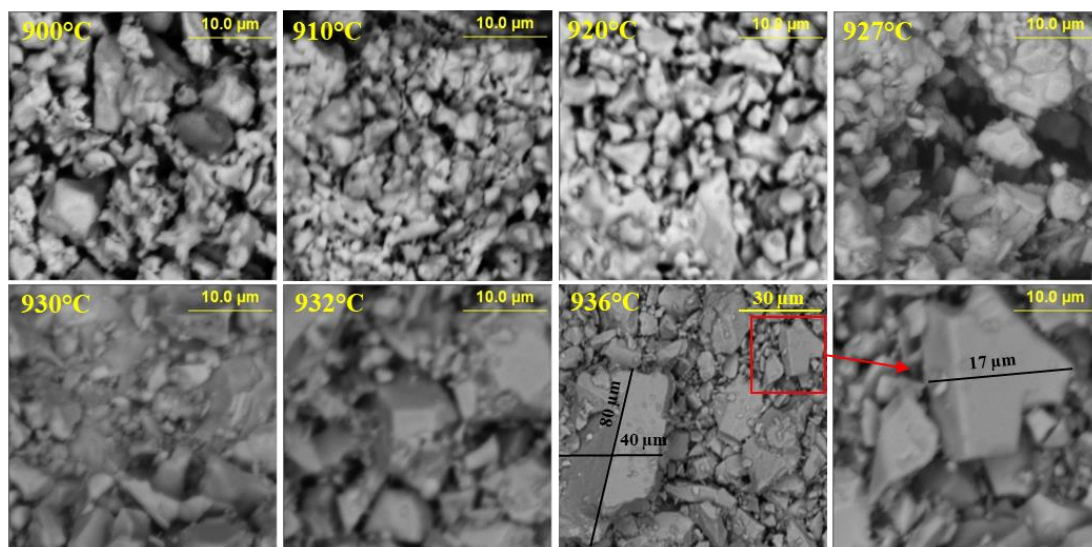


Рис. 4.15. Морфология образцов YBCO-1 после спекания при различных температурах

По мере роста температуры обработки образуются агломераты с размерами зерен более 40 микрон. Как видно, в керамике, спеченной при температуре 936 °С, присутствуют достаточно большие зерна длиной до ~100 мкм, а в поперечном направлении до ~50 мкм.

Микрокристаллический образец YBCO-2

На рисунке 4.16 приведена дифрактограмма, полученная для образца YBCO-2 с шириной перехода $\Delta T_c \approx 7\text{K}$, а также результаты структурного анализа с использованием модели кристаллической структуры из базы данных ICSD (PDF-2) №98-003-9359 для пространственной группы Pmmm: Y ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$), Ba ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 0.1851), Cu1 (0 0 0.3557), Cu2 (0 0 0), O1 (0 $\frac{1}{2}$ 0), O2 (0 $\frac{1}{2}$ 0.3778), O3 ($\frac{1}{2}$ 0 0.3776), O4 (0 0 0.1600 [98]). Результат анализа показал следующие

коэффициенты расхождения: взвешенный профиль $\omega R_p = 5,07\%$; профиль $R_p = 3,7433\%$; “goodness of the fit” $\chi^2 = 1,39$; коэффициент Брэгга $R_B = 3,64\%$. Уточнением методом Ривельда получены следующие значения параметров кристаллической ячейки: $a = 3.82361 \text{ \AA}$; $b = 3.88624 \text{ \AA}$; $c = 11.68546 \text{ \AA}$; $V = 173.6397 \text{ \AA}^3$. Кристаллографическая плотность элементарной ячейки составляет 6.353 г/см^3 .

На дифрактограмме присутствуют незначительные пики, соответствующие фазам Y_2BaCuO_5 (Y-211) и $BaCuO_2$, содержание которых не превышает $\sim 3\%$. Для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ индекс по кислороду, определенный по эмпирическому соотношению: $y = 7 - \delta = 75.25 - 5.856 \cdot c$, по данным значения параметра решетки c , составляет ~ 6.9 . Этот индекс близок к значению содержания кислорода (~ 6.83), установленного по значению T_c для этого образца, согласно температурной зависимости электросопротивления от температуры. Такое высокое значение y является показателем оптимального содержания кислорода в структуре YBCO с, практически, полностью занятыми позициями O(1) в цепочках CuO вдоль оси b .

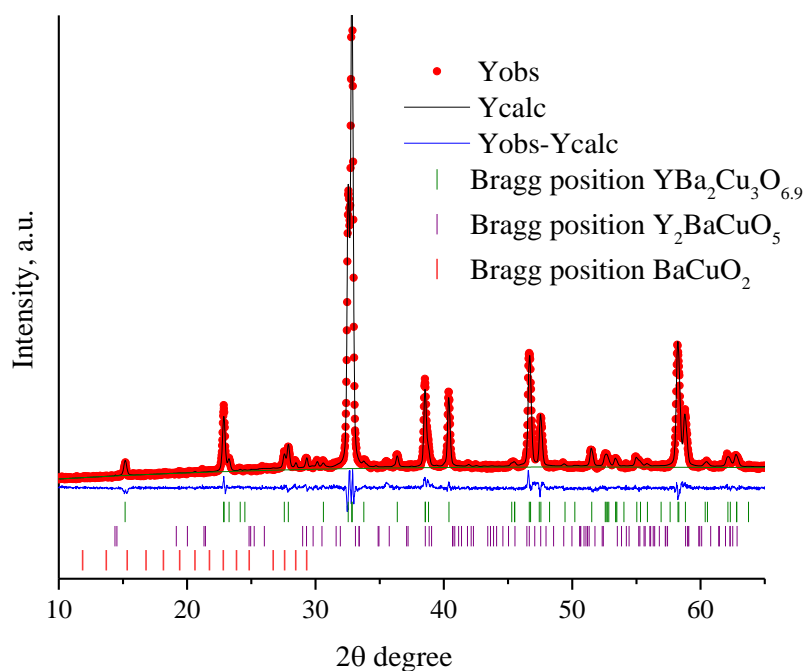


Рис. 4.16. Экспериментальная (красная), расчетная (черная) и дифференциальная (синяя) дифракционные картины для образца YBCO-2 при комнатной температуре

Результаты исследования структуры (дифрактограммы), полученные для этого образца при низких температурах – от 300 до 82 К приведены на рисунке 4.17. С изменением температуры наблюдаются только пики, соответствующие ромбической структуре ($Pnmm$) от плоскостей 002, 003, 102, 013, 110, 113, 200, 123, 220, 033, 226.

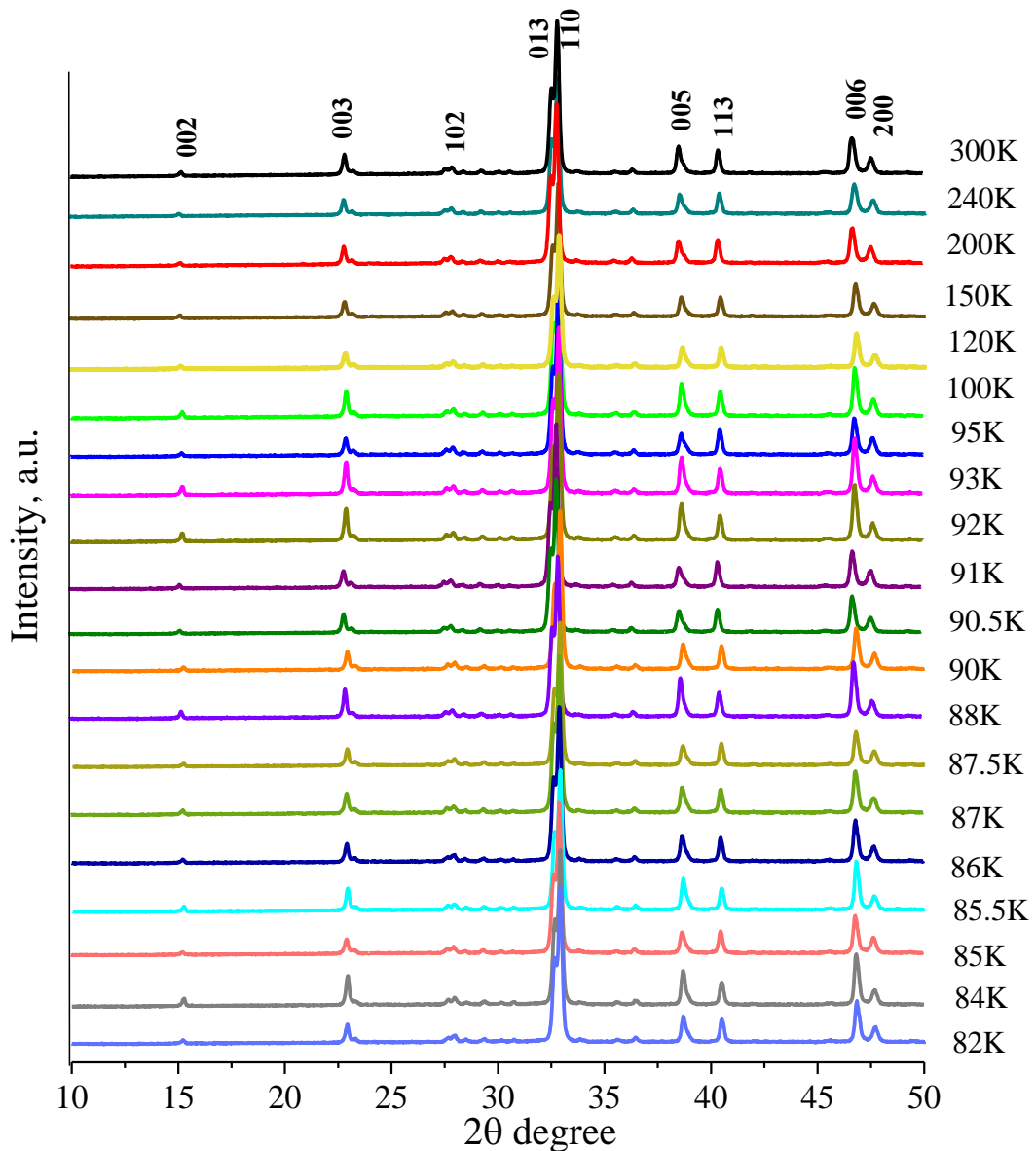


Рис. 4.17. Рентгенограммы образца YBCO-2, исследованного от комнатной температуры до 82 К

На основании данных об уширении дифракционных пиков оценены размер области когерентного рассеивания (размер кристаллитов) и значения микродеформаций, значения которых для всех температур существенно не меняются. В частности, при температурах 300К, 90К и 84К размер

кристаллитов (в нм) и величина микродеформаций (в %) составляет ~ 80.0 нм ($\sim 0.15\%$), ~ 131.8 нм ($\sim 0.22\%$) и ~ 95.6 нм ($\sim 0.11\%$) соответственно.

На рисунке 4.18 приведены фрагменты пиков, отражающих рассеяние от соответствующих плоскостей: $38,7^\circ$ (005) и $46,8^\circ$ (006), (020), обеспечивающие наглядность смещения положения максимумов пиков с температурой. Соотношение интенсивностей отражений от плоскостей (005), (006) и (020), содержащих преимущественно атомы кислорода, указывают на то, что атомы кислорода в этих плоскостях упорядочены. Однако пики размыты, что указывает на наличие фаз близких, по содержанию кислорода, к основным фазам.

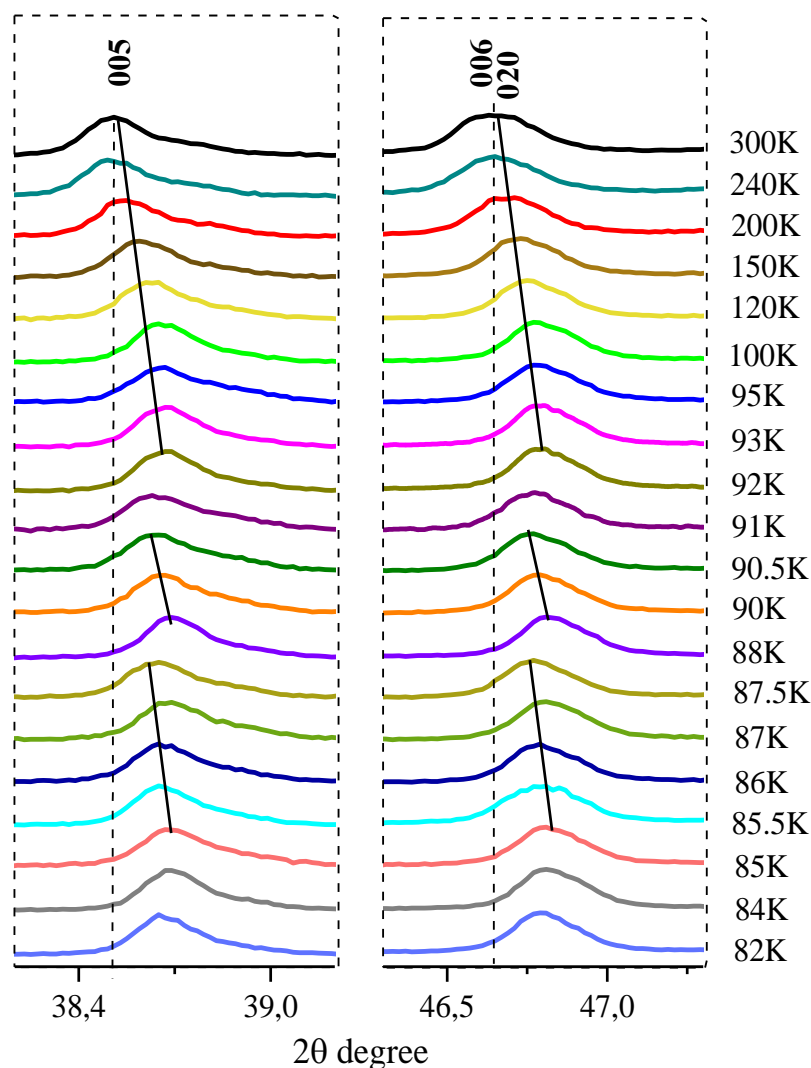


Рис. 4.18. Результаты, указывающие на эффект смещения максимумов пиков 005 и 006 на рентгенограммах образца YBCO-2, в интервале от комнатной температуры до 82 К

При понижении температуры до 92К наблюдается сдвиг пиков в сторону больших углов, указывающий на сжатие решетки. Смещение в обратную сторону происходит при достижении температуры 90.5К. Это указывает на возрастание значений параметров при переходе в сверхпроводящее состояние. Аналогичное смещение наблюдается и при уменьшении температуры до 87.5К, что соответствует наличию нескольких сверхпроводящих фаз в образце.

Для выделения точного положения перекрывающихся пиков (006+020), и их смещения с температурой была использована функция Лоренца. На рисунке 4.19 приведены рентгеновские рефлекссы в области 2θ от 46.6 до 47.6 от плоскостей (006), (020) и (200), для которых был удален $\text{Cu K}\alpha_2$, оставив дифракцию от линии 1,5406-А $\text{K}\alpha_1$, а также угол их смещения при температурах 300, 92, 90 и 84К.

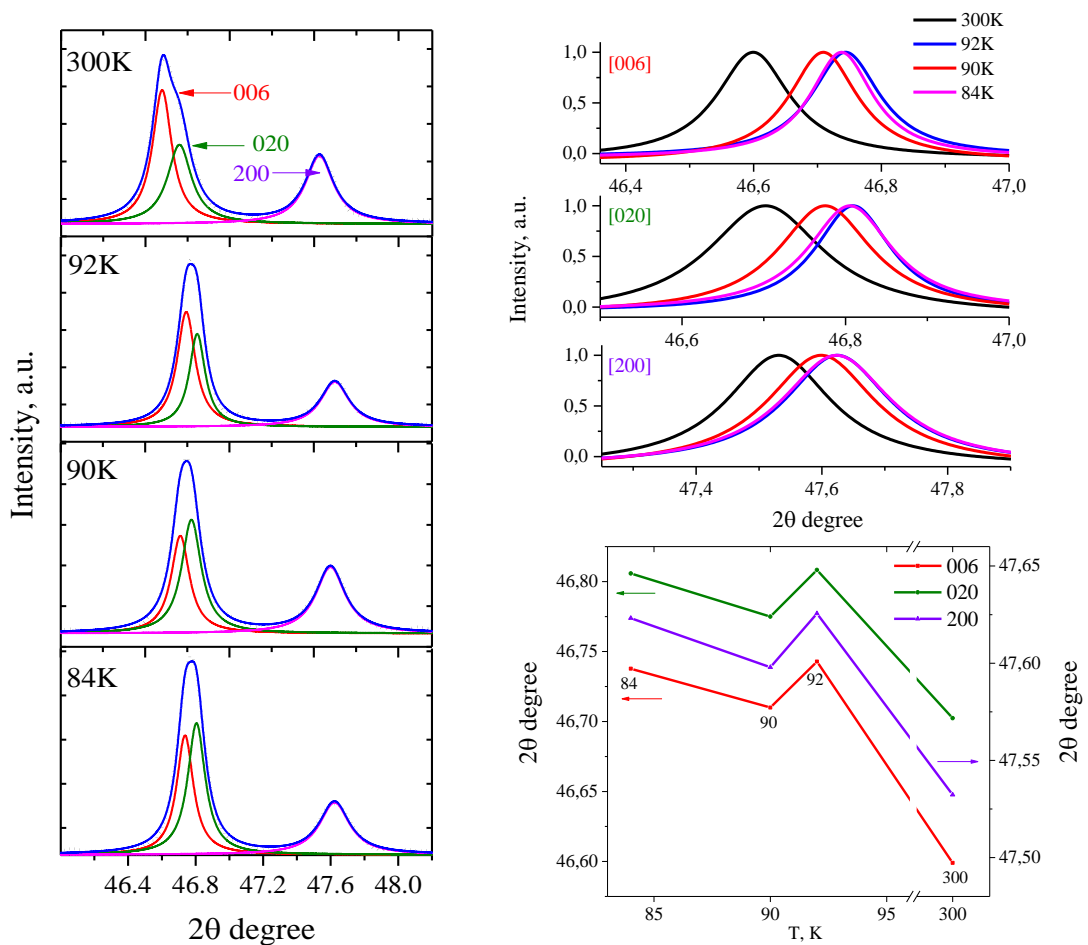


Рис. 4.19. Рентгенограммы выбранной области углов 2θ при температурах 300, 92, 90 и 84К и зависимость угла смещения от температуры

Как видно, для пиков (006) и (020) наблюдается не только изменения соотношения интенсивностей, но и их смещение в зависимости от температуры в области $T_{c, \text{on}} \sim 92\text{K}$. Очевидно, изменение соотношения интенсивностей пиков указывает на изменения параметров решетки (a , b , c) определяемых деформациями гофрированных связей при переходе в сверхпроводящее состояние. Наблюдаемое смещение пиков в сторону меньших углов на рисунках 4.18 и 4.19 в незначительном интервале температур (2K) свидетельствует о стрикции объема решетки.

Интервал температур от ~ 92 до $\sim 85\text{K}$, где проявляются аномалии на зависимости $V(T)$, примерно равен ширине $\Delta T_c = 7\text{K}$, как на зависимостях $d\rho/dT$ (рис. 4.4) и теплоемкости (рис. 4.5) от температуры. Положительная стрикция объема V происходит в областях температур примерно от 92K до 90K и от 88 до 87 K, на эти те же области температурной зависимости электросопротивления, приходится значения $T_c \approx 90.5\text{K}$ и $T_c \approx 87\text{K}$ на интервале температур перехода этого образца в сверхпроводящее состояние (рис. 4.20).

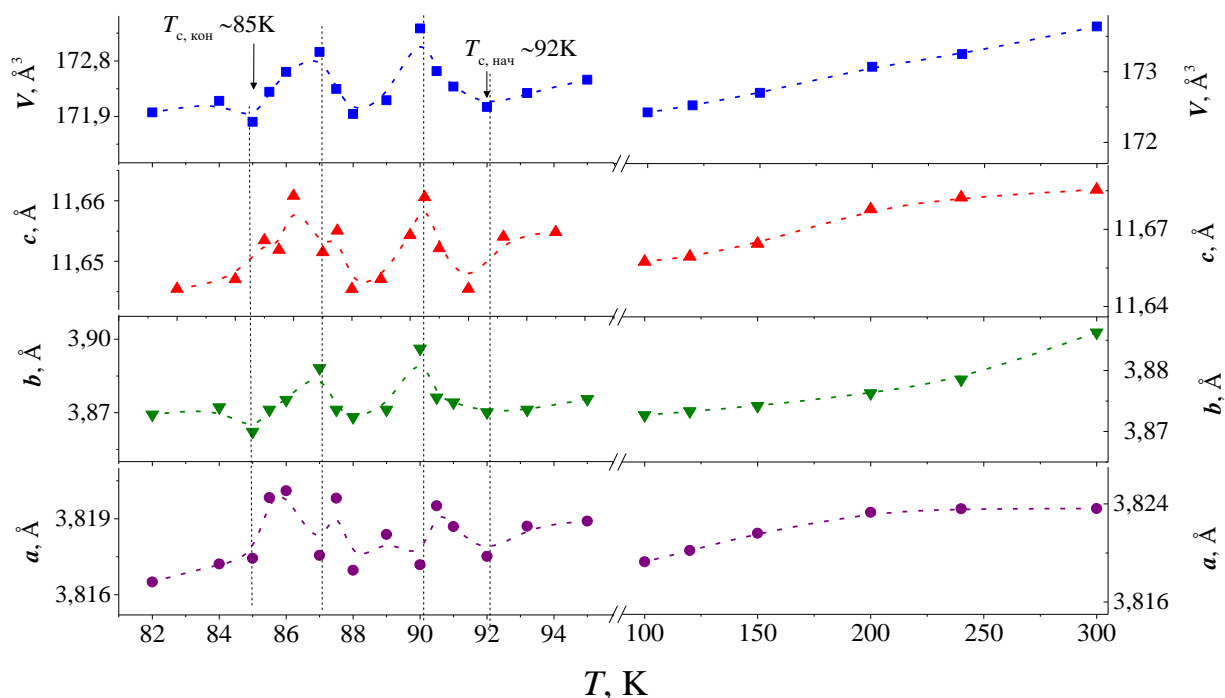


Рис. 4.20. Изменение параметров решетки и объема элементарной ячейки YBCO-2 в зависимости от температуры

На рисунке 4.21 приведены температурные зависимости плотности элементарной ячейки для этого образца согласно данным дифракционного анализа до и после перехода в сверхпроводящее состояние. В нормальном состоянии зависимость практически линейна. После перехода в сверхпроводящее состояние (ниже $T_{c,on}$) наблюдается аномалия изменения плотности $\gamma(T)$ (на вставке рис. 4.21). На интервале перехода в сверхпроводящее состояние, снижение плотности наблюдаются областях температуры: от $\sim 92\text{K}$ до 90K и от $\sim 88\text{K}$ до 87K , где объемы достигают минимума на рисунке 4.20. На эти же интервалы приходится два максимума, наблюдаемые на производной температурной зависимости электросопротивления.

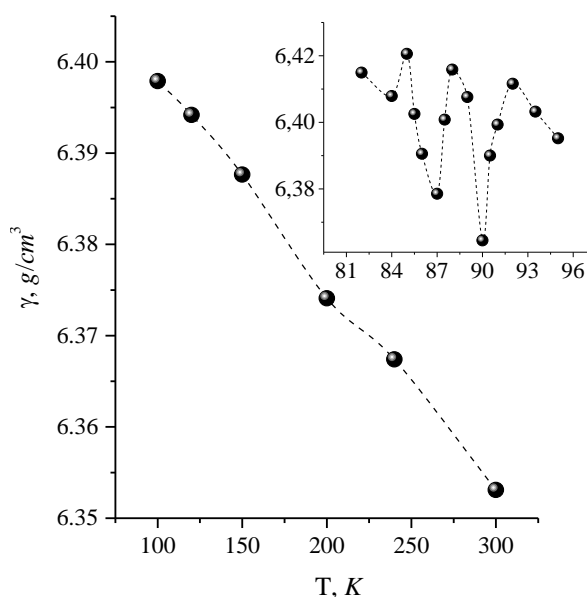


Рис. 4.21. Температурные зависимости кристаллографической плотности элементарной ячейки для образца YBCO-2 до и после перехода в сверхпроводящее состояние

На рисунке 4.22 представлены результаты изменения (в %) от температуры параметров и объема решетки. Оценка величин проводилась с использованием выражения: $((V_i - V_0)/V_0) \cdot 100\%$, где V_i – значение объема при заданной температуре, V_0 – значение объема при температуре 100K . Как видно, при уменьшении температуры от ~ 300 до $\sim 100\text{K}$, параметры изменяются на $\sim 0.2\%$, а величина ΔV – примерно на 0.6% . Степень расширения решетки по

направлению **a** отличается от направления **b** и **c**. В результате явление классифицируется как анизотропное расширение. Данные, приведенные в этой работе, хорошо согласуются с литературными [60, 99-101] значениями (изменения порядка $\sim 0.6\%$) (рис. 5b). Все кривые ΔV от T близки к линейным зависимостям. Однако исключением является зависимость $\Delta V - T$ авторов [101], близкая к параболической, проходящая через минимум функции при температуре $\sim 150\text{K}$, соответствующей псевдощелевому состоянию.

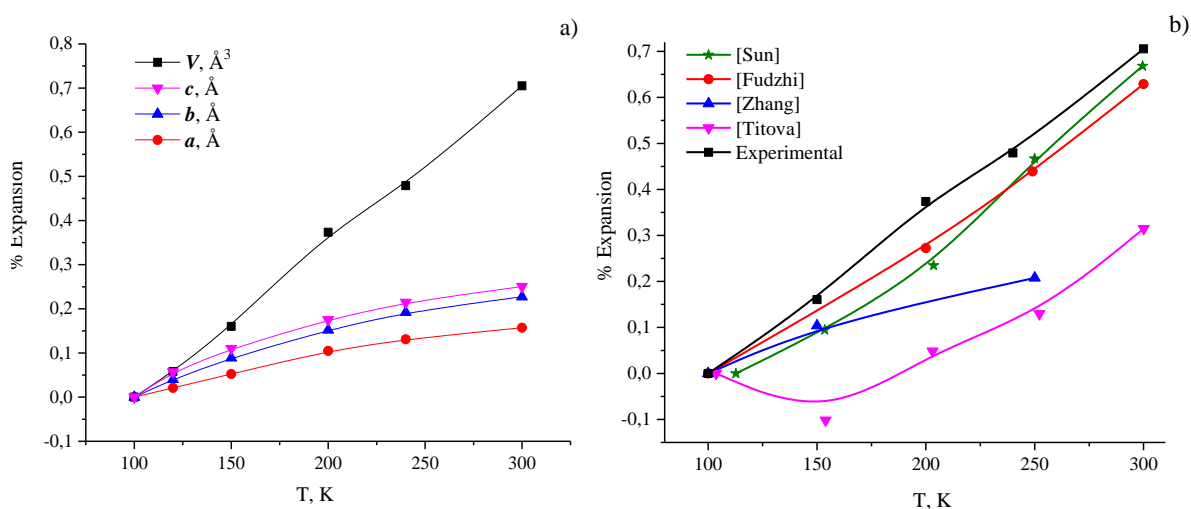


Рис. 4.22. Изменение (в %) параметров решетки и объема элементарной ячейки YBCO-2 в зависимости от температуры – а) и сравнение изменения объема для YBCO разных авторов [60, 99-101] – б)

На рисунке 4.23 представлены температурные зависимости коэффициентов теплового расширения параметров и объема $\alpha_x = (1/x) \cdot (dx/dT)$ ($x = a, b, c, V$) микрокристаллического образца YBCO-2, усредненных по всем элементарным ячейкам. В нормальном состоянии отклонения этих коэффициентов от их нулевых значений едва заметны. В то время как на всем интервале температур перехода в сверхпроводящее состояние (в областях, на которые приходятся соответствующие T_c) наблюдаются значительные аномальные отклонения этих коэффициентов от их нулевых значений. Эти отклонения, в отличие от производной температурной зависимости, происходят с изменением знака термической деформации (этих коэффициентов). При этом отклонения для каждой из фаз находятся в

пределах амплитуды аномалии, обычно, наблюдаемой для YBCO с одной оптимально допированной сверхпроводящей фазой.

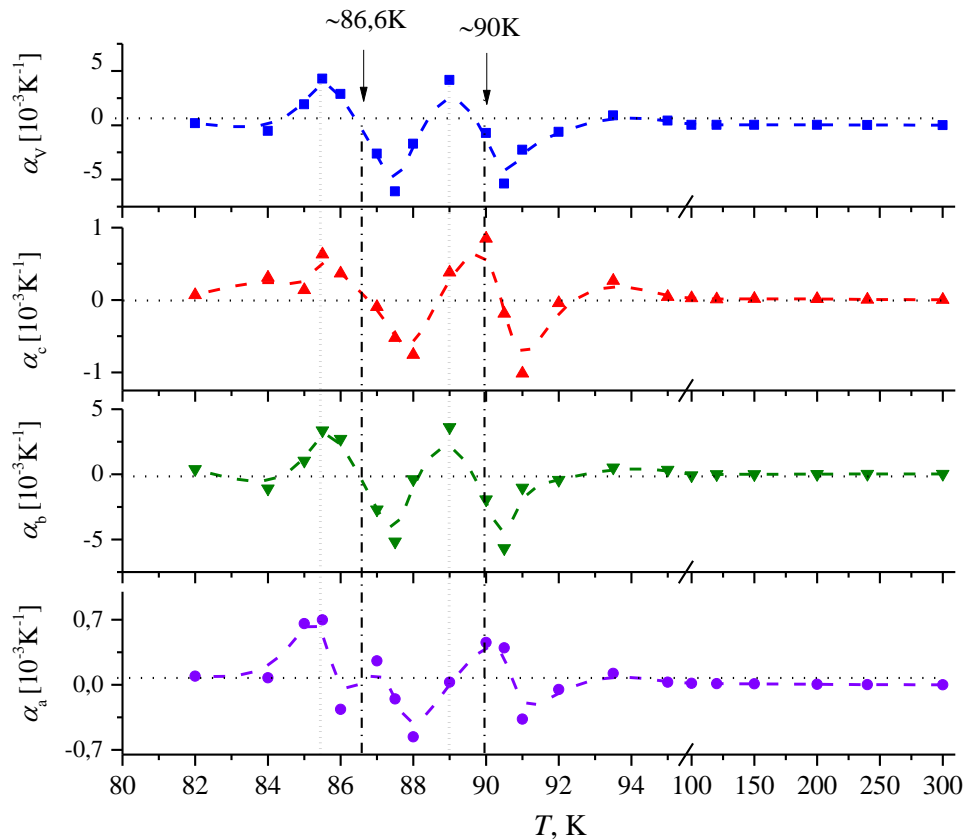


Рис. 4.23. Температурная зависимость коэффициентов теплового расширения для образца YBCO-2

Как и для оптимально допированной сверхпроводящей фазы [8], до значения T_c решетка каждой из сверхпроводящих фаз сжимается, затем происходит положительная стрикция. В отличие от образцов с одной доминирующей сверхпроводящей фазой, здесь переход, представляемый положительной стрикцией, размыт. На рисунке 4.23 эти аномальные отклонения происходят в областях температур: $92 \div 89\text{K}$ и $89 \div 85.5\text{K}$. Возможно, для многофазных образцов аномалия (стрикции) для одной фазы плавно переходит к аномалии для другой фазы. Для однофазных образцов значения T_c , определяемые по производной температурной зависимости электросопротивления, и по стрикции параметров решетки совпадают. Тогда как для многофазных образцов точного совпадения значений T_c по этим параметрам не следует ожидать ввиду размытости переходов.

Микрокристаллический образец YBCO-3

На рисунке 4.24 приведена дифрактограмма, полученная для образца YBCO-3 с шириной перехода $\Delta T_c \approx 4.5\text{K}$. Результаты структурного анализа были получены с использованием модели кристаллической структуры из базы данных ICSD (PDF-2) № 98-004-4113 для пространственной группы Pmmm, Y (1/2 1/2 1/2), Ba (1/2 1/2 0.18386), Cu1 (0 0 0), Cu2 (0 0 0.35501), O1 (0 1/2 0), O2 (1/2 0 0.37825), O3 (0 1/2 0.37825), O4 (0 0 0.15867) [102]. Результат анализа показал следующие коэффициенты расхождения: взвешенный профиль $\omega R_p = 5.35\%$; профиль $R_p = 3.68\%$; “goodness of the fit” $\chi^2 = 5.4$; коэффициент Брэгга $R_B = 2.3\%$. Уточнением методом Ривельда получены следующие значения параметров кристаллической ячейки: $a = 3.827533$; $b = 3.886522$; $c = 11.68327$; $V=173.7979$.

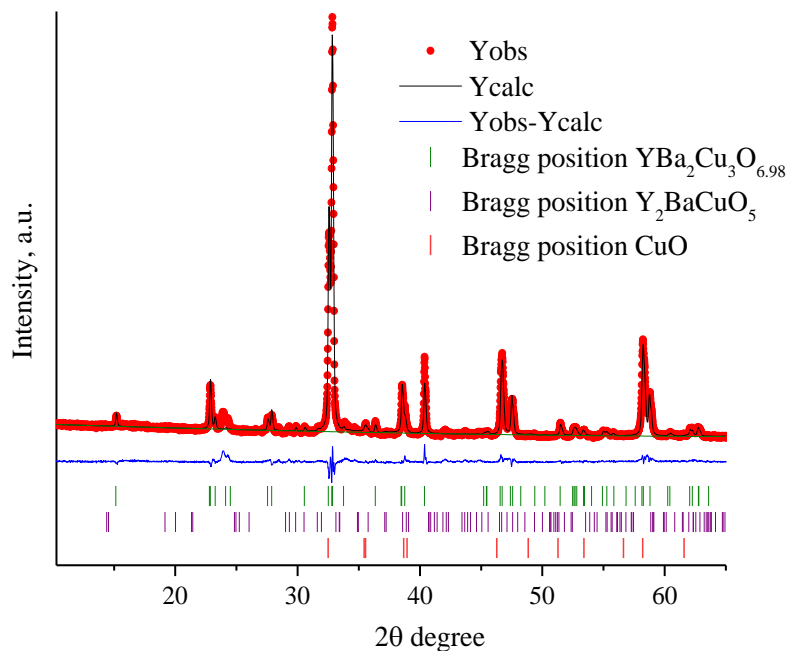


Рис. 4.24. Экспериментальная (красная), расчетная (черная) и дифференциальная (синяя) дифракционные картины образца YBCO-3 при комнатной температуре

Кристаллографическая плотность элементарной ячейки составляет 6.363 г/см^3 . Помимо основных пиков YBCO, на дифрактограмме присутствуют

незначительные пики, соответствующие фазам Y-211 и CuO. Содержание кислорода составляет 6.98, что соответствует оптимальному содержанию кислорода в структуре YBCO с заполненными позициями O(1) в цепочках CuO вдоль оси *b*.

На рисунке 4.25 приведены результаты исследования рентгеноструктурного анализа микрокристаллического образца YBCO-3, при температурах от 94 до 85 К. Справа приведены рентгенограммы выбранных областей (вблизи $2\theta \sim 38.65$, ~ 32.8 и ~ 46.8), указывающие на то, что кристаллиты YBCO-3 обладают орторомбической сверхпроводящей фазой. Содержание кислорода, в среднем, составляет ~ 6.9 . Ширина пика (006+020) свидетельствует о наличии в этом образце большого числа фаз с различным содержанием кислорода.

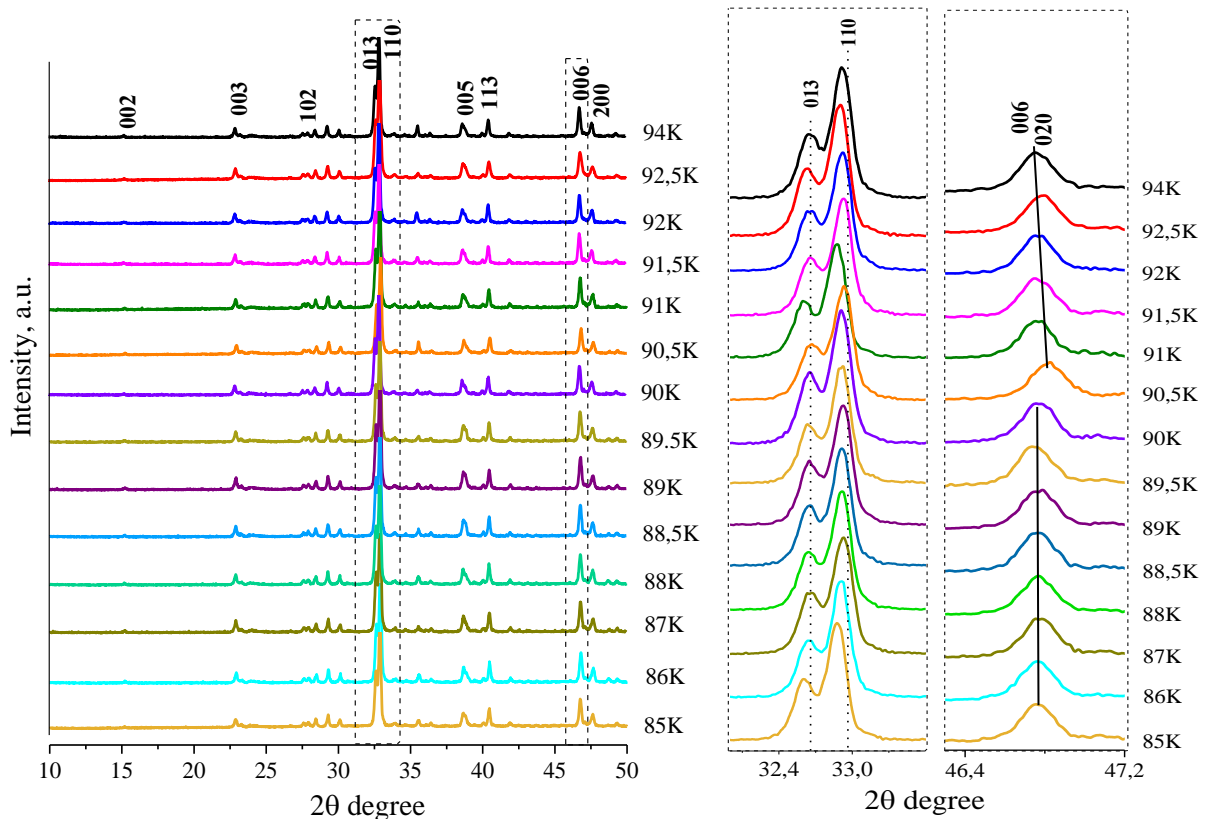


Рис. 4.25. Дифрактограммы образца YBCO-3, исследованные при температурах в области сверхпроводящего перехода. Значения температур приведены на графике

При понижении температуры от 92.5К до 90.5К наблюдается сдвиг положения пика в сторону больших углов, при котором происходит сжатие решетки до температуры ~ 90.5 К. Смещение пика в сторону меньших углов указывает на положительную стрикцию, после сжатия. Относительно большая амплитуда эффектов сжатия и положительной стрикции температурной зависимости объема и параметра c указывает на доминирование в образце фазы с $T_{c,on} = 90.5$ К. Схожее поведение наблюдается (рис. 4.25) и при анализе изменения положений пиков 013 и 110 на углах ~ 32.6 и ~ 32.8 , которые коррелируют с изменениями положения пика 006+020 при соответствующих температурах. На рисунке 4.26b приведена температурная зависимость коэффициента теплового расширения α_V и α_c . Как видно для данных зависимостей положения соответствующих аномалий смещены в сторону меньших температур. Здесь отклонения значений $\alpha_V \sim 4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ и $\alpha_c \sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ в отрицательную и положительную стороны от нулевых значений согласуются со значениями, как в случае образца YBCO-2.

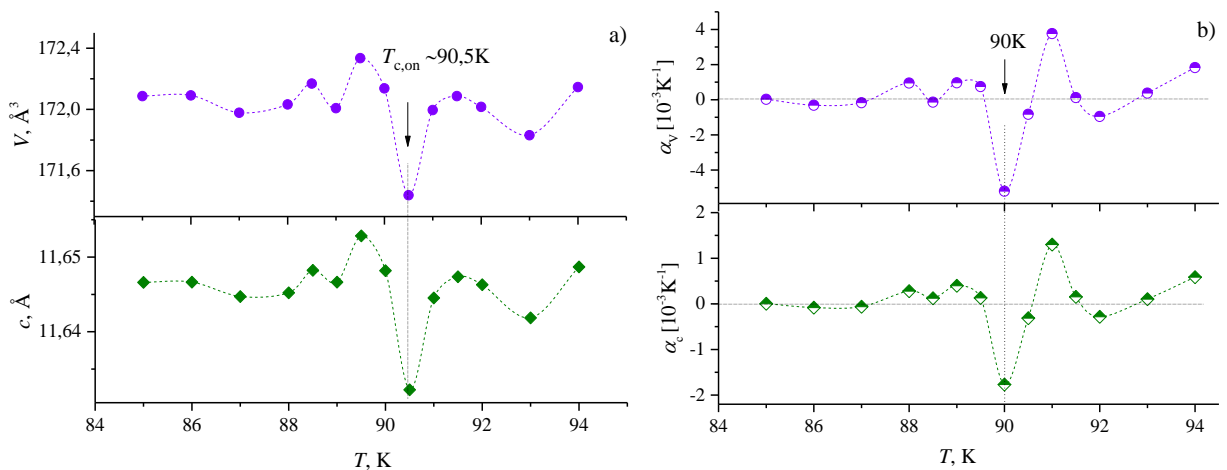


Рис. 4.26. Температурные зависимости изменения объема и параметра решетки c – а) и их коэффициентов теплового расширения – б) в области перехода в сверхпроводящее состояние для микрокристаллического образца YBCO-3

Микрокристаллический образец YBCO-4

На рисунке 4.27 приведена дифрактограмма для образца YBCO-4 с шириной перехода $\Delta T_c \approx 3$ К. Результаты структурного анализа были получены

с использованием модели кристаллической структуры из базы данных ICSD (PDF-2) № 98-006-5588 для пространственной группы $Pmmm$, Y ($1/2$ $1/2$ $1/2$), Ba ($1/2$ $1/2$ $0,18480$), $Cu1$ (0 0 0), $Cu2$ (0 0 $0,3551$), $O1$ (0 $1/2$ 0), $O2$ ($1/2$ 0 $0,3784$), $O3$ (0 $1/2$ $0,3777$), $O4$ (0 0 15880) [103].

Результат анализа показал следующие коэффициенты расхождения: взвешенный профиль $\omega R_p = 8\%$; профиль $R_p = 6\%$; “goodness of the fit” $\chi^2 = 2.66$; коэффициент Брэгга $R_B = 5\%$. Значения параметров кристаллической ячейки составляют: $a = 3.82304$ Å; $b = 3.886335$; $c = 11.68305$ Å; $V = 173.5822$ Å³, кристаллографическая плотность элементарной ячейки составляет 6.36 г/см³. Пики от плоскостей на дифрактограмме соответствуют пикам основной фазы YBCO с содержанием кислорода ~6.91.

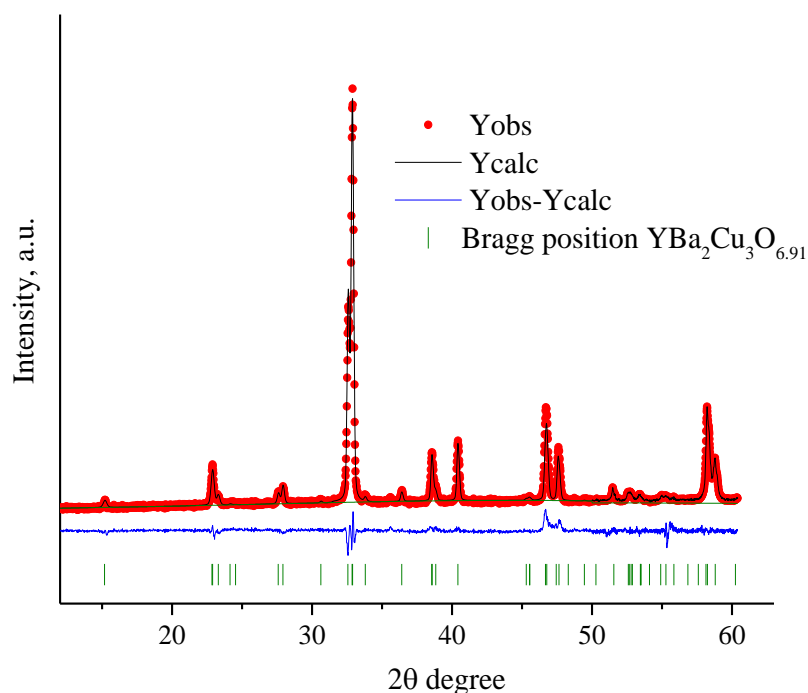


Рис. 4.27. Экспериментальная (красная), расчетная (черная) и дифференциальная (синяя) дифракционные картины образца YBCO-4 при комнатной температуре

Результаты исследования структуры (дифрактограммы), полученные для микрокристаллического образца YBCO-4 при низких температурах (от 84 до 80 К) приведены на рисунке 4.28. С изменением температуры наблюдаются только пики, соответствующие ромбической структуре ($Pmmm$). Для этого

образца предельное сжатие решетки наблюдается при температуре 82.5К, вслед за которой происходит рост объема и переход при 82 К в сверхпроводящее состояние. Переход сопровождается возрастанием параметров c и b , что заметно по изменению положения пиков 006 и 200.

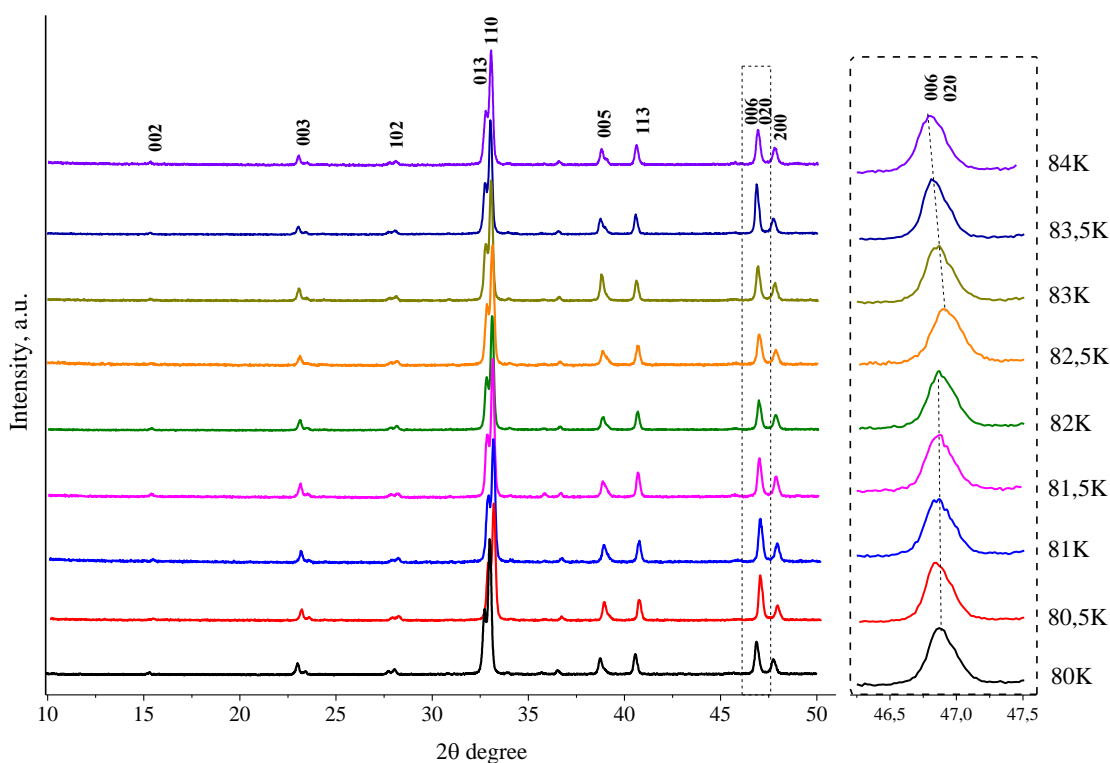


Рис. 4.28. Дифрактограммы образца YBCO-4, исследованные при температурах в области сверхпроводящего перехода

На рисунке 4.29 приведены температурные зависимости объема V и параметра c в области перехода в сверхпроводящее состояние. Область, где проявляются аномалии на обеих кривых, составляет от ~ 82.5 до ~ 80 К на зависимости $V(T)$. Ширина ее примерно равна значению $\Delta T_c = 3$ К, как на температурной зависимости $\rho(T)$ (рис. 4.8). Как видно, аномалия на температурных зависимостях объема и параметра c сходны, как и у других образцов, содержащих фазы с более высокими значениями T_c . Ширина перехода в сверхпроводящее состояние, согласно данным по $V(T)$ и $\rho(T)$ (рис. 4.8), примерно равна ~ 2.5 К. состояние. Изменение объема и параметра c имеет схожий вид.

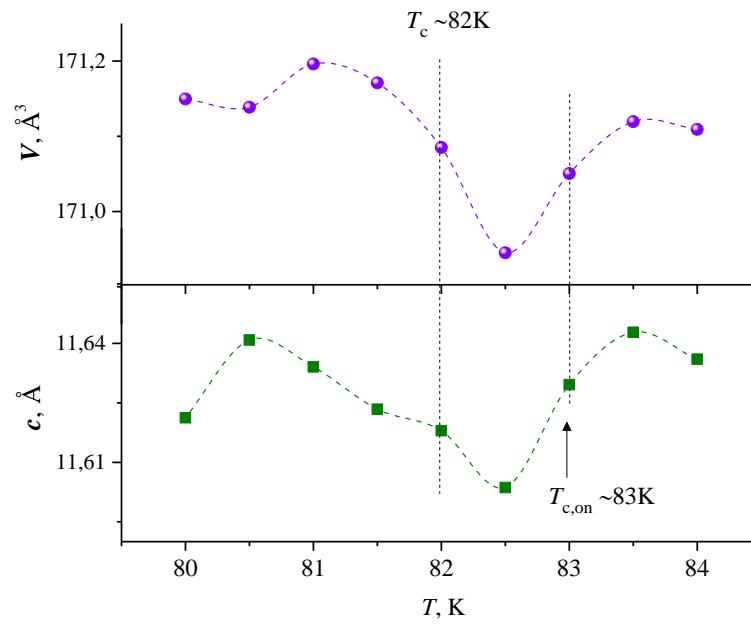


Рис. 4.29. Изменение параметра решетки c и объема элементарной ячейки в зависимости от температуры в области перехода в сверхпроводящее состояние для микрокристаллического образца YBCO-4

4.2.2. Температурные зависимости параметров решетки монодоменного образца

Как было отмечено выше, кристаллик из образца YBCO-Mb содержал ячейки в виде двойников, обычно характерные для YBCO, тогда как, из части образца YBCO-Mc удалось отобрать кристаллик без двойника (рис. 4.30).

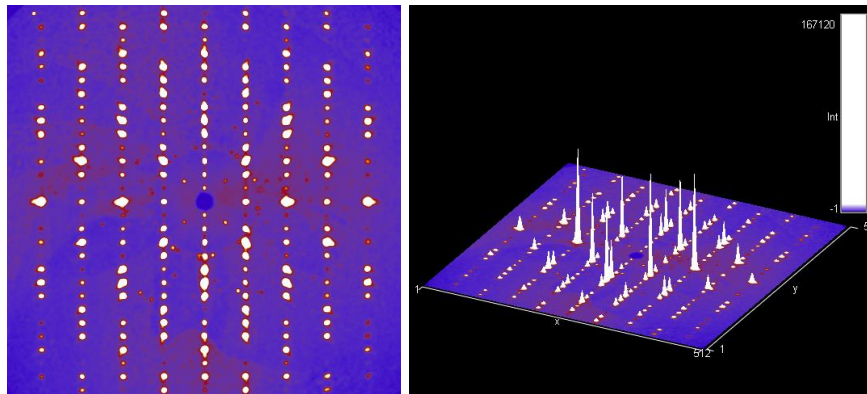


Рис. 4.30. Дифрактограмма плоскости $hk0$ для кристалла образца YBCO-Mc, реконструированная по экспериментальным данным

На рисунке 4.31 приведены результаты исследования температурных зависимостей параметров и объема элементарной ячейки монокристаллической керамики YBCO-Mc выше температуры сверхпроводящего перехода (в нормальной фазе).

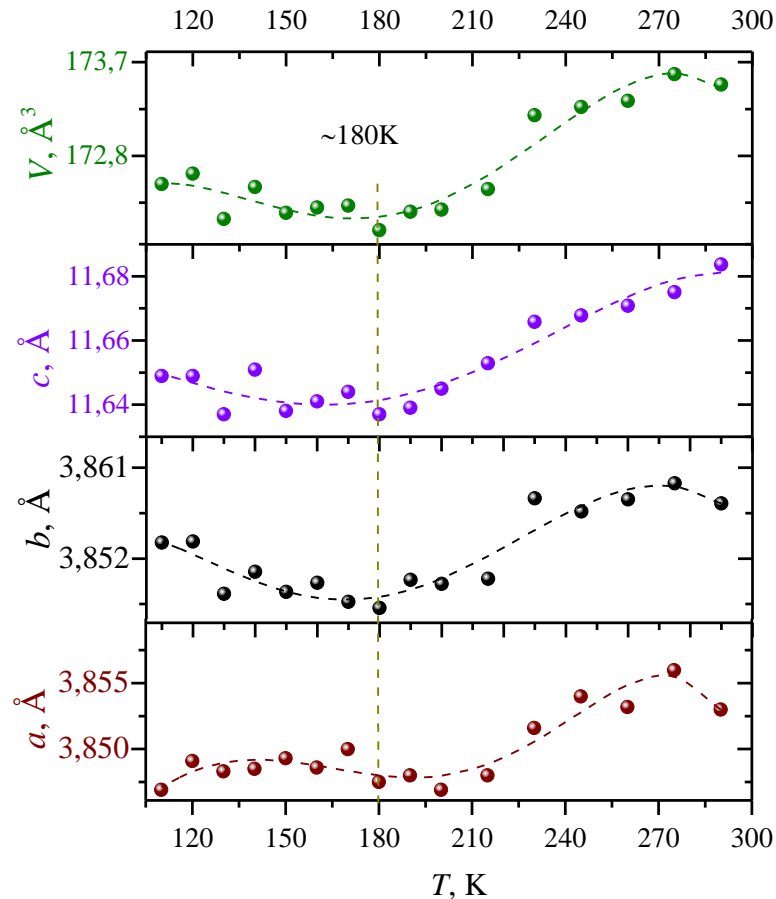


Рис. 4.31. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки: a , b , c и объема V для монокристаллического YBCO-Mc в нормальной фазе

Для всех параметров наблюдается изменение знака производной температурной зависимости в области $\sim 180\text{K}$. Такое же изменение имеет место и для температурной зависимости электросопротивления. Полученные значения параметров отклоняются относительно некоторых средних зависимостей. Изменение характера температурной зависимости электросопротивления, обычной, связывается с переходом в псевдощелевое состояние ниже некоторой температуре T^* .

На рисунке 4.32 приведены температурные зависимости параметров: a , b , c и объема V для монокристаллического образца YBCO-Mc при низких температурах.

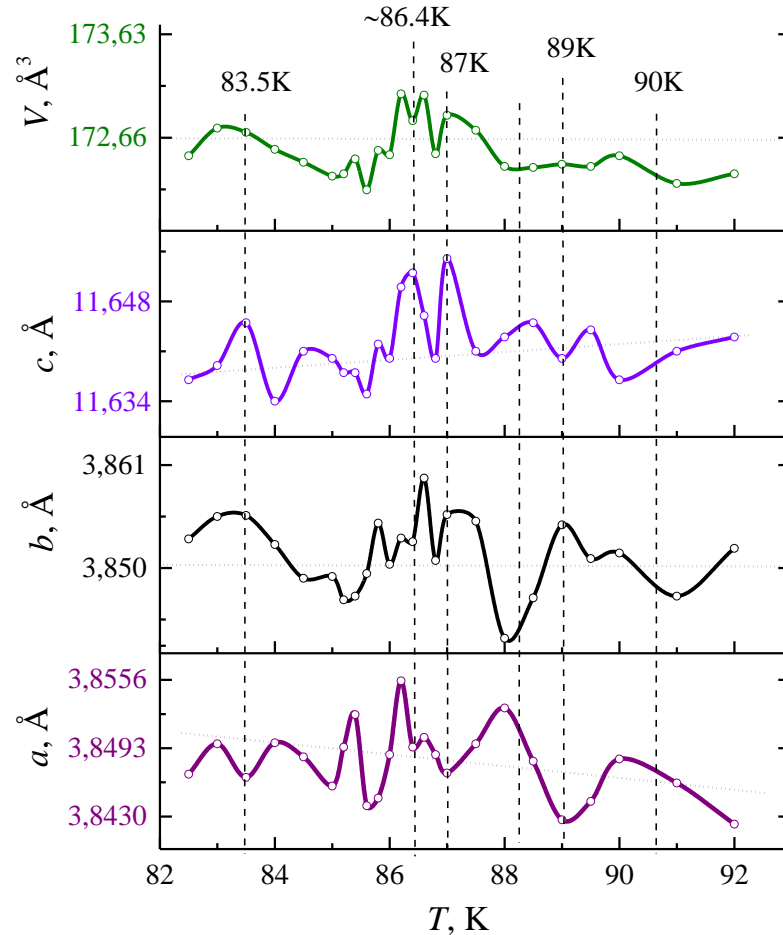


Рис. 4.32. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки: a , b , c и объема V для монокристаллического YBCO-Mc образца при низких температурах

Как видно, образец многофазный по содержанию кислорода, основная группа фаз локализована на интервале температур от 88К до 85.5К, где согласно температурной зависимости электросопротивления ее производная выходит на экстремаль, значение которой соответствует срединной температуре $T_c = 86.5$ К. Изменение характера температурной зависимости электросопротивления при T_c связано с переходом образца в сверхпроводящее состояние, достигаемое [104-107] за счет сравнения углов в гофрированных связях плоскостей, образуемых атомами $\text{Cu}_2\text{O}_2\text{O}_3$.

Изменение (увеличение) в T_c объема на $\sim 4\%$ ($dV/V = 0.04$) предполагает относительное изменение (уменьшение) волнового вектора Ферми ($dk_F/k_F \approx 0.0013$). Принимая во внимание то, что $k = k_x + k_y + k_z$, снижение уровня Ферми составляет $\sim 0,03\varepsilon_F$. Возможно, что примерно такую же величину составляет значение энергетической щели в ВТСП.

На рисунке 4.33 приведены температурные коэффициенты расширения α_a и α_b для параметров a и b в области перехода в сверхпроводящее состояние, которые наглядно демонстрируют такие же отклонения относительно их нулевых значений, как и у микрокристаллического образца YBCO-2.

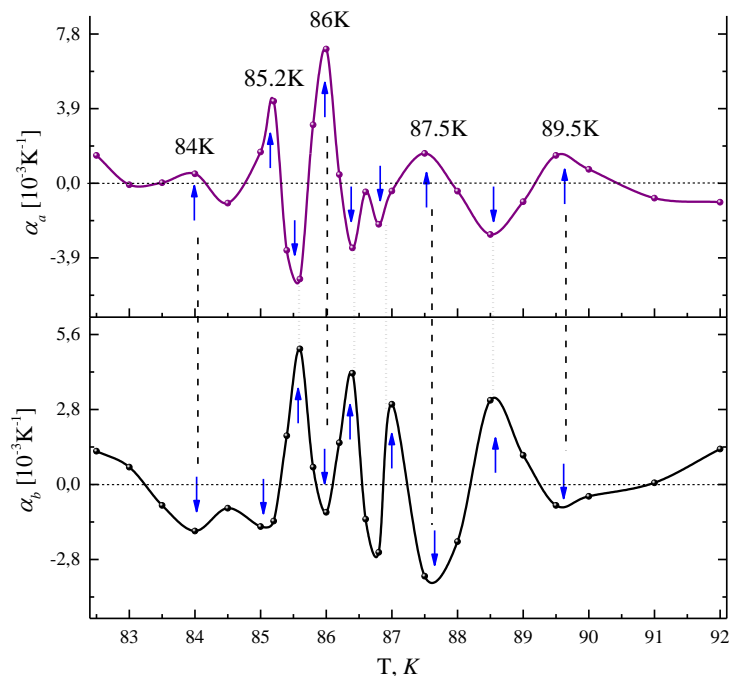


Рис. 4.33. Температурные коэффициенты расширения параметров a и b в области перехода в сверхпроводящее состояние для монокристаллического образца YBCO-Mc

Для монокристаллического образца, в отличие от микрокристаллического, на температурных зависимостях коэффициентов теплового расширения для каждой из сверхпроводящих фаз обнаруживается достаточно явная корреляция (обратная) в отклонениях для направлений a и b . Это подобно изменениям для однофазного монокристаллического образца из работ [48, 56].

На рисунке 4.34 приведены температурные коэффициенты расширения параметров c и V в области перехода в сверхпроводящее состояние. Здесь обращает на себя внимание то, что корреляция отклонения для α_b на рисунке 4.33 и α_V на рисунке 4.34 от их нулевых значений прямая. Температуры, при которых α_b и α_V демонстрируют минимумы, т.е. сжатие соответствующих параметров, для каждой из фаз совпадают. Хорошее согласие, как видно на рисунке 4.34, имеется и для температурных зависимостей α_V и α_c .

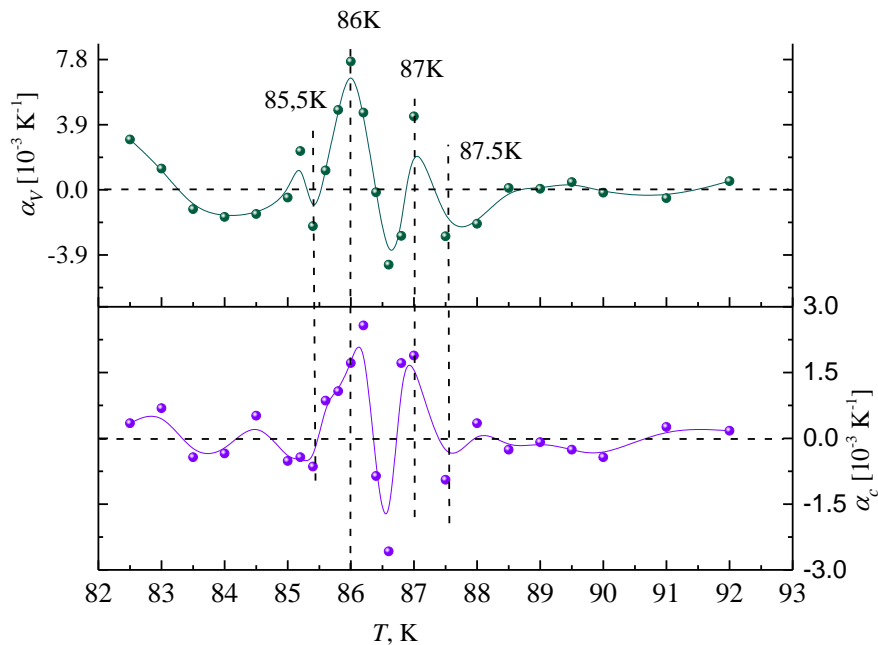


Рис. 4.34. Температурные коэффициенты расширения α_c и α_V в области перехода в сверхпроводящее состояние для монодоменного YBCO-Mc

На температурных зависимостях объема V (рис. 4.32) и коэффициента объемного расширения α_V (рис. 4.34) решетки монокристалла YBCO наблюдаются минимумы при температурах 86.4К и 86.6К, близкие к температуре ~ 86.5 К (рис. 4.10), соответствующей значению T_c , определенной по температурной зависимости электросопротивления $\rho(T)$. По данным параметров a и b были установлены площадь основания элементарной ячейки, в среднем по всем фазам по кислороду, для монодоменного образца и температурный коэффициент расширения (рис.4.35) этой площади. Эти результаты, свидетельствуют о постоянстве в сверхпроводящем состоянии

площади элементарной ячейки, перпендикулярной направлению (001), что согласуется с предположениями из работ [104-107].

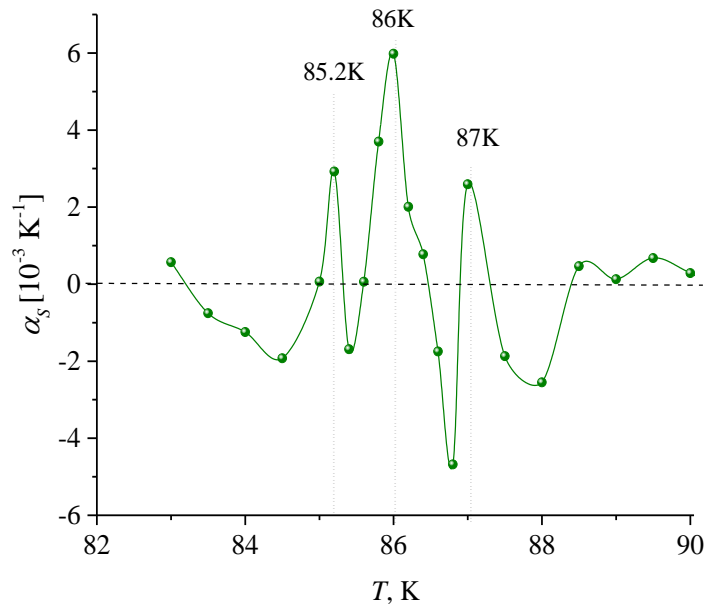


Рис 4.35. Температурный коэффициент теплового расширения площади основания элементарной ячейки, в среднем по всем фазам, для монокристаллического образца YBCO-Mc

Заметим, что на $\rho(T)$ начала переходов для всех фаз совпадают с минимумами на температурных зависимостях α_v . Такая корреляция наблюдается и для всех однофазных ВТСП. Обращает на себя внимание и то, что положения максимумов и минимумов на температурных зависимостях a и b демонстрируют обратный характер. Особо ярко эту корреляцию можно видеть на температурных зависимостях коэффициентов α_b и α_a .

Выводы к главе 4

Установлены срединные критические температуры (T_c) по данным исследования температурных зависимостей электросопротивления и теплоемкости для разных сверхпроводящих фаз в микрокристаллических образцах с широким интервалом перехода в сверхпроводящее состояние. Для обеспечения широкого интервала температур перехода в монокристаллическом образце, он дополнительно насыщался кислородом в микрокристаллическом

порошке, которому были характерны, преимущественно, две сверхпроводящие фазы.

Температурные зависимости коэффициентов теплового расширения параметров решетки YBCO, свидетельствуют о том, что до перехода в сверхпроводящее состояние, объем решетки отклоняется от регулярной зависимости в сторону сжатия. При достижении T_c , для каждой из фаз, объем резко возрастает на $\sim 4\%$. Такой же эффект, обычно, наблюдается для однофазных ВТСП, однако подробно не объясняется, хотя примерно такое же изменение объема происходит при плавлении металлов.

Изменение (увеличение) в T_c объема на $\sim 4\%$ ($dV/V = 0.04$) предполагает относительное изменение (уменьшение) волнового вектора Ферми ($dk_F/k_F \approx 0.0013$). Принимая во внимание то, что $k = k_x + k_y + k_z$, снижение уровня Ферми составляет $\sim 0,03\varepsilon_F$. Возможно, что примерно такую же величину составляет значение энергетической щели в ВТСП.

В нормальном состоянии, отклонения температурных зависимостей коэффициентов теплового расширения параметров решетки от их нулевых значений незначительны. В то же время, на всем интервале температур перехода в сверхпроводящее состояние, в областях, на которые приходятся соответствующие T_c , наблюдаются значительные отклонения (аномалии) этих коэффициентов от их нулевых значений. Эти отклонения, в отличие от аномалии производной температурной зависимости электросопротивления, происходят с изменением знака их термической деформации.

Температурным коэффициентам расширения решетки в направлениях a и b для каждой из сверхпроводящих фаз, свойственна обратная корреляция изменений знака отклонения от их нулевых значений. Это приводит к тому, что площадь элементарной ячейки, перпендикулярной направлению (001), после перехода в сверхпроводящее состояние, оказывается постоянной на интервале сверхпроводящего перехода.

Глава 5. Корреляция температурных коэффициентов электросопротивления и теплового расширения YBCO в нормальном и сверхпроводящем состояниях

Характер формирования элементарных зарядовых возбуждений и время их релаксации определяют, как абсолютные значения сопротивления, так и его температурную зависимость. Как было показано выше (п.1), в проводниках с постоянной концентрацией носителей заряда наблюдается корреляция между атермическим сопротивлением и коэффициентом теплового расширения. В то же время, в проводниках с неклассической температурной зависимостью сопротивления, у которых концентрация элементарных зарядовых возбуждений изменяется с температурой, наблюдается корреляция между температурными коэффициентами сопротивления и теплового расширения. Поскольку в ВТСП концентрация этих возбуждений, явно зависит от деформации решетки, то для них также следует ожидать корреляцию температурных коэффициентов сопротивления и теплового расширения. Здесь речь идет о термической деформации и деформации решетки, вызванной изменением содержания кислорода.

В связи с чем, в этом пункте рассматривается информация, полученная различными авторами, по вопросу возникновения зарядовых возбуждений, наделяющих YBCO свойством проводимости при деформациях решетки, а также критерии его перехода в сверхпроводящее состояние. Далее приведены результаты исследования корреляции температурных коэффициентов электросопротивления и теплового расширения для исследованных образцов, их интерпретация.

5.1. Формирование элементарных зарядовых возбуждений, обусловленных изменениями параметров элементарной ячейки

Определяющая роль деформации элементарной ячейки YBCO в формировании зарядовых возбуждений (допирования), с увеличением содержания кислорода, была обозначена после первых исследований

трансформации решетки от тетрагональной к орторомбической симметрии [7, 71, 89]. При этом, содержание кислорода, ее упорядочение и доля сверхпроводящей фазы в керамиках YBCO, определяемые термическими обработками [108,109], обеспечивают в них соответствующие структуру и сверхпроводящие свойства. При уменьшении содержания кислорода в структуре изменяется характер температурной зависимости электросопротивления от металлического к полупроводниковому [110].

Было установлено [71], что YBCO становится проводником при комнатной температуре и сверхпроводником при соответствующих низких температурах, при значениях кислородной стехиометрии выше $\sim O_{6.4}$. При таком содержании кислорода происходит резкое сжатие параметра c на $\sim 0,5\%$ ($0,06 \text{ \AA}$), при переходе от тетрагональной структуры к орторомбической. После такого сжатия при возрастании содержания кислорода до стехиометрии O_7 наблюдается линейное уменьшение параметра c на $\sim 0,5\%$ ($0,06 \text{ \AA}$). Было установлено, что такие изменения параметра c связаны с уменьшением расстояния между анионом апикального кислорода в базовом блоке и катионом меди в блоке проводимости, примерно на 3% ($0,07 \text{ \AA}$) до стрикции и $\sim 2\%$ ($0,05 \text{ \AA}$) после нее. В связи с чем, авторы [71] предположили, что это обеспечивает перераспределение заряда от цепей – медь-кислород в базовых блоках до плоскостей – медь-кислород блока проводимости. Установлено также, что изменение параметра c в процессе сжатия при значениях стехиометрии $>O_{6.4}$, сопровождается уменьшением параметра a и возрастанием параметра b . Эти изменения происходят так, что площадь основания элементарной ячейки практически не изменяется, вплоть до стехиометрии O_7 . Данные сведения получили яркое подтверждение в последующем [48, 58]. Поскольку площадь основания элементарной ячейки YBCO, практически, не изменяется в этом интервале стехиометрий, то изменение параметра c , при изменении содержания кислорода, включая отрицательную стрикцию, можно отнести к характеру изменения объема. Т.е. уменьшение объема приводит к переходу

YBCO от состояния диэлектрика к состоянию проводника и значительному (на порядки) снижению абсолютных значений электросопротивления, а также его температурного коэффициента, при повышении стехиометрии от $O_{6.4}$ до O_7 . Очевидно, что эффект резкого сжатия решетки приводит к исчезновению запрещенной зоны между валентной зоной и зоной разрешенных состояний для зарядовых возбуждений. Дальнейшее уменьшение объема с повышением кислорода (для составов от $YBa_2Cu_3O_{6.4}$ до $YBa_2Cu_3O_7$), обеспечивающее соответствующее допирование, приводит к возрастанию перекрытия этих зон. Таким образом, YBCO становится проводником, электросопротивление которого при температурах выше T_c зависит от изменения содержания кислорода, приводящего, казалось бы, к незначительным деформациям решетки. Этими деформациями обычно пренебрегается, поскольку их роль еще не понята [13] не только при формировании времени релаксации зарядов, но и в формировании самих элементарных зарядовых возбуждений в ВТСП. Тем не менее, ввиду очевидности какого-то перераспределения заряда при таких деформациях, авторы [7] связывают формирование зарядов в YBCO, именно, с этими деформациями. Они [7] обращают внимание и на то, что изменение объема при 5К составляет всего $\sim 1,6\%$ при изменении кислородной стехиометрии от $YBa_2Cu_3O_6$ до $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ и $YBa_2Cu_3O_7$, тогда как электрические свойства изменяются от состояния диэлектрика до сверхпроводника. В тех же работах, где опубликованы результаты, полученные сразу после открытия YBCO как ВТСП, впервые было показано наличие двух плато на зависимости T_c от содержания кислорода, приходящихся примерно на ~ 90 К и ~ 60 К. Исходя из результатов детальных исследований, выполненных авторами работ [7, 71, 89], следовало, что при допущении наличия в YBCO чисто ионных связей, в его элементарной ячейке нарушается детальное зарядовое равновесие. В связи с чем, было высказано предположение о возможности отклонения реальной кристаллической решетки от идеализированной (рис. 2.1). При этом ионы в решетке смещаются

так, чтобы компенсировать отсутствие зарядовой нейтральности, в пределах элементарной ячейки. Согласно предположениям авторов [7, 71, 89], механизм, обеспечивающий выполнение принципа детального зарядового равновесия, как-то способствует снабжению блока проводимости обобщенными зарядовыми возбуждениями положительного знака, повышающими проводимость. Таким образом, на основе экспериментальных данных, авторами [71] впервые была установлена связь эффекта сверхпроводимости с изменениями параметров кристаллической решетки, способствующих формированию обобществлённых зарядов в YBCO. Обозначено, что формирование проводимости обязано возникновению элементарных электрических возбуждений в гофрированных плоскостях Cu(2) O(2) O(3), прилегающих к слою атомов иттрия, и образующих блок проводимости. Здесь этот эффект связывается с соответствующей позиционной перестройкой других структурных компонент (ионов) в двух блоках, прилегающих к блоку проводимости. Т.е. позиционная перестройка, которая происходит в YBCO при повышении стехиометрии по кислороду, сопровождается перераспределением элементарных электрических возбуждений между плоскостями в смежных строительных блоках. Было высказано предположение [89] о том, что апикальный кислород играет при этом важную роль. Эта версия не претерпела каких-либо существенных изменений по настоящее время.

Подтверждение такой версии приведено в работе [70], опубликованной почти через двадцать лет, а также в других более поздних работах. В п. 2 настоящей работы нами приведена модификация этой версии, с учетом последних достижений экспериментальной физики, в плане квантовых представлений о зарядовых возбуждениях [81] в YBCO и представлений [46] о конденсированной среде, как системе поляризованных атомов.

Экспериментальные данные, полученные авторами работы [79] на монокристаллических образцах с достаточно высоким совершенством,

позволили разрешить нерегулярное поведение зависимости T_c от параметра c в области стехиометрий от $YBa_2Cu_3O_{6.4}$ до $YBa_2Cu_3O_7$. Более того, было обнаружено подобие этой зависимости и зависимости значений T_c от содержания кислорода. Это хорошо демонстрирует линейная связь (2.6) кислородной стехиометрии с параметром c [80], который изменяется на $\sim 1,4\%$ при изменении стехиометрии по кислороду от $YBa_2Cu_3O_6$ до $YBa_2Cu_3O_7$ при комнатной температуре.

Наряду с работами [7, 70, 79] и др., посвященными исследованию зависимости деформации решетки от уровня допирования, появились работы [53, 103], где были представлены результаты детальных исследований термической деформации решетки YBCO в широком интервале температур и, непосредственно, при переходе в сверхпроводящее состояние. Эти результаты [111] указывают на то, что изменение объема от $\sim 77K$ до $\sim 300 K$, составляет не более 1%, при изменении параметра c на 0.1 \AA . При переходе в сверхпроводящее состояние изменение объема при положительной стрикции составляет [8] примерно 3%, а изменение параметра c примерно 0.4 \AA . Изменение объема в сверхпроводящем состоянии стремится [50, 100] к нулю.

На рисунке 5.1 показаны данные разных авторов, приведенные в работе [91], по температурным зависимостям объема и площади элементарной ячейки для оптимально допированных образцов нанокристаллической керамики YBCO.

Как видно на рисунке 5.1 изменение объема и площади элементарной ячейки стремятся к нулю после перехода в сверхпроводящее состояние. Ниже температуры $\sim 170K$ (псевдощель) изменение площади плоскостей CuO_2 , в среднем по решетке, (вставка на рис. 5.1) резко уменьшается, а ниже T_c – стремится к постоянной величине. Эти результаты подтверждаются (рис. 4.33) нашими данными.

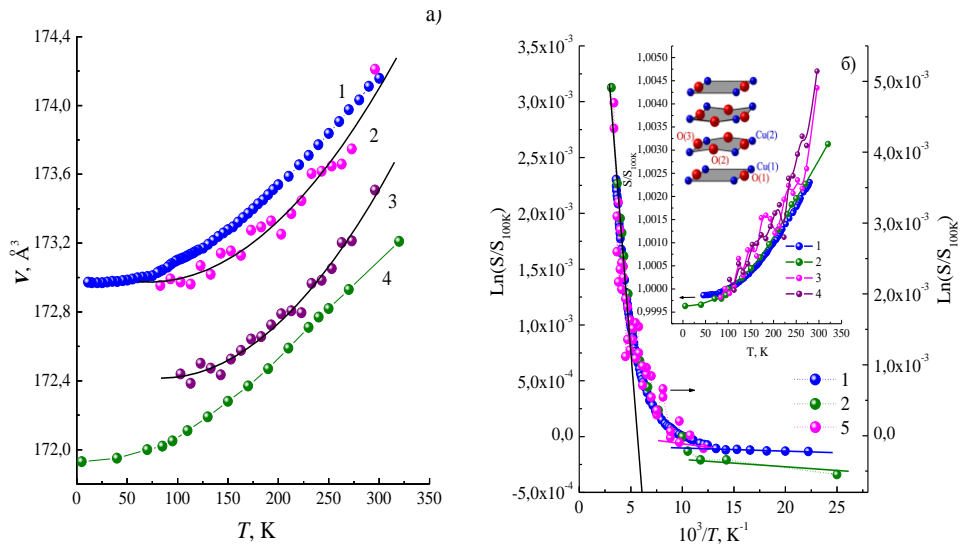


Рис. 5.1. Температурные зависимости объема – а) и площади – б) элементарной ячейки: 1 - [53], 2 и 3 – данные для пористой и плотной нанокерамик ($\sim 3,0 \text{ г/см}^3$ и $\sim 5,7 \text{ г/см}^3$) [91], 4 - [111], 5- данные 2 и 3 для плотной и неплотной нанокерамик из работы [91]

На температурных зависимостях параметров и объема решетки, характерных монокристаллическим образцам, при некоторой температуре наблюдаются изломы, связанные с переходом в псевдощелевое состояние, суть которых, в практическом плане, подробно рассмотрена в работах [104-107]. Температуры, на которые приходятся эти изломы, зависят от уровня допирования. Заметим, для наших данных эти температуры необходимо считать усредненными по всем фазам. В работе [107] переход в псевдощелевое состояние, при котором проявляется изломом на температурной зависимости, связывается с обнаруженной ими фиксации площадей треугольников в углах гофрированных плоскостей CuO_2 . В связи с чем [107], эффект снижения рассеяния элементарных зарядовых возбуждений на фононах решетки связан с неизменностью этих площадей ниже определенной температуры. Более того, предполагается, что ниже T_c следует ожидать неизменность всей площади плоскостей CuO_2 , что, собственно, можно видеть на рисунке 5.1 б).

Ниже приводятся сведения о термической деформации решетки номинально однофазных, оптимально допированных образцов YBCO из работ [8, 53], которые позволяют установить достоверность полученных нами

результатов подобных исследований для многофазных монокристаллических образцов.

На рисунке 5.2 приведены результаты дифракционных исследований высокого разрешения из работы [53] с использованием синхротронного рентгеновского излучения.

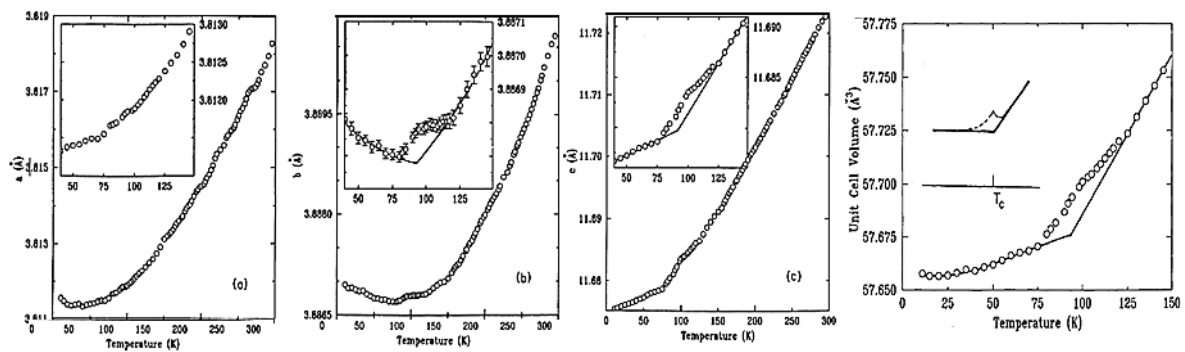


Рис. 5.2. Результаты дифракционных исследований температурных зависимостей параметров и объема решетки YBCO из работы [53]

Согласно [53] точность полученных данных по температурным зависимостям параметров решетки, намного превышает точность всех имеющихся на то время измерений. Одномонокристаллы YBCO ($T_c = 92.3$ К и ширина перехода 0,2 К) обеспечивали высокое разрешение термической деформации. Результаты исследования методом дифракции, с таким большим числом точек в интервале от комнатных температур до 10 К, являются редкими и, пожалуй, единственными. Тем не менее, автору не удалось детально разрешить сингулярности параметров и объема решетки при температуре перехода в сверхпроводящее состояние ($T_c = 92.3$ К), указанной в работе. Более того, положительное аномальное отклонение (рис. 5.2 b и c от плавной температурной зависимости размыто в области от ~ 120 К до 80 К. Обращает на себя внимание и отсутствие точек, непосредственно, вблизи температуры перехода $T_c = 92.3$ К. Это указывает на то, что исследованный в работе [53] образец многофазный по содержанию кислорода. Об этом свидетельствуют наблюдаемые отклонения от регулярности температурных зависимостей на рис. 5.2 b и c. Здесь (рис. 5.2 b) наблюдается уменьшение

параметра b после положительного эффекта стрикции при переходе (рис. 1.12 и 1.13) в сверхпроводящее состояние.

На рисунке 5.3 приведены сведения автора [8], который впервые детально исследовал температурную зависимость параметров решетки микрокристаллического образца YBCO с $T_c = 89.9$ К, непосредственно, в области перехода в сверхпроводящее состояние. В п.1 приведена аномалия температурной зависимости объема (рис. 1.11 а) в области T_c из этой работы. На рисунке 5.3 а) приведены температурные зависимости коэффициентов теплового расширения параметров решетки и объема по экспериментальным данным из таблицы, приведенной в работе [8].

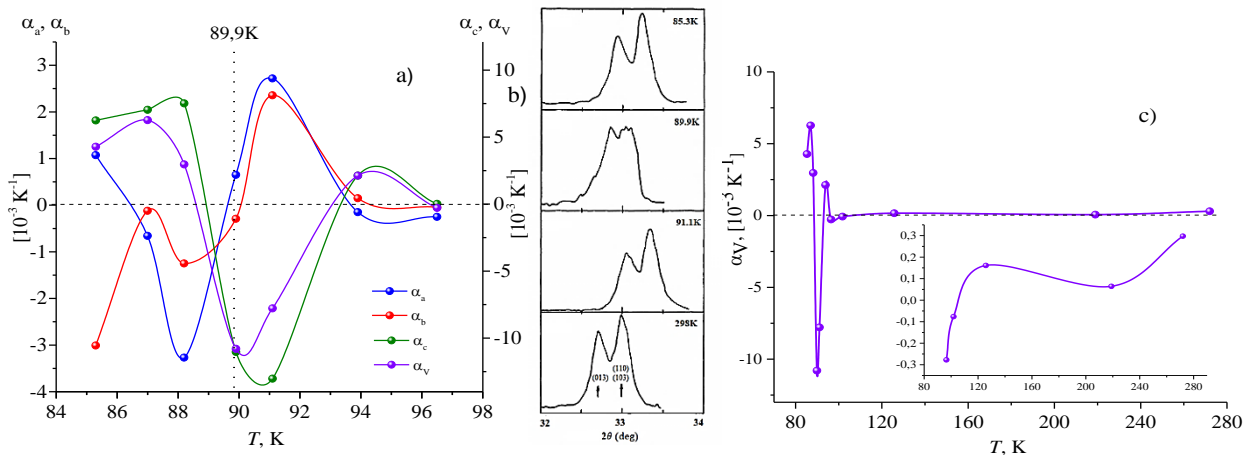


Рис. 5.3. Температурные зависимости коэффициентов теплового расширения параметров решетки и объема в области перехода YBCO ($T_c = 89,9$ К) в СП состояние по экспериментальным данным из работы [8] (адаптированный рисунок)

Как видно, до перехода решетка сжимается, а переход в сверхпроводящее состояние сопровождается эффектом положительной стрикции (роста) объема при $T_c = 89.9$ К, как и для наших результатов. При этом отклонения температурных зависимостей коэффициентов теплового расширения параметров решетки, в среднем, происходят относительно их нулевых значений. Это ярко демонстрируется на рисунке 5.3 а. Заметим, изменение коэффициента теплового расширения в нормальном состоянии значительно меньше, чем после переходе (см. вставку на рис. 5.3 с). На рисунке 5.3 b из той же работы [8] видно изменение положение пиков,

отражающих положительную стрижку межатомных расстояний, в среднем по решетке при переходе в сверхпроводящее состояние. В этой работе оба параметра a и b до T_c возрастают, а сразу после, сжимаются. Тогда как результаты, приведенные на рисунках 1.12 и 1.13, и наши данные на рисунке 4.31 для монокристаллических образцов YBCO, демонстрируют для a и b противоположное отклонение от регулярной зависимости. Результаты, представленные на рисунках 1.12 и 1.13 были получены для монокристаллических образцов прецизионным емкостным методом. Как видно на рисунке 5.2, для монокристаллического образца [53] в области перехода в сверхпроводящее состояние наблюдается положительное аномальное отклонение на температурной зависимости параметра b , как и для наших результатов. В тоже время, аномалия в T_c на температурной зависимости параметра a того же образца [53], не разрешена.

5.2. Результаты исследования корреляции температурных коэффициентов электросопротивления и теплового расширения

С момента открытия ВТСП, особое внимание уделялось решению проблемы установления природы сверхпроводимости. При этом была известна закономерность (1.1), указывающая на линейную связь между температурными зависимостями атермического электросопротивления и коэффициента объемного расширения для классических металлов. Некоторые из этих металлов, например, свинец, являлись низкотемпературными сверхпроводниками, в то же время их свойства удовлетворяли [113] этой закономерности. Из (1.1) следовали [47, 114] очевидные критерии их перехода в сверхпроводящее состояние:

1. Чистый проводник (без остаточного сопротивления при 0 К) может перейти в сверхпроводящее состояние, если изменение его объема равно нулю;

2. При наличии остаточного сопротивления, изменение объема должно быть отрицательным и таким, чтобы слагаемое в (1.1), отражающее

температурную зависимость электросопротивления, было равно остаточному значению электросопротивлению.

Обоснованием этих критериев служили данные из работы [115], согласно которым металлические сверхпроводники ниже T_c , как правило, имеют нулевые или отрицательные значения коэффициента теплового расширения. Такой эффект наблюдался [8, 53], в частности и для YBCO. Смущало только то, что в YBCO нет обобществленных зарядовых возбуждений как в металлах. Как было отмечено в п. 1.2.2, они относятся к проводникам с неклассической проводимостью, в которых, наряду с релаксацией зарядов, наблюдается изменение их концентрации. В этом случае, как видно из этого пункта, следует ожидать корреляцию между температурными коэффициентами электросопротивления и теплового расширения.

В настоящем пункте рассматриваются результаты температурных коэффициентов электросопротивления и теплового расширения для микро- и монокристаллических образцов YBCO со структурой орто-I, допирование которых близко к оптимальному, и с различной шириной области перехода в сверхпроводящее состояние. Особенность их в том, что ширина перехода зависит от количества сверхпроводящих фаз, поэтому представляется возможность обнаружить проявление особенностей температурных коэффициентов электросопротивления и теплового расширения вблизи T_c для каждой из фаз одного и того же образца.

Ниже приводятся результаты, свидетельствующие о наличии корреляции температурных зависимостей температурных коэффициентов электросопротивления и теплового расширения для микрокристаллических и монокристаллических образцов со сравнительно высоким и низким содержанием сверхпроводящих фаз.

Анализ связи электросопротивления с термической деформацией решетки YBCO до и после перехода в сверхпроводящее состояние выполнен

для трех микрокристаллических многофазных образцов и монокристаллического образца насыщенного кислородом, в таком же многофазном образце. Кристаллитам всех образцов была характерна текстура роста в направлении параметра c .

На рисунках 5.4 а – d приведены результаты зависимостей температурных коэффициентов сопротивления и объемного расширения ($\alpha_p = d\rho/\rho dT$ и $\alpha_v = dV/VdT$) от температуры и корреляционного анализа этих зависимостей для микрокристаллического образца YBCO-2. На рисунке 5.4 а приведены температурные зависимости этих коэффициентов для двух интервалов от $\sim 290\text{K}$ до $\sim 140\text{K}$ и от $\sim 120\text{K}$ до $\sim 95\text{K}$ (на вставке этого рисунка) до перехода в сверхпроводящее состояние.

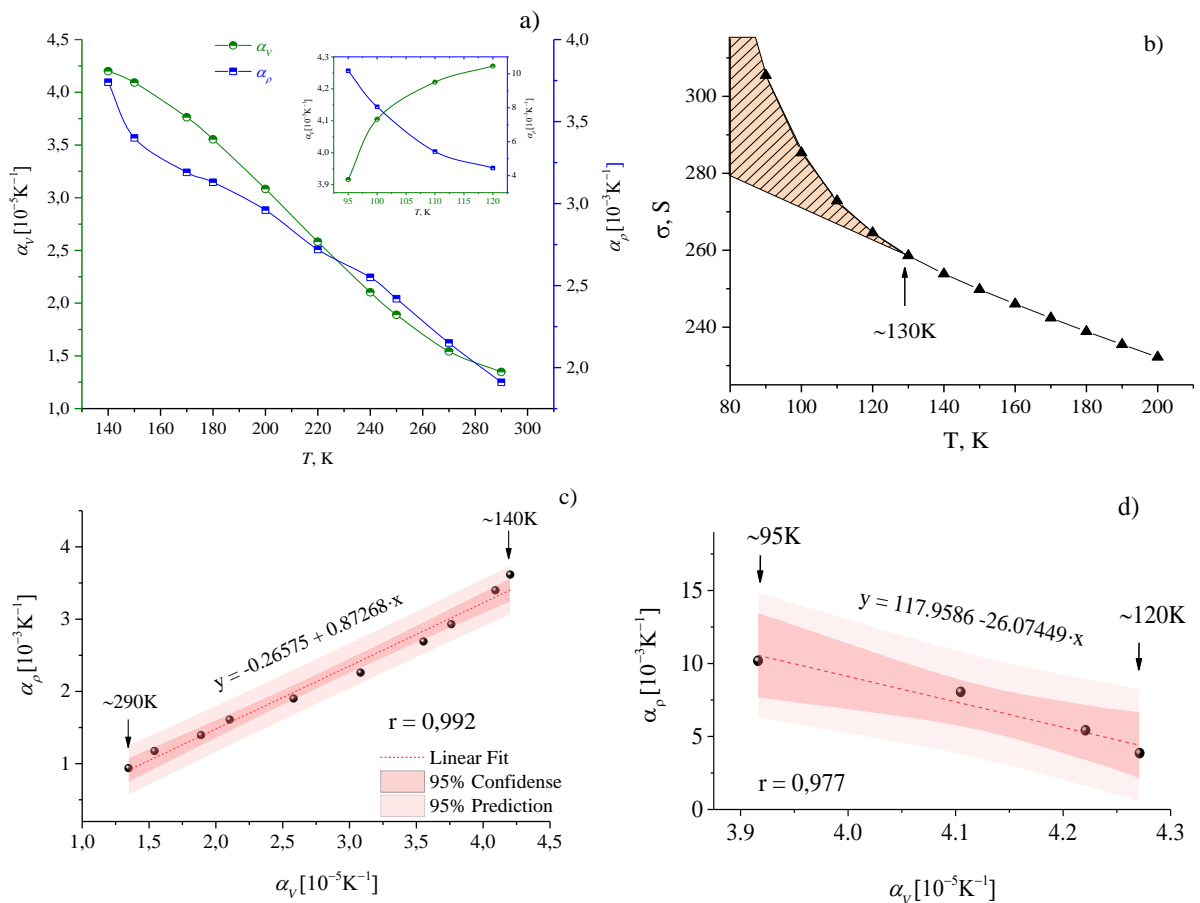


Рис. 5.4. Зависимости температурных коэффициентов теплового расширения α_v и электросопротивления α_p – а), а так же электропроводности σ – б) образца YBCO-2 от температуры. Корреляции α_v и α_p в нормальном состоянии – с) и псевдощелевом состоянии – д)

Характеры зависимостей $\alpha_v(T)$ и $\alpha_p(T)$ на этих интервалах различны. На рисунке 5.4 б видно, что проводимость ниже 130К возрастает ввиду наступления псевдощелевого состояния. На рисунках 5.4 с и d приведены результаты корреляционного анализа зависимостей параметров $\alpha_p(T)$ от $\alpha_v(T)$ в нормальном и псевдощелевом состояниях. Как видно они линейны с коэффициентами корреляции r , в среднем ~ 0.98 . До псевдощелевого состояния корреляция прямая, а в псевдощелевом состоянии она обратна с коэффициентами корреляции 0.992 и 0.977 соответственно.

На рисунках 5.5 а – d приведены температурные зависимости $d\rho/dT$, V , $\alpha_v(T)$, $\alpha_p(T)$ и теплоемкости C_p/T в области сверхпроводящего перехода для микрокристаллического образца YBCO-2.

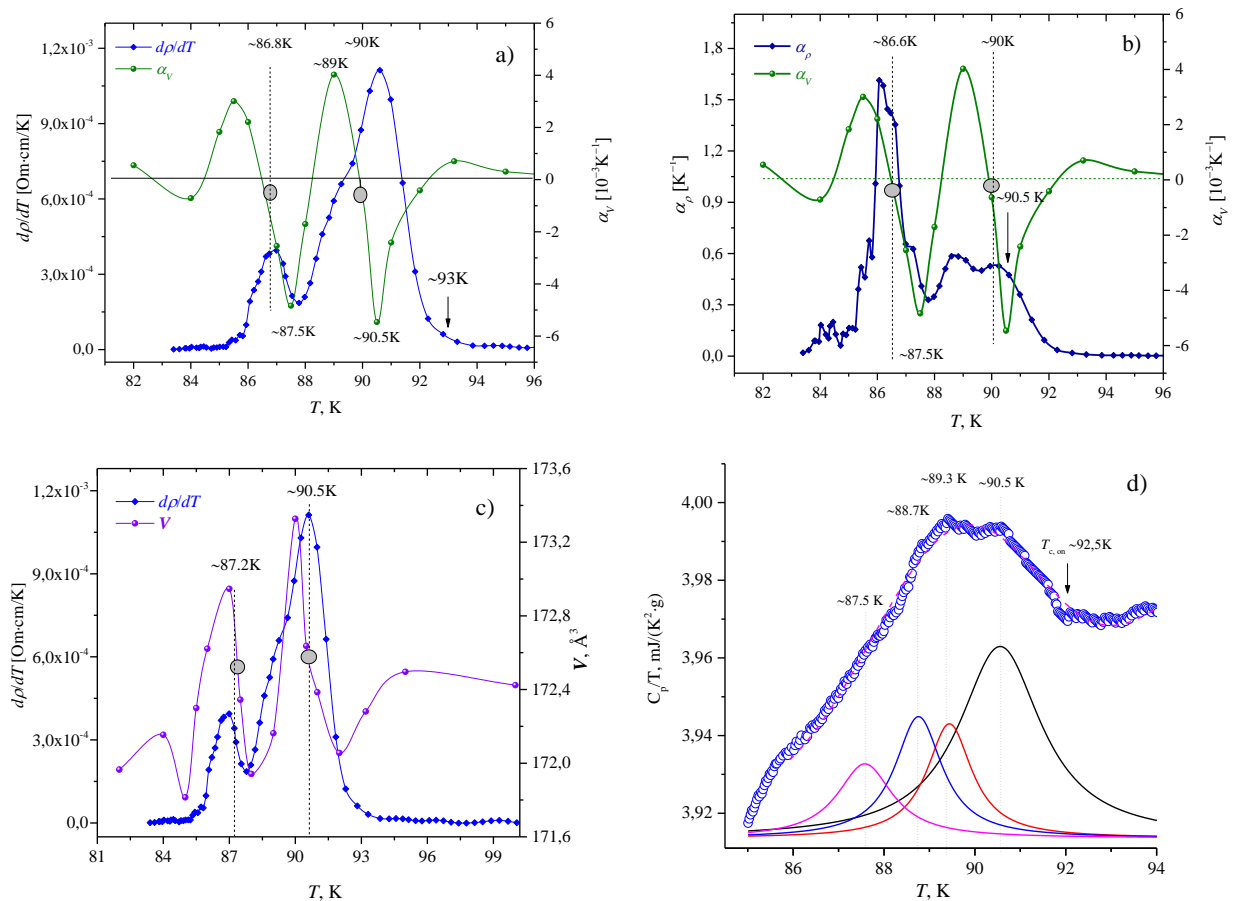


Рис. 5.5. Температурные зависимости $d\rho/dT$, V , α_v , α_p и теплоемкости C_p/T в области сверхпроводящего перехода для микрокристаллического образца YBCO-2. Значения T_c , определяемые зависимостями V , α_v от температуры, обозначены серыми кружками

Образец содержит несколько сверхпроводящих фаз с различным уровнем допирования и обладает большой ($\Delta T \approx 7$ К) шириной перехода. Производная температурной зависимости электросопротивления демонстрирует два максимума, соответствующие срединным значениям T_c равным ~ 87 К и ~ 90 К. На кривых наблюдаются нерегулярности в виде максимумов и минимумов функций dp/dT , α_p , α_v и C_p/T от температуры. Начало перехода (~ 93 К) в сверхпроводящее состояние проявляется (рис. 5.5a - d) на всех свойствах этого образца. На температурной зависимости dp/dT (рис. 5.5a и 5.5c) – это начало выхода на экстремаль. Экстремаль указывает на срединное значение T_c , для каждой фазы, установленное по температурной зависимости электросопротивления на интервале перехода в сверхпроводящее состояние. Объем V и объемная термическая деформация $\alpha_v = dV/VdT$ решетки ниже ~ 93 К (рис. 5.5a, 5.5b и 5.5c) отклоняется (сжимается) относительно регулярной температурной зависимости. Для однофазных образцов с $\Delta T \leq 1$ К после достижения минимума, значения V резко (стрикция) возрастают в T_c [8]. В многофазных образцах с $\Delta T > 1$ К, ввиду размытости перехода, значение T_c приходится на температуру в области роста объема (рис. 5.5c). Аномалии изменения термической деформации $\alpha_v = dV/VdT$ в отличие от аномалии изменения электросопротивления (dp/dT) от своих нулевых значений происходят с изменением знака термической деформации. Значения T_c , определяемые по dp/dT и dV/VdT , как видно на рисунках 5.5a, 5.5b и 5.5c согласуются, в пределах не более ± 0.5 К для dp/dT и $V(T)$, а также для $\alpha_p(T)$ и $\alpha_v(T)$. После перехода каждой фазы в сверхпроводящее состояние изменение объема стремится к нулю, поскольку термическая деформация происходит с изменением знака. Максимум на линии (штриховой), описывающей температурную зависимость теплоемкости (рис.5.5d) приходится на температуры $T_c = 90 \pm 0.5$ К, как и для значений dp/dT и dV/VdT . На рисунке 5.5b представлены данные по $\alpha_p(T)$ и $\alpha_v(T)$, где видно, что зависимость $\alpha_p(T)$ хорошо разрешает сверхпроводящий переход второй фазы с $T_c \approx 87$ К.

На рисунках 5.6 и 5.7 приведены температурные зависимости $d\rho/dT$, объема решетки V , теплоемкости C_p/T и α_V , α_ρ в области сверхпроводящего перехода для микрокристаллического образца YBCO-3. Начало перехода ~ 90.5 К проявляется на всех свойствах (рис. 5.6) этого образца в виде подъема на экстремаль для зависимости $d\rho/dT$ и уменьшения объема до минимума, после которого он резко возрастает. Здесь, как и на рисунке 5.5а, максимумы на температурной зависимости $d\rho/dT$, определяющие значение температуры T_c при переходе, в пределах погрешности определения $d\rho/dT$ и α_V , приходятся на температуры стрикции объема.

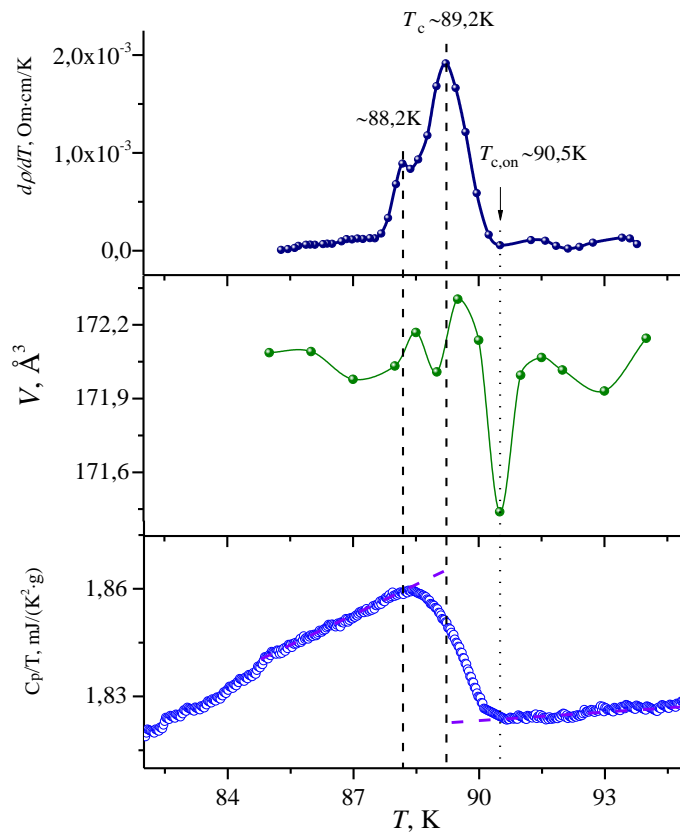


Рис. 5.6. Температурные зависимости $d\rho/dT$, V и C_p/T в области сверхпроводящего перехода для микрокристаллического образца YBCO-3

Эти температуры хорошо согласуются и с температурой ~ 89 К аномалии теплоемкости полученной экстраполяцией температурной зависимости теплоемкости от низких и высоких температур.

Коэффициент теплового расширения $\alpha_V(T)$ для доминирующей фазы в области сверхпроводящего перехода меняется в пределах $\pm 4 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ относительно его нулевого значения. Температуры, на которые приходится аномалии на $\alpha_V(T)$ и α_p (рис. 5.7) согласуются с T_c на $C_p(T)/T$.

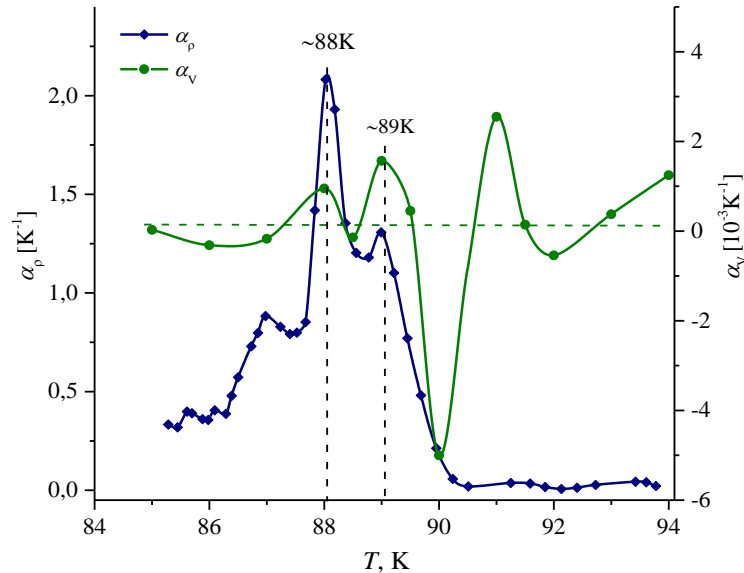


Рис. 5.7. Температурные зависимости α_V и α_p в области сверхпроводящего перехода для микрокристаллического образца YBCO-3

Аналогичные результаты наблюдаются и для микрокристаллического образца YBCO-4 с шириной перехода $\sim 3\text{K}$ в сверхпроводящее состояние. Как видно, на температурной зависимости dp/dT начало перехода ($T_{c,on}$) наблюдается при $\sim 83\text{K}$, что совпадает с началом уменьшения (сжатия) объема с расхождением значений $T_c \pm 0.5\text{K}$. После достижения минимума происходит рост объема (рис. 5.8a), с точкой перегиба при температуре $\sim 82\text{K}$. Максимум для зависимости dp/dT от температуры наблюдается при температуре 81.7K .

Определение изменения объема при температуре ниже 80K связано с трудностями методики исследования при более низких температурах. Коэффициент теплового расширения $\alpha_V(T)$ в области сверхпроводящего перехода меняется в пределах $\pm 10^{-3} \text{K}^{-1}$ относительно его нулевого значения, при этом нерегулярности на $\alpha_V(T)$ согласуются с изменениями на $\alpha_p(T)$ (рис. 5.8b).

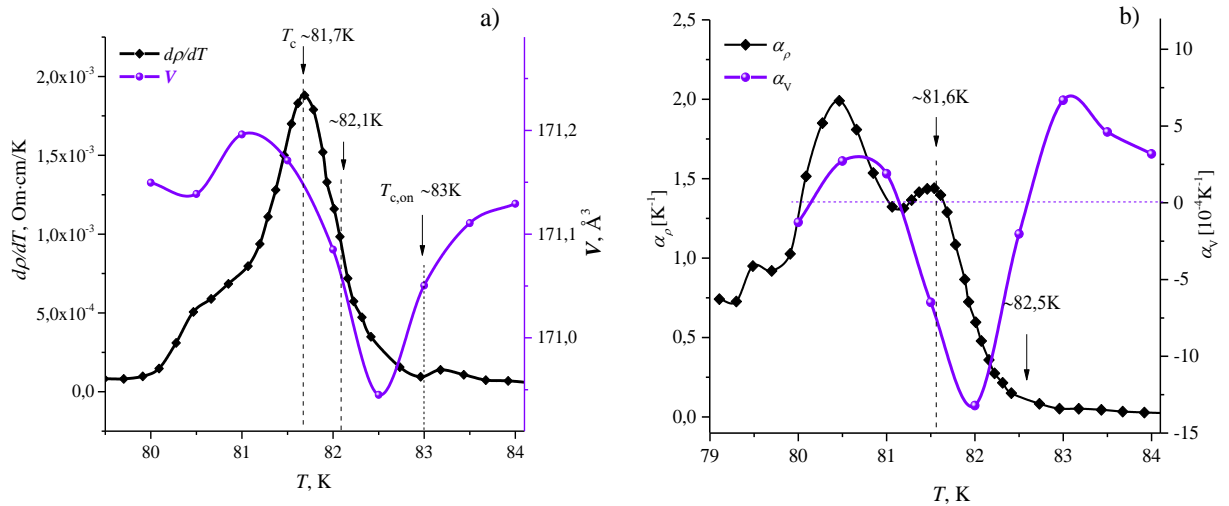


Рис. 5.8. Температурные зависимости $d\rho/dT$, V – а) и α_V , α_ρ – б) в области сверхпроводящего перехода для микрокристаллического образца YBCO-4

На рисунке 5.9а представлены температурные зависимости α_V и α_ρ монодоменного образца YBCO-Mc в нормальной фазе, полученные по полиномам, описывающим экспериментальные данные, приведенные на рисунках 4.10 и 4.30. Эти зависимости отражают усредненные данные свойств всех фаз, содержащихся в этом образце. Наблюдаемое на рисунке 5.9 поведение α_ρ от температуры, согласно сведениям, приведенным в работе [90], характерно монокристаллическому образцу с содержанием кислорода на уровне 6.8. На рисунке 5.9б представлены результаты корреляционного анализа для трех областей температурных зависимостей α_ρ и α_V для монодоменного образца YBCO-Mc нормальной фазе. Деление на три участка было необходимо ввиду изменения производной этих зависимостей при двух температурах (130K и 230K). Согласно этому анализу, корреляция на всех участках прямая с коэффициентами корреляции ~ 0.99 .

На рисунке 5.10 представлены данные по температурным зависимостям α_V и α_ρ монодоменного образца YBCO –Mc при переходе в сверхпроводящее состояние. Они получены на основе результатов исследования температурных зависимостей электросопротивления и термической деформации параметров решетки (см. рис. 4.10 и 4.33 соответственно) в интервале перехода в

сверхпроводящее состояние. Значение T_c , определяемое по температурной зависимости $d\rho/dT$, приходится на $\sim 86.5\text{K}$ (рис. 4.10).

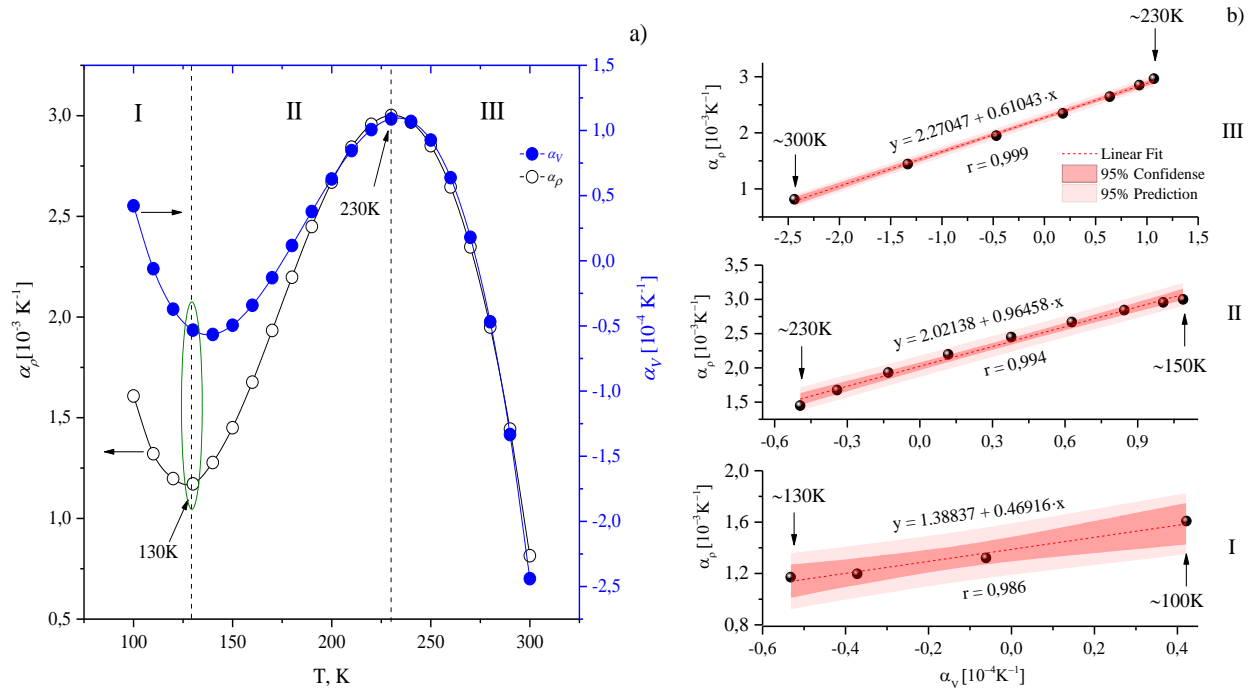


Рис. 5.9. Температурные зависимости ТКС и КТР и зависимости α_ρ от α_V для монодоменного образца YBCO-Mc в нормальном состоянии

Пик, соответствующий средней температуре T_c для температурного коэффициента электросопротивления $\alpha_\rho = d\rho/\rho dT$ (рис. 5.10) смещено и приходится на $\sim 86,2$ К. Это значение хорошо согласуется с срединным значением $\sim 86,4$ температуры для α_V , расположенным между температурами ~ 86 К и $\sim 86,6$ где наблюдается положительная стрижия объема основной сверхпроводящей фазы для этого образца.

Как видно на рисунке 5.1 изменение объема и площади элементарной ячейки стремятся к нулю после перехода в сверхпроводящее состояние. Ниже температуры $\sim 170\text{K}$ (псевдощель) изменение площади плоскостей CuO_2 , в среднем по решетке, (вставка на рис. 5.1) резко уменьшается, а ниже T_c — стремится к постоянной величине. Эти результаты подтверждаются (рис. 4.33) нашими данными.

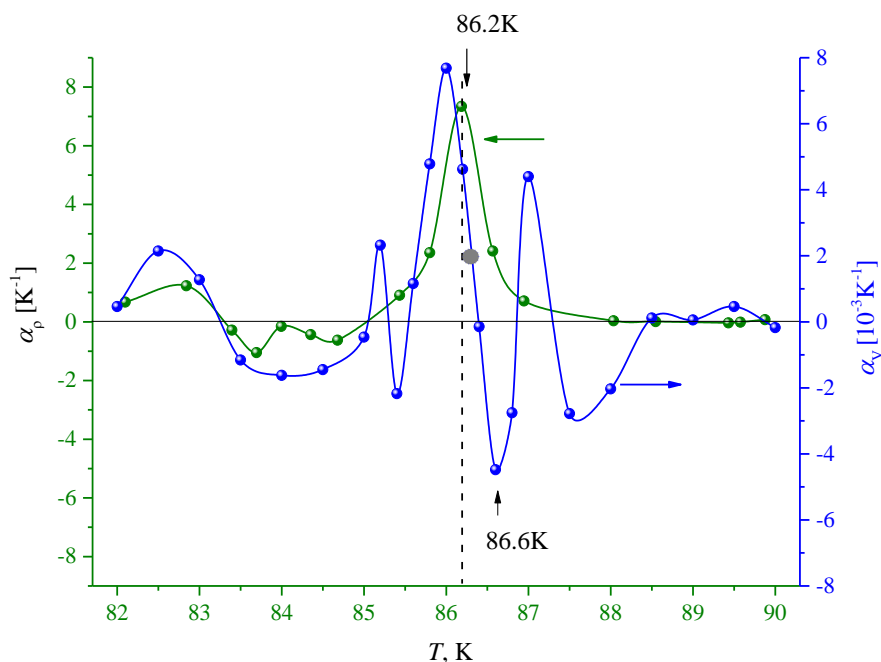


Рис. 5.10. Корреляция температурных зависимостей α_p и α_v для монокристаллического образца YBCO-Mc в интервале перехода в сверхпроводящее состояние

На этих зависимостях наблюдается значительная аномалия в области $\sim 86.3 \pm 0.3 \text{ K}$, в виде отклонений в сторону положительных и отрицательных значения α_v относительно его нулевого значения, при переходе в сверхпроводящее состояние, с отклонением примерно $\pm 6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, соответственно. Максимум значения α_p , приходящийся на температуру срединного значения T_c для α_v , согласуется с срединным значением температуры положительной стрикции объема. До и после полного перехода образца в сверхпроводящее состояние эти параметры α_v и α_p принимают нулевые значения, в пределах погрешности их определения. Нулевое значение α_v после перехода в сверхпроводящее состояние означает, что объем в этом состоянии, практически, не зависит от температуры. Это со всей очевидностью следует из результатов, представленных на рисунках 4.23, 4.30 – 4.32, 5.1 – 5.3. В основном, эти результаты подтверждают указанные выше критерии, приведенные в работах [47, 110]. Однако, поскольку ВТСП не являются классическими проводниками, следует дополнить эти критерии с учетом специфики этих материалов.

Выводы к главе 5

Результаты исследования структуры и свойств YBCO дополняют сведения из литературы о том, что изменение кислородной стехиометрии при постоянной температуре, приводит к незначительной деформации решетки и изменению его проводимости от диэлектрика до сверхпроводника, а сверхпроводящий переход сопровождается аномалиями на температурных зависимостях объема и параметров решетки в T_c .

Установлено, что для зависимостей температурных коэффициентов электросопротивления и теплового расширения от температуры, полученных на одних и тех же микро- и монокристаллических образцах YBCO, до сверхпроводящего перехода наблюдается линейная связь с коэффициентом корреляции ~ 0.98 .

Ширина перехода в сверхпроводящее состояние для многофазных образцов определяется числом доминирующих сверхпроводящих фаз. Для каждой фазы всех исследованных образцов начало сверхпроводящего перехода, определяемое по температурной зависимости электросопротивления, сопровождается сжатием решетки, после которого происходит рост объема в области средних значений T_c этих фаз. После перехода в сверхпроводящее состояние изменение объема каждой из фаз стремится к нулю.

Зависимости температурных коэффициентов электросопротивления $\alpha_\rho(T) = d\rho/\rho dT$ и теплового расширения $\alpha_v(T) = dV/V dT$ многофазных образцов в T_c каждой из сверхпроводящих фаз представляются отклонениями от оси, где их значения равны нулю. Эти отклонения происходят примерно при одной и той же температуре, в пределах погрешности определения соответствующих параметров. Отклонения $\alpha_v(T)$, в отличие от отклонения $\alpha_\rho(T)$ в T_c происходят с изменением знака. Для каждой из фаз отклонения $\alpha_v(T)$ находятся в пределах аномалии, обычно, наблюдаемой для YBCO с одной оптимально допированной сверхпроводящей фазой.

Основные результаты и выводы

1. Получены микрокристаллические образцы YBCO с различной шириной перехода в сверхпроводящее состояние: 11К (YBCO-1), 7К (YBCO-2), 4К (YBCO-3), 3К (YBCO-4), содержащие преимущественно фазы со значениями T_c равными: для первого ~88К и ~93К; второго ~87К и ~90К; третьего ~88К и ~89К; четвертого ~81К и ~82К образцов.

2. В процессе варьирования технологическими режимами удалось получить образцы керамик на основе YBCO (НОУ-ХАУ) с преимущественной текстурой роста в направлении параметра c . Это позволило повысить достоверность полученных температурных зависимостей параметров решетки для микрокристаллических образцов на порошковом дифрактометре по изменению положению пиков на рентгенограмме.

3. Монодоменный образец с низким уровнем допирования был дополнительно насыщен лабильным кислородом в микрокристаллическом порошке того же состава. После насыщения образец содержал преимущественно фазу с T_c ~86,5К и шириной перехода ~2,3К. Температурные зависимости параметров решетки после насыщения этого образца получены на монокристалльном дифрактометре.

4. Значения температур, соответствующих сверхпроводящему переходу и аномалиям в нормальном состоянии, устанавливались по результатам температурных зависимостей электросопротивления, теплового расширения и теплоемкости, полученным в разных лабораториях на одних и тех же образцах. В пределах погрешности изменения соответствующих параметров эти значения согласуются, что дало возможность исследовать связь свойств этих образцов.

5. Выполнен корреляционный анализ зависимостей температурных коэффициентов электросопротивления и теплового расширения от температуры, полученных на одних и тех же микрокристаллических и монодоменном образцах YBCO, в нормальном и псевдоцелевом состояниях до

сверхпроводящего перехода, а также установлена связь этих свойств на интервале перехода в сверхпроводящее состояние.

6. В микрокристаллическом образце YBCO-2 наблюдается изменение угла наклона температурных зависимостей электросопротивления и объема в области ~ 150 К. На интервале от ~ 290 К до ~ 140 К, до достижения псевдощелевого состояния, наблюдается прямая линейная связь между этими параметрами с коэффициентом корреляции ~ 0.992 . В псевдощелевом состоянии, на интервале от 120 К до 95 К, корреляция также линейная, но обратная. Коэффициент корреляции составляет около ~ 0.977 .

7. Для монокристаллического образца при температурах 230 К и 130 К происходит изменение наклона зависимостей электросопротивления и объема. Эти изменения связаны с переходом в псевдощелевое состояние материала. Существует линейная корреляция между электросопротивлением и объемом образца с коэффициентом корреляции, близким к 0.99.

8. Для каждой фазы всех исследованных образцов начало сверхпроводящего перехода, определяемое по температурной зависимости электросопротивления, сопровождается сжатием решетки, после которого происходит рост объема в области срединных значений T_c этих фаз на зависимости $d\rho/dT$. После перехода каждой фазы в сверхпроводящее состояние изменение объема стремится к нулю.

Список литературы

1. Albiss, B. A. Applications of YBCO-coated conductors: a focus on the chemical solution deposition method / B.A. Albiss, I.M. Obaidat // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – Т. 20. – №. 10. – С. 1836-1845.
2. Tulina, N.A. Memristive Properties of Oxide-based High-Temperature Superconductors / N.A. Tulina, A.A. Ivanov // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2020. – V. 33. – P. 2279–2286.
3. Kockum, A.F. Quantum Bits with Josephson Junctions. In: Tafuri, F. (eds) *Fundamentals and Frontiers of the Josephson Effect*. / A.F. Kockum, F. Nori // *Springer Series in Materials Science*. – 2019. – V. 286– P. 703- 741.
4. Singh, N. Leading theories of the cuprate superconductivity: A critique / N. Singh // *Physica C: Superconductivity and its Applications*. – 2021. – Т. 580. – С. 1353782.
5. Веденеев, С. И. Проблема псевдощели в высокотемпературных сверхпроводниках / С.И. Веденеев // *Успехи физических наук*. – 2021. – Т. 191. – №. 9. – С. 937-972.
6. Займан, Дж. Принципы теории твердого тела. – М.: Мир, 1974. – 472.
7. Cava, R.J. Structural anomalies, oxygen ordering and superconductivity in oxygen deficient $Ba_2YCu_3O_x$ / R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr., L.W. Rupp Jr. // *Physica C: Superconductivity*. – 1990. – Т. 165. – №. 5-6. – С. 419-433.
8. Srinivasan, R. Anomalous variation of the c lattice parameter of a sample of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ through the superconducting transition / R. Srinivasan, K.S. Girirajan, V. Ganesan, V. Radhakrishnan, G.S. Rao // *Physical Review B*. – 1988. – V. 38. №.1. – P. 889-892.
9. Schneider, T., Singer, J. M. *Phase Transition Approach to High Temperature Superconductivity-Universal Properties of Cuprate Superconductors*. – World Scientific, 2000.

10. Климонтович, Ю.Л. О спектрах систем взаимодействующих частиц и коллективных потерях при прохождении заряженных частиц через вещество / Ю.Л. Климонтович, В.П. Силин // *Успехи физических наук*. – 1960. – Т. 70. – №. 2. – С. 247-286.
11. Брандт, Н.Б., Кульбачинский, В.А. Квазичастицы в физике конденсированного состояния. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Физматлит, 2016. – 632 с.
12. Блатт, Ф. Дж. Теория подвижности электронов в твердых телах. – М.: ГИФМЛ, – 1963. – 223 с.
13. Электроны проводимости / Алексеевский Н.Е., Гайдуков Ю.П., Грибников З.С. и др. Под ред. М.И. Каганова, В.С. Эдельмана. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1984. – 416 с.
14. Пайерлс, Р. Построение физических моделей // *Успехи физических наук*. – 1983. – Т. 140. – №. 6. – С. 315-332.
15. Гантмахер, В. Ф. Электроны в неупорядоченных средах. – М.: Физматлит, – 2013. – 288 с.
16. Копаев, Ю.В. С купратным багажом к комнатнотемпературной сверхпроводимости / Ю.В. Копаев, В.И. Белявский, В.В. Капаев // *УФН*. – 2008. – Т. 178, №2. – С. 202-210.
17. Садовский, М.В. Высокотемпературная сверхпроводимость в монослоях FeSe // *УФН*. – 2016. – Т.186. №10. – С.1035-1057.
18. Doiron-Leyraud, O. Pseudogap phase of cuprate superconductors confined by Fermi surface topology / O. Doiron-Leyraud, S. Cyr-Choinière, A. Badoux, C. Ataei, A. Collignon, et al. // *Nature communications*. -2017. – V. 8(1). – P. 1-7.
19. Keimer, B. From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides / B. Keimer, S.A. Kivelson, M.R. Norman, S. Uchida, J. Zaanen. *Nature*. – 2015. – V. 518(7538). – P. 179-186.
20. Giraldo-Gallo, P. Scale-invariant magnetoresistance in a cuprate superconductor / P. Giraldo-Gallo, J. A. Galvis, Z. Stegen, K. A. Modic, F. F. Balakirev, J.B.

- Betts, X. Lian, C. Moir, S.C. Riggs, J. Wu, A.T. Bollinger, X. He, I. Božović, B.J. Ramshaw, R.D. McDonald, G.S. Boebinger, A. Shekhter // *Science*. – 2018. – V. 361(6401). – P. 479-48.
21. Barišić, N. Universal sheet resistance and revised phase diagram of the cuprate high-temperature superconductors / N. Barišić, M.K. Chana, Y. Lie, G. Yua, X. Zhaoa, M. Dressel, A. Smontara, M. Grevena // *PNAS*. – 2013. – V. 110. No.30. – P. 12235–12240.
22. Гантмахер, В.Ф., Левинсон *И.Б.* Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках. – М.: Наука, 1984. – 350 с.
23. Пиппард, А. Физика колебаний. Квантово-механические системы: Пер. с англ. Д. А. Соболева / Под ред. А. Н. Матвеева. Предисл. А. Н. Матвеева. – М.: Выс. шк., 1989. – 263 с.
24. Палчаев, Д.К. Закономерности, описывающие связи электрических, тепловых и механических свойств твердых тел. – Махачкала: Издательство ДГУ, 2016. – 264 с.
25. Палчаев, Д.К., Мурлиева, Ж.Х. Связь электро-теплосопротивлений с термической деформацией выше и ниже температур фазовых переходов и инверсии знака агармонизма решетки: монография. – Махачкала: Издательство ДГУ, 2021. – 240 с.
26. Палчаев, Д.К., Мурлиева, Ж.Х. Формирование зарядовых возбуждений и их релаксация в конденсированных средах: монография. – Махачкала: Издательство ДГУ, 2022. – 102 с.
27. Палчаев, Д.К. Линейная связь электросопротивления никеля с изобарной термической деформацией выше и ниже температуры Кюри / Д.К. Палчаев, Ж.Х. Мурлиева, Е.Д. Борзов // *Письма в ЖТФ*. 2002. Т. 28, вып. 18. – С. 48–53.
28. Abdulagatov, I.M. Thermal Expansion and Kinetic Coefficients of Crystals / I.M. Abdulagatov, Zh.Kh. Murlieva, D.K. Palchaev, K.K. Kazbekov, M.M.

- Maangalov // J. of Physics and Chemistry of Solids. 2007. Vol. 68. – Pp. 1713–1720.
29. Палчаев, Д.К. Связь удельного электросопротивления металлов с термической деформацией / Д.К. Палчаев, Ж.Х. Мурлиева, К.К. Казбеков // ТВТ. 2007. Т. 45, № 5. – С. 700–706.
30. Палчаев, Д.К. Формирование сечения рассеяния электронов на тепловых возбуждениях решетки в нержавеющей стали / Д.К. Палчаев, Ж.Х. Мурлиева, М.Э. Исхаков, А.Г. Мозговой, М.П. Фараджева // Известия РАН. Серия физическая. 2010. Т. 74, № 5. – С. 693–696.
31. Исхаков, М.Э. Электросопротивление и тепловое расширение электронных соединений на основе Cu и Zn / М.Э. Исхаков, Ж.Х. Мурлиева, Д.К. Палчаев // Известия РАН. Серия физическая. 2011. Т. 75, № 8. – С. 1186–1189.
32. Мурлиева, Ж.Х. Температурная зависимость электросопротивления сплавов, обусловленная динамическим и статическим беспорядками / Ж.Х. Мурлиева, М.Э. Исхаков, Д.К. Палчаев, М.П. Фараджева, Д.Г. Черных // Теплофизика высоких температур. 2012. Т. 50, № 4. – С. 644–652.
33. Palchaev, D.K. Thermal Expansion and Electrical Resistivity Studies of Nickel and ARMCO Iron at High Temperatures / D.K. Palchaev, Zh.Kh. Murlieva, S.H. Gadzhimagomedov, M.E. Iskhakov, M.Kh. Rabadanov, I.M. Abdulagatov // International journal of thermophysics. 2015. Vol. 36. – P. 3186–3210.
34. Murlieva, Z.K. Thermal expansion and electrical resistivity of the intermetallic compound $Ti_{67}Al_{33}$ / Z.K. Murlieva, D.K. Palchaev, M.E. Iskhakov, M.K. Rabadanov, U.U. Bagomedova // High Temperature. – 2019. – V. 57. №. 2. – P. 182-185.
35. Мурлиева, Ж.Х. Особенности температурных зависимостей электросопротивления и теплового расширения титан-алюминиевого интерметаллида / Ж.Х. Мурлиева, М.Э. Исхаков, М.Х. Рабаданов, Д.К. Палчаев, С.Х. Гаджимагомедов, М.А. Чабталов // Вестник Дагестанского

- государственного университета. Серия1: Естественные науки. –2019. –Т. 34. –№. 3. С. 37-43.
36. Palchaev, D.K. Relationship between electrical resistance and thermal expansion coefficient in YBCO and $Ti_{67}Al_{33}$ / D.K. Palchaev, Z.K. Murlieva, M.K. Rabadanov, S.K. Gadzhimagomedov, M. E. Iskhakov, R. M. Emirov // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2020. – Т. 1686. – №. 1. – С. 012051.
37. De Souza, M. Anomalous lattice response at the Mott transition in a quasi-2D organic conductor / M. de Souza, A. Brühl, Ch. Strack, B. Wolf, D. Schweitzer, M. Lang // Physical review letters. – 2007. – Т. 99. – №. 3. – С. 037003.
38. Жданов, К.Р. Спиновый переход и тепловое расширение в слоистом кобальтате $GdBaCo_2O_{5.5}$ / К.Р. Жданов, М.Ю. Каменева, Л.П. Козеева, А.Н. Лавров // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – №. 8. – С. 1570-1575.
39. Пудалов, В.М. Дилатометрические исследования энергетического спектра электронов проводимости олова. Электроны проводимости / Н.Е. Алексеевский, Ю.П. Гайдуков, З.С. Грибников и др. Под ред. М.И. Каганова, В.С. Эдельмана. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1984. – 416 с. С. 254-274.
40. Палчаев, Д.К. Влияние магнитных свойств на электросопротивление металлов группы железа / Д.К. Палчаев, Ж.Х. Мурлиева, И.М. Абдулагатов, С.Х. Гаджимагомедов, М.Э. Исхаков, М. Х. Рабаданов // Теплофизика высоких температур. – 2017. – Т. 55. – №. 3. – С. 402-409.
41. Ioffe, L.B. Non-Fermi-liquid metals / L.B. Ioffe, A.J. Millis // Physics-Uspekhi. – 1998. – Т. 41. – №. 6. – С. 595–604.
42. Varma, C.M. Colloquium: Linear in temperature resistivity and associated mysteries including high temperature superconductivity / C. M. Varma // Reviews of Modern Physics. – 2020. – Т. 92. – №. 3. – С. 031001-031015.
43. Legros, A. Universal T-linear resistivity and Planckian dissipation in overdoped cuprates / A. Legros, S. Benhabib, W. Tabis, F. Lalibert'e, M. Dion, M. Lizaire,

- B. Vignolle, D. Vignolles, H. Raffy, Z.Z. Li, P. Auban-Senzier, N. Doiron-Leyraud, P. Fournier, D. Colson, L. Taillefer, C. Proust // *Nature Physics*. – 2019. – Т. 15. – №. 2. – С. 142-147.
44. Pelc, D. Resistivity phase diagram of cuprates revisited / D. Pelc, M.J. Veit, C.J. Dorow, Y. Ge, N. Barišić, M. Greven // *Physical Review B*. – 2020. – Т. 102. – №. 7. – С. 075114.
45. Lang, M. Thermal expansion, sound velocities, specific heat and pressure derivative of T_c in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ / M. Lang, T. Lechner, S. Riegel, F. Steglich, G. Weber, T. J. Kim, M. Wilhelm // *Z. Phys. B – Condensed Matter*. – 1988. – Т. 69. – №. 4. – С. 459-463.
46. Слэтер, Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы. – М.: Мир, 1969. – 647 с.
47. Палчаев, Д.К, Мурлиева, Ж.Х. Электронная и фононная сверхпроводимость. Депонированная рукопись в ВИНТИ № 5090-В90 от 18.09.1990
48. Meingast, C. Large a-b anisotropy of the expansivity anomaly at T_c in untwinned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / C. Meingast, O. Kraut, T. Wolf, H. Wühl, A. Erb, G. Müller-Vogt // *Physical review letters*. – 1991. – Т. 67. – №. 12. – С. 1634-1637.
49. Hardy, F. Large Anisotropic Uniaxial Pressure Dependencies of T_c in Single Crystalline $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_2\text{As}_2$ / F. Hardy, P. Adelman, T. Wolf, H.V. Löhneysen, C. Meingast. // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – Т. 102. – С. 187004.
50. da Luz, M.S. High-resolution measurements of the thermal expansion of superconducting Co-doped BaFe_2As_2 / M. S. da Luz, J. J. Neumeier, R. K. Bollinger, A. S. Sefat, M. A. McGuire, R. Jin, D. Mandrus // *Physical Review B*. – 2009. – Т. 79. – №. 21. – С. 214505.
51. Gasparini, A. Thermal expansion of the superconducting ferromagnet UCoGe / Y. K. Huang, J. Hartbaum, H. V. Löhneysen, A. De Visser // *Physical Review B*. – 2010. – Т. 82. – №. 5. – С. 052502.

52. Neumeier J. J. Negative thermal expansion of MgB_2 in the superconducting state and anomalous behavior of the bulk Grüneisen function / T. Tomita, M. Debossai, J. S. Schilling, P. W. Barnes, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen // *Physical Review B*. – 2005. – Т. 72. – №. 22. – С. 220505.
53. You H., Slope discontinuity and fluctuation of lattice expansion near T_c in untwinned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals / U. Welp, Y. Fang // *Physical Review B*. – 1991. – Т. 43. – №. 4. – С. 3660.
54. Schnelle W. Fluctuation specific heat and thermal expansion of YBaCuO and DyBaCuO / E. Braun, H. Broicher, R. Dömel, S. Ruppel, W. Braunisch, D. Wohlleben // *Physica C: Superconductivity*. – 1990. – V. 168. Issues 5–6. – P. 465-474.
55. Пряничников С.В. Эволюция кристаллической структуры высокотемпературных сверхпроводников в интервале температур 80-300К: дисс. к. х. н. Екатеринбург, 2011. - 75 с.
56. Pasler V. 3D–XY Critical Fluctuations of the Thermal Expansivity in Detwinned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Single Crystals Near Optimal Doping / P. Schweiss, C. Meingast, B. Obst, H. Wühl, A. I. Rykov, S. Tajima // *Physical review letters*. – 1998. – Т. 81. – №. 5. – С. 1094-1097.
57. Kraut O. Uniaxial pressure dependence of T_c of untwinned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ single crystals for $x= 6.5-7$ / C. Meingast, G. Bräuchle, H. Claus, A. Erb, G. Müller-Vogt, H. Wühl // *Physica C: Superconductivity*. – 1993. – Т. 205. – №. 1-2. – С. 139-146.
58. Meingast C. Phase fluctuations and the pseudogap in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ / V. Pasler, P. Nagel, A. Rykov, S. Tajima, P. Olsson // *Physical Review Letters*. – 2001. – Т. 86. – №. 8. – С. 1606.
59. Yang Z.J. Thermal expansion of $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_x$ superconductor single crystals / M. Yewondwossen, D. W. Lawther, S. P. Ritcey, D. J. W. Geldart, R. A. Dunlap // *Journal of superconductivity*. – 1995. – Т. 8. – №. 2. – С. 233-239.

60. Fujii Y. The characteristics of orthorhombicity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ in superconducting state / Y. Soejima, A. Okazaki, I. K. Bdikin, G. A. Emel'chenko, A. A. Zhokhov // *Physica C: Superconductivity*. – 2002. – Т. 377. – №. 1-2. – С. 49-55.
61. Uher C. Thermal conductivity of high- T_c superconductors / C. Uher // *Journal of superconductivity*. – 1990. – Т. 3. – №. 4. – С. 337-389.
62. Palmisano V. Anomalous Thermal Expansion in Superconducting $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ System / S. Agrestini, G. Campi, M. Filippi, L. Simonelli, M. Fratini, I. Margiolaki // *Journal of superconductivity*. – 2005. – Т. 18. – №. 5. – С. 737-741.
63. Kissikov T. Uniaxial strain control of spin-polarization in multicomponent nematic order of BaFe_2As_2 / R. Sarkar, M. Lawson, B. T. Bush, E. I. Timmons, M. A. Tanatar, N. J. Curro // *Nature communications*. – 2018. – Т. 9. – №. 1. – С. 1-6.
64. Аншукова Н. В. Аномалии теплового расширения MgB_2 при низких температурах / Б. М. Булычев, А. И. Головашкин, Л. И. Иванова, И. Б. Крынецкий, А. П. Русаков // *Физика твердого тела*. – 2003. – Т. 45. – №. 1. – С. 8-11.
65. Zhou H. D. Evidence for negative thermal expansion in the superconducting precursor phase SmFeAsO / P. M. Sarte, B. S. Conner, L. Balicas, C. R. Wiebe, X. H. Chen, D. F. Fang // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2018. – Т. 30. – №. 9. – С. 095601
66. Bud'ko S. L. Thermal expansion and anisotropic pressure derivatives of T_c in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ single crystals / Ni. N. Nandi, S. Schmiedeshoff, G. M. P. C. Canfield // *Physical Review B*. – 2009. – Т. 79. – №. 5. – С. 054525.
67. Vildosola V. Bandwidth and Fermi surface of iron oxypnictides: Covalency and sensitivity to structural changes / L. Pourovskii, R. Arita, S. Biermann, A. Georges // *Physical Review B*. – 2008. – Т. 78. – №. 6. – С. 064518.

68. Yin Z. P. Electron-hole symmetry and magnetic coupling in antiferromagnetic LaFeAsO / S. Lebegue, M. J. Han, B. P. Neal, S. Y. Savrasov, W. E. Pickett // Physical Review Letters. – 2008. – Т. 101. – №. 4. – С. 047001.
69. Li L. Diffusion model of oxygen in c-axis oriented YBa₂Cu₃O_{7-δ} films / L. Li, D.M. Huang, N. Wang, Y.H. Sun, C. Zhou // Physica C: Superconductivity and Its Applications. – 2018. – V. 544. – P. 1-5.
70. Božin, E.S. Charge-screening role of c-axis atomic displacements in YBa₂Cu₃O_{6+x} and related superconductors / E.S. Božin, A. Huq, B. Shen, H. Claus, W.K. Kwok, J. M. Tranquada // Physical Review B. – 2016. – V. 93(5). – P. 054523.
71. Cava R. J. Structural anomalies at the disappearance of superconductivity in Ba₂YCu₃O_{7-δ}: Evidence for charge transfer from chains to planes / R. J. Cava, B. Batlogg, K. M. Rabe, E. A. Rietman, P. K. Gallagher, L. W. Rupp Jr // Physica C: Superconductivity. – 1988. – Т. 156. – №. 4. – С. 523-527.
72. Палчаев Д.К. Связь эффектов проводимости и сверхпроводимости YBCO с особенностями кристаллической структуры / Д.К. Палчаев, С.Х. Гаджимагомедов, Ж.Х. Мурлиева, А.Э. Рабаданова // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки. – 2020. – Т. 35. Вып. 3. – С. 96-102.
73. Высокотемпературная сверхпроводимость: Фундаментальные и прикладные исследования; сб. научных статей. Вып. 1 / под ред. А.А. Киселева. – Л.: Машиностроение, 1990. – С. 378–404.
74. Еремин М.В. Модели электронного строения высокотемпературных сверхпроводников // Наноструктуры. Математическая физика и моделирование. – 2009. – Т.1, № 2. – С. 59–79.
75. Бордовский Г.А. Абсолютные заряды атомов решетки YBa₂Cu₃O₇, полученные методом анализа параметров ядерного квадрупольного взаимодействия / Г.А. Бордовский, Е.И. Теруков, А.В. Марченко и др. // Письма в ЖТФ. – 2017. – Т. 43, вып. 8. – С. 102–110.

76. Палчаев Д.К. Корреляция T_c с параметрами решетки керамики YBCO / Д.К. Палчаев, С.Х. Гаджимагомедов, М.Х. Рабаданов, Ж.Х. Мурлиева, А.Э. Рабаданова // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1. Естественные науки. 2019. – Том 34. Вып. 1. – С. 24-31.
77. Gadzhimagomedov, S. K. YBCO nanostructured ceramics: Relationship between doping level and temperature coefficient of electrical resistance / S. Kh. Gadzhimagomedov, D. K. Palchaev, Zh. Kh. Murlieva, M. Kh. Rabadanov, M. Yu. Presnyakov, E. V. Yastremsky, N. S. Shabanov, R. M. Emirov, A. E. Rabadanova // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2022. – V. 168. – С. 110811.
78. Tallon J.L. Generic superconducting phase behavior in high- T_c cuprates: T_c variation with hole concentration in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / J.L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R.L. Hitterman, J.D. Jorgensen // Physical Review B. – 1995. – V. 51. No.18. – P. 12911-12914.
79. Liang, R. Evaluation of CuO_2 plane hole doping in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ single crystals / R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy // Physical Review B. – 2006. – T. 73. – №. 18. – С. 180505.
80. Benzi, P. Oxygen determination from cell dimensions in YBCO superconductors / P. Benzi, E. Bottizzoa, N. Rizzi // Journal of crystal growth. – 2004. – T. 269. – №. 2-4. – С. 625-629.
81. Ramshaw B. J. Quasiparticle mass enhancement approaching optimal doping in a high- T_c superconductor / B. J. Ramshaw, S. E. Sebastian, R. D. McDonald, J. Day, B. S. Tan, Z. Zhu, J. B. Betts, Ruixing Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, N. Harrison // Science. – 2015. – T. 348. – №. 6232. – С. 317-320.
82. Фетисов А.В. Эволюция кристаллической и электронной структур купратов $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ при отжиге / А.В. Фетисов, С.Х. Эстемирова, В.Я. Митрофанов, С.А. Упоров // ЖЭТФ. – 2018. – Т. 154. Вып.6 (12). – С. 1121–1128.

83. Murashov V.A. Peculiarities of texturing of Y-123 single domain samples by the use of Sm-123 seed and Y-211 substrate / V.A. Murashov, S.X. Dou, H.K. Liu, J. Horvat, P. Schatzle, G. Krabbes, J. Klosowski, T. WoIt // *Physica C*. – 1997. – V. 282-287. – P. 505-506.
84. Murashov V.A. Dependence of critical current density and irreversibility field on the oxygen disordering for single domain melt-textured Y-123 / V.A. Murashov, J. Horvat, M. Ionescu, A.A. Bush, H.K. Liu, S.X. Dou // *Physica C*. – 1998. – V. 298. – P.80-84.
85. Huong, P.V. Structure and orientation of a superconducting Y-Ba-Cu-O thin film on zirconia substrate. A study by micro-Raman spectroscopy / P.V. Huong, J.C. Bruyere, E. Bustarret, P. Granchamp // *Solid State Communications*. – 1989. – V. 72(2). – P. 191–194.
86. Antal V. Thermal Decomposition of Y123 Powder and TSMG Y123 Bulk Superconductors in Low Oxygen Atmosphere / V. Antal, D. Volochová, K. Zmorayová, M. Radušovská, P. Diko // *Physics Procedia*. – 2013. – V. 45. – P. 49–52.
87. Farneth W.E. Influence of oxygen stoichiometry on the structure and superconducting transition temperature of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ / W.E. Farneth, R.K. Bordia, E.M. McCarron, M.K. Crawford, R.B. Flippen // *Solid State Communications*. – 1988. – V. 66(9). – P. 953–959.
88. Budhani R.C. Metal-insulator transition and superconductivity in $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ / R.C. Budhani, H. Tzeng Sing-Mo, R.F. Bunshah // *Physical Review B*. – 1987. – V. 36(16). – P. 8873–8876.
89. Cava R. J. Single-phase 60-K bulk superconductor in annealed $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0.3 < \delta < 0.4$) with correlated oxygen vacancies in the Cu-O chains / R.J. Cava, B. Batlogg, C.H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak, D. Werder // *Physical Review B*. – 1987. – V. 36(10). – P. 5719–5722.

90. Takenaka K. Spin-gap effect on in-plane and out-of-plane resistivity / K. Takenaka, K. Mizuhashi, H. Takagi, S. Uchida // *Physical Review B*. – 1994. – V. 50(9). – P. 6534–6537.
91. Гаджимагомедов С.Х. Структура, состав и свойства наноструктурированных YBCO материалов. Дисс. к. ф.-м. н., Махачкала 2020.
92. Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х., Исхаков М.Э., Алиев А.М., Гаджимагомедов С.Х. // Аттестат № 241, ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» от «25» сентября 2015 г. под № ГСССДМЭ 241-2015. <http://www.vniims.ru/inst/gsssd.html>
93. Lortz R. On the origin of the double superconducting transition in overdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ / R. Lortz, T. Tomita, Y. Wang, A. Junod, J.S. Schilling, T. Masui, S. Tajima // *Physica C: Superconductivity*. – 2006. – V. 434. – P. 194-198.
94. Рабаданова, А.Э. Свойства керамик YBCO в зависимости от допирования кислородом / А.Э. Рабаданова, С.Х. Гаджимагомедов, Д.К. Палчаев, М.Х. Рабаданов, Ж.Х. Мурлиева, Ш.П. Фараджев // *Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1. Естественные науки*. 2022. Том 37. Вып. 3. С. 42-57.
95. Li F. Specific heat studies of high- T_c superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ / F. Li, Q. Li, G. Lu, K. Wu, Y. Zhou, C. Li, D. Yin // *Solid state communications*. – 1987. – Т. 64. – №. 2. – С. 209-212.
96. Рабаданова, А.Э. Влияние термообработки на изменения структуры сверхпроводящих порошков состава YBCO / А.Э. Рабаданова, Д.К. Палчаев, М.Х. Рабаданов, С.Х. Гаджимагомедов, Ж.Х. Мурлиева, Р.М. Эмиров, Н.М.-Р. Алиханов // *Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1. Естественные науки*. 2021. Том 36. Вып. 3. С. 37-50.
97. Каланов, М.У. Исследование влияния активного кислорода на сверхпроводящие свойства иттриевой керамики дифракционным методом

- / М.У. Каланов, М.С. Пайзуллаханов, Р.Х. Маминов и др. // ПЖТФ. – 1997. – Т. 23(1). – С. 13-16
98. Matz, W. Weiss, L. Schuster, G. Kuklina, E.S. Nozik, Yu. Z., Soviet Physics, Crystallography. - 1991. - Т. 36. – P. 125 – 126.
99. Sun L. Effect of structural instability between 80 and 300 K on superconductivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ / L. Sun, Y. Wang, H. Shen, X. Cheng // Physical Review B. – 1988. – Т. 38. – №. 7. – С. 5114.
100. Zhang H. A structure anomaly in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ polycrystals / H. Zhang, Y. Zhao, Q.R. Feng, S.G. Wang, F. Ritter, W. Assmus // Solid state communications. – 1996. – Т. 97. – №. 2. – С. 149-152.
101. Titova S.G. Crystal and electronic structure of high temperature superconducting compound $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ in the temperature interval 80–300 K / S. G., Titova, A.V. Lukoyanov, S.V. Pryanichnikov, L.A. Cherepanova, A.N. Titov // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Т. 658. – С. 891-897.
102. Schweiss P. Static and dynamic displacements in $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (R= Y, Ho; $\delta=0.05, 0.5$): A neutron-diffraction study on single crystals / P. Schweiss, W. Reichardt, M. Braden, G. Collin, G. Heger, H. Claus, A. Erb // Physical Review B. – 1994. – Т. 49. – №. 2. – С. 1387.
103. Francois M. A study of the Cu-O chains in the high Tc superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ by high resolution neutron powder diffraction / M. Francois, A. Junod, K. Yvon, A.W. Hewat, J.J. Capponi, P. Strobel, P. Fischer // Solid state communications. – 1988. – Т. 66. – №. 10. – С. 1117-1125.
104. Jin W. 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 / W. Jin, S. Hao, H. Zhang // New Journal of Physics. – 2009. – V.11. – P. 113036.
105. Jin W.T. Structural and spectroscopic evidence for stable chemical bonds and the correlation with high Tc superconductivity / W.T. Jin, S.J. Hao, C.X. Wang, C.Q. Guo, L. Xia, S.L. Zhang, A.V. Narlikar, H. Zhang // Superconductor Science and Technology. – 2012. – Т. 25. – №. 6. – С. 065004.

106. Guo C.Q. Fixed Triangle in $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ and $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ Systems / C.Q. Guo, C.Y. Zhang, S.J. Hao, W.T. Jin, H. Zhang // International Journal of Modern Physics B. – 2013. – T. 27. – №. 15. – C. 1362015.
107. Hao S.J. The stability of the CuO_2 plane and its influence on superconductivity in the doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ system / S.J. Hao, W.T. Jin, C.Q. Guo, H. Zhang // Superconductor Science and Technology. – 2013. – T. 26. – №. 6. – C. 065011.
108. Gadzhimagomedov, S.K. Changes in the surface structure of nanostructured ceramics $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ after exposure to a plasma stream / S.K. Gadzhimagomedov, D.K. Palchaev, J.K. Murlieva, M.K. Gadzhiev, G.B. Ragimkhanov, N.A. Demirov, R.M. Emirov, A.E. Rabadanova, P.M. Saypulaev // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2020. – T. 1588. – №. 1. – C. 012009.
109. Rabadanova, A. E. Structure and properties of YBCO before and after the short-term exposure of the plasma flow / A.E. Rabadanova, S.K. Gadzhimagomedov, D.K. Palchaev, M.H. Gadzhiev, G.B. Ragimkhanov, N.A. Demirov // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – T. 1385. – №. 1. – C. 012028.
110. Gadzhimagomedov, S.K. Superconducting YBCO ceramics after exposure to a plasma flow to a mixture of argon and oxygen / S.K. Gadzhimagomedov, D.K. Palchaev, M.K. Gadzhiev, Z.K. Murlieva, M.K. Rabadanov, P.M. Saypulaev, N.A. Demirov R.M. Emirov, A.E. Rabadanova // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2021. – T. 1923. – №. 1. – C. 012007.
111. Francois M. A Study of the Cu-O chains in the high T_c superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ by high resolution neutron powder diffraction / M. Francois, A. Junod, K. Yvon, A.W. Mewat, J.J. Capponi, P. Strobe, M. Marezio, P. Fischer // Solid State Communications. – 1988. – V. 66. No.10. – P. 1117-1125.
112. Copponi J.J. Structure of the 100 K superconductor $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ between (5-300) K by neutron powder diffraction / J.J. Copponi, C. zchaitllout, A.W. Hewat, et.al. // Eyrhophys. Lett. – 1987. – V. 3, No 12. – P. 1301-1307.

113. Пашаев Б.П. О связи удельного электросопротивления и коэффициента расширения металлов / Б.П. Пашаев, Д.К. Палчаев // ИФЖ – 1981. – Т. 41. – № 4. – С. 717-719.
114. Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х. Критерии электронной и фононной сверхпроводимости, определяемые особенностями термической деформации конденсированных сред // Научная сессия НИЯУ МИФИ-2010. Том III. С. 63-66.
115. Новикова С.И. Тепловое расширение твёрдых тел. / С.И. Новикова – М.: Наука, 1974. – 291 с.