

Д.О. Федюк

ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина» (Донецк)

П.И. Поляков /д. физ.-мат. н./

ГУ «Інститут фізики горних процесів» (Донецьк)

ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ И ДЕФОРМАЦИИ В ПРОЦЕССАХ ПОЛИМОРФНЫХ И ФАЗОВЫХ ИЗМЕНЕНИЙ

Экспериментально исследовано влияние температуры ($T=4,2\ldots 325$ К) и напряженности магнитного поля ($H=0\ldots 700$ Ое) на изменение магнитосопротивления и резистивный эффект поликристалла $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ легированного LCMO (10...30 %). В качестве вторых образцов для исследования использовались пленки и монокристалл низкотемпературного пниктида $FeSeTe$. Изменение в структуре было вызвано термоупругими искажениями в кристаллической решетке и изменением концентрации примеси в поликристалле $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Это существенно влияло на электрон-фононное взаимодействие и энергию связи. На зависимости $R(T)$ в диапазоне $T=77\ldots 325$ К визуально представлены фазовые переходы полупроводник-металл-сверхпроводник, при трех значениях концентраций LCMO. В образце пниктида транспортный ток протекал через контакт $FeSeTe-Nb$, и на спектре $I(U)$ для пленки наблюдалось падение проводимости в нормальной области вследствие увеличения потенциального барьера. Для монокристалла наблюдается плавный переход из металла в сверхпроводник без «провалов».

Ключевые слова: термоупругость, бароупругость, магнитное поле, магнитострикция, магниты, пникид, монокристалл, поликристалл, энергия связи.

Постановка проблемы

В условиях высокого давления, низких температур и магнитного поля структура кристалла претерпевает существенное изменение. Это оказывает значительное влияние на свойство исследуемого материала (теплоемкость, магнитосопротивление и т.д.). Отклик системы на внешний параметр зависит не только от величины приложенной силы или энергии, но и от внутренней структуры материала, которая характеризуется химической концентрацией компонентов.

Анализ последних исследований и публикаций

Существенный вклад в начале изучения этой проблематики внес еще в далекие 20-е годы известный советский ученый П.Л. Капица. За время своей работы в Кавендишской лаборатории Кембриджского университета, директором которой был Э. Резерфорд, им было проведено немало экспериментов в области магнетизма. Исследована магнитострикция пара- и диамагнитных веществ в сильных магнитных полях и открыта аномально большая магнитострикция монокристаллов висмута. Он обнаружил очень сильную анизотропию этой магнитострикции: при наложении магнитного поля вдоль тригональной оси висмут растягивался в направлении поля, а в поперечном, приложенном перпендикулярно оси, — сжимался [1]. Одним из основных результатов про-

веденных П.Л. Капицей исследований физических свойств веществ в сильных магнитных полях, явилось открытие им линейного закона для зависимости от магнитного поля электрического сопротивления ряда металлов в очень сильных магнитных полях. Напряженность поля, достигнутая в тот момент времени, составляла 320 килоэрстед при длительности импульса порядка 10 миллисекунд.

После открытия в 80-е годы высокотемпературных сверхпроводников вопрос о влиянии магнитного поля, давления и температуры приобрел новый смысл, поскольку эти параметры не только существенно влияли на физический процесс фазового перехода материала в состояние сверхпроводимости, но и способствовали пониманию этого явления в целом.

От давлений при фиксированной температуре происходит уменьшение объема, увеличение напряжений энергии связи, повышение плотности. Скачки объема – это фазовые переходы, структурные изменения.

От магнитного поля происходит состояние магнитонескомпенсированности из-за температуры магнитоупругих напряжений в структуре, что фиксируется магнитострикцией. Через деформацию структуры изменяется спиновая нескомпенсированность. Вносимые напряжения – это дополнительный источник изменений объема плотности, формы структуры, «охлаждаю-

щий эффект». В работе [2] детально исследуется процесс влияния магнитных полей на образцы поликристалла и пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Помимо поля, изменялся процентный состав компонентов исходного вещества, таким образом, оценивались полиморфные структурные изменения. Как показали результаты, варьирование концентрации исходного вещества приводит к тому, что фазовый переход из металлической в сверхпроводящую область имеет такую же форму, как при изменении магнитного поля.

Для примера, в [3] приводятся результаты, где рассматривают такой же мanganит $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с различным содержанием Sr. Высокотемпературное магнитосопротивление отвечает резкому спаду сопротивления, сопровождающему возникновение ферромагнитного момента при некоторой температуре. Наблюдается металлическое поведение зависимости до самых низких температур. Такое поведение, как объясняют авторы статьи, возникает только для концентрации Sr выше порогового значения, при этом образцы в [4] с $x=0,2$ показали металлическое поведение вплоть до 200 К.

Здесь необходимо уточнить, на что именно будут опираться наши предположения при проведении эксперимента. В представлении квантовой механики взаимодействие электронов внутри кристаллической решетки может быть описано волновыми функциями, если представить некоторую упрощенную систему кристаллической структуры вещества.

Однако в реальной модели полностью описать эти явления с помощью теоретических форм практически невозможно. В кристалле, как известно, основой в формировании решетки является ячейка, которая охватывает часть структуры, состоящей из атомов, поддерживаемых вместе благодаря электронным связям. Ячейка, построенная на трех кратчайших некомпланарных трансляциях решетки, называется основной ячейкой. Объем такой ячейки минимален, она содержит химический состав, формируя кристаллическую решетку, и относится, поэтому, к примитивным ячейкам. Если рассматривать процессы взаимодействия в решетке, возникающие вследствие магнитострикции, магнито- и термоупругости, то процессы деформации структуры материала будут следствием энергетических обменных взаимодействий электронов внутри ячеек и между ними. Если для примера рассматривать экспериментальный образец, то, по сути, он состоит из многокомпонентных химических элементов, которые хаотично распределены по ячейкам, а электроны, как носители заряда, являются индикаторами изменения структуры, по-

скольку вступают во взаимодействие внутри решетки, перемещаясь от ячейки к ячейке. Происходит процесс электрон-фононного взаимодействия и изменения в энергии связи структуры. Вследствие этих явлений электрон занимает разные энергетические уровни, а поскольку любое столкновение, вызванное взаимодействием, приводит к потере энергии и выделении ее в виде тепла, то это является причиной появления электросопротивления. Именно оно дает возможность понять, какие процессы происходят в структуре материала под действием внешних параметров и как видоизменяется энергия связи.

Цель (задачи) исследования

Целями настоящей работы являются: оценка влияния внешних параметров, а именно температуры и слабого магнитного поля на структуру и проводимость материалов; определение степени влияния примеси на свойства четырехкомпонентного поликристалла в условиях низкой температуры.

Основной материал исследования

В качестве материалов для исследования использовался поликристалл $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с примесью LCMO с концентрацией в диапазоне 10...30 %. Вторым образцом был низкотемпературный сверхпроводник на основе железа FeSeTe, изготовленный в виде монокристалла и пленки.

Анализ результатов влияния поля H.

В работе основным являлась оценка влияния термоупругости материала как основы возникновения сверхпроводящего перехода и влияния на критическую температуру в поликристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с примесью мanganита LCMO. В качестве вторых образцов для исследования использовались кристаллы и пленки пникидов на основе селенида железа FeSeTe.

На рис. 1а явно выражена пиковая область перехода YBCO без отклика мanganита на термоупругое сжатие. Процесс измерения осуществлялся в два этапа. При погружении образца в жидкий азот происходило охлаждение от 300 К до 77 К, затем образец вынимали из азотного дюара и плавно нагревали до комнатной температуры. Измерения проводились четырехзондовым методом. При 10 % критическая температура перехода составила $T_1=90$ К (рис. 1а), что соответствует реальному переходу в чистом оксиде бария. При этом незначительно выражена особенность в области $T_2=260$ К, которая характеризуется наличием в составе La, который является слабым парамагнетиком.

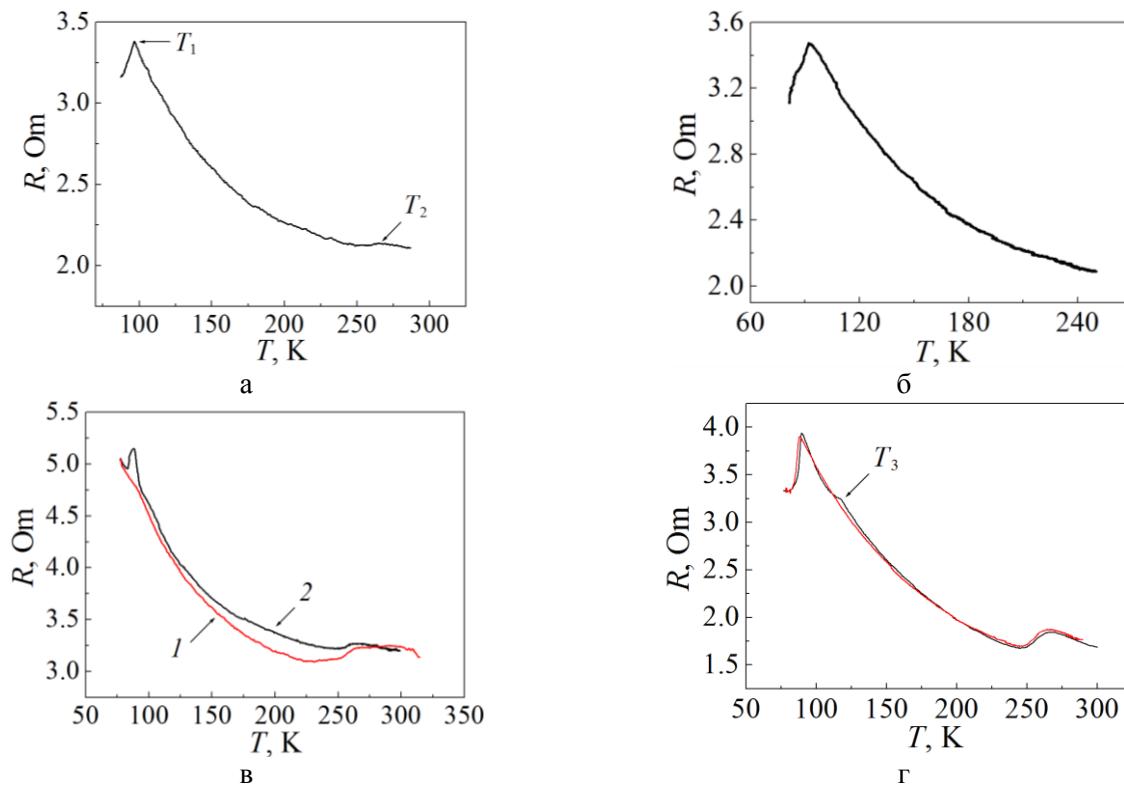


Рис. 1. Транспортные характеристики поликристалла:

a – YBCO+LCMO, 10%, $H=0$; *б* – YBCO+LCMO, 10 %, $H=700$ эрстед;
в – YBCO+LCMO, 20 %, *1* – $H=0$, *2* – $H=700$ эрстед; *г* – YBCO+LCMO, 10 %

Из графика видно, что электросопротивление между двумя точками изменяется экспоненциально, т.е. наблюдается полупроводниковый эффект. Это можно объяснить как процесс прохождения электронов через межзеренные границы и взаимодействия с фононами кристаллической решетки в момент фазового перехода. В области $T_S < 90$ К видим резкое уменьшение сопротивления, что явно указывает на металлический характер проводимости. Для сравнения, в работе [5,6] наблюдался аналогичный результат при изучении состава $\text{La}_{0.7-x}\text{PrCa}_{0.3}\text{MnO}_3$. Пиковое значение магниторезистивной области увеличивалось по мере роста x , при этом температура перехода падала от 250 до 80 К.

На рис. 1в представлен результат измерения с концентрацией мanganита 20 % в условиях слабого магнитного поля ($H=700$ эрстед). Визуально наблюдается полупроводниковый эффект 87 К и 260 К, а при отключении поля – резкий спад пиковой области оксида бария и подъем в области мanganита. Это объясняется намагниченностью мanganита, которая в отожженном образце значительно выше, чем в неотожженном, и растет с увеличением напряженности внешнего магнитного поля, и, как следствие, наблюдается высокое значение магнетосопротивления. Это означает, что в отожженном образце большая часть носителей локализована в кластерах и исключена из обменного взаимодей-

ствия [4]. Особенности можно проследить при 24 % концентрации мanganита ($T=267$ К) (см. рис. 1г). В остальном величина критической температуры практически не менялась от объемной доли LCMO.

Анализ полученного результата и данные из работы [5] показали, что допирования La в составе, даже в отсутствии внешнего поля H , вносит в структуру сверхпроводника парамагнитную особенность, а при подключении H существенно ее проявляет. Можно сделать предположение, что вследствие возникающих термических флуктуаций внутри структуры электроны смещаются в атомной решетке кристаллов, что приводит к искажению межатомных связей, что, в свою очередь, свидетельствует о фазовом переходе второго рода.

Особенности структурных изменений с включением Fe.

Последние 10 лет особый интерес представляют сверхпроводники на основе железа. Экспериментальные исследования и теоретические расчеты показывают, что селенид железа обладает практически такими же магнитными и сверхпроводящими свойствами, как и открытые в начале 2008 года ReOFeAs. Более того, как показали американские ученые, FeSe является представителем целого сверхпроводящего семейства FeX ($X=\text{Se}, \text{Te}, \text{S}$). Простота кристаллической решетки и нетоксичность соединений

FeX должны помочь в изучении и предсказании сверхпроводящих характеристик веществ, содержащих железо.

Ученые из Оксирдской национальной лаборатории провели теоретическое исследование свойств новой группы сверхпроводников FeX, применяя широко распространенный метод в физике твердого тела – теорию функционала плотности, – и показали, что эти вещества обладают такими же структурными, магнитными и электрон-фононными эффектами, как и открытые первыми железные окиспникиды. В частности, при температурах, в несколько раз превышающих T_S (для FeSe – при температуре около 105 К), кристаллическая решетка меняет свой тип симметрии с тетрагональной на триклиническую (для железных окиспникидов и соединений AFe₂As₂ происходит смена типа симметрии решетки с тетрагональной на орторомбическую при температурах, близких к 100 К, например для LaOFeAs-системы при 150 К, а в случае с BaFe₂As₂ при 140 К). В работе [7] американские ученые подробно рассмотрели кристаллическую структуру FeX, и пришли к выводу, что она значительно проще остальных железных сверхпроводящих соединений. Второй вывод был о том, что основные физические процессы происходят в тетрагональных плоскостях FeX и наличие атомной плоскости окиспникида не играет какой-либо роли при попытках объяснения сверхпроводящих свойств ReOFeAs. Это, по мнению

авторов, дает возможность безопасного синтеза окиспникидов. Кроме того, приводится кристаллическая структура железных окиспникидов на примере LaOFeAs, BaFe₂As₂ и FeSe. Однако необходимо понимать, что это теоретическое представление, а на практике все не совсем так. Авторы утверждали выше, что любой гибридный состав вещества представляет собой неидеальную структуру, где примеси занимают различные зоны дислокации в кристаллической решетке и незначительное изменение их концентраций существенно влияет на его свойства.

В экспериментах над железосодержащим сверхпроводником был использован состав BaFeCoAs, синтезированного в виде пленки и монокристалла.

Как известно, в кристалле межатомные расстояния, вследствие упорядочения, оказываются неравными по различным направлениям. Неодинаковые силы взаимодействия, асимметрия молекул – все это является причиной анизотропии. В поликристалле структура образована агрегатным состоянием большого количества монокристаллов, «склеенных» между собой и беспорядочно ориентированных, поэтому анизотропия практически отсутствует.

Поэтому для оценки изменения кристаллической решетки под действием термоупругих искажений измерения проводились в двух векторных направлениях. В направлении плоскости *ab* (рис. 2а, б) при пропускании транспортного тока

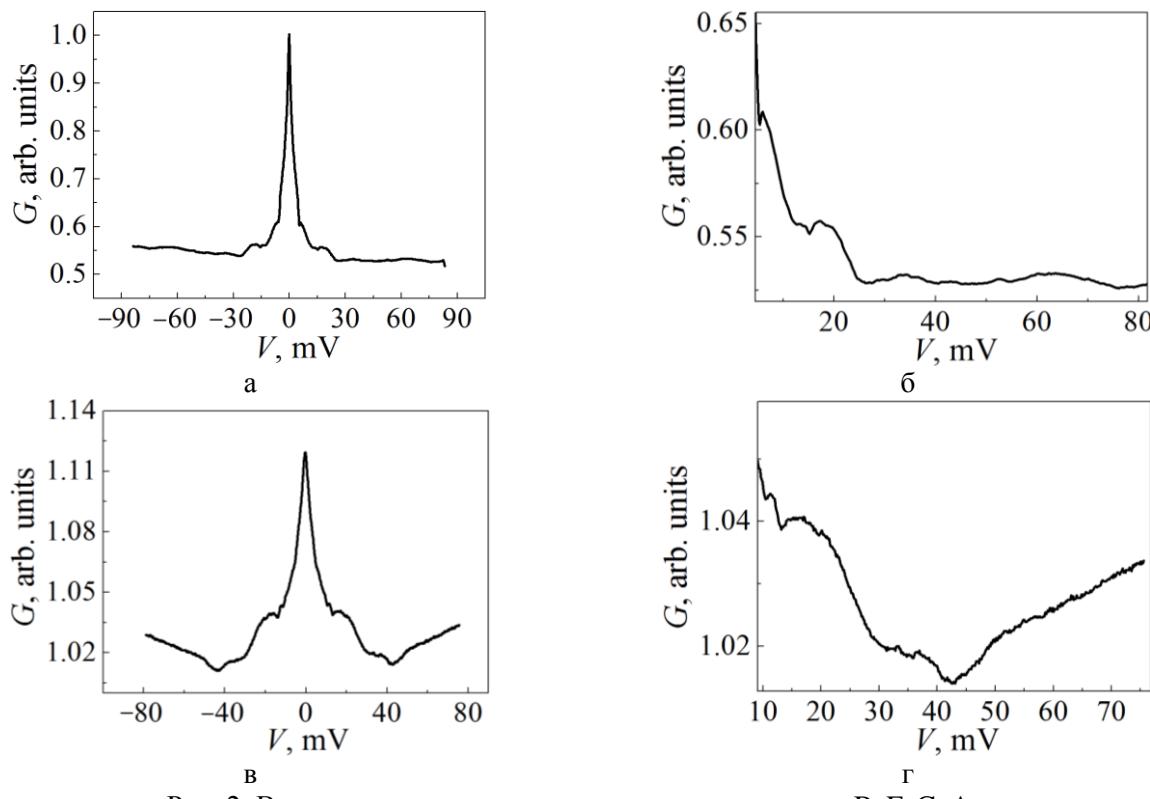


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика проводимости BaFeCoAs:
а, б – направление *ab*; в, г – направление *c*

$I=1$ мА наблюдаем плавный рост проводимости, характерный для полупроводника (от $V=25$ мВ до $V=5,7$ мВ). В направлении c эта область увеличилась с 40 до 10 мВ. Однако увеличилась и центральная зона, которая имеет металлический характер проводимости. Таким образом, этот результат позволяет сделать вывод, что внутренняя структура является анизотропной по своей природе и имеет свойство термоупругости, что влияет на электрон-фононное взаимодействие и энергию связи. Это еще раз указывает на то, что основу формирования этих взаимодействий вносит ячейка кристалла. Она же является первоосновой в возникновении полупроводниковой и металлической области проводимости в структуре, и эти области мы наблюдаем на спектрах в момент прохождения тока (электронов) через образец.

В частности, в направлении ab заметно увеличение потенциального барьера и, как следствие, меньшая вероятность прохождения электрона через низкоомную металлическую область.

На рис. 3 показана вольт-амперная характеристика контакта BaFeCoAs с ниобием Nb. Сравнивая полученный результат с тем, что был для монокристалла, можно заметить плавное увеличение ($V=30$ мВ) и резкое падение проводимости в полупроводниковой области (с $V=80$ мВ до $V=8$ мВ), что объясняется электрон-фононным взаимодействием и влиянием энергии связи на структуру.

При понижении температуры до 4,2 К (рис. 4) зона сверхпроводящего перехода пленки BaFeCoAs наблюдалась при относительно низкой температуре $T_s=18$ К, причем в процессе достижения перехода металлическая область выглядит достаточно пологой. Для примера, в [8] образцы состава $Gd_{1-x}Th_xFeAsO$, $SmO_{1-x}F_xFeAs$ показали значения перехода при $T_s=55$ К и 51 К, что значительно ниже, чем в сверхпроводниках висмута и мanganита, где критическая температура перехода была в пределах $T_s=90\dots110$ К.

Если посмотреть на варьирование температур перехода в составе на основе Fe, можно заметить, насколько соотношение концентраций влияет на процесс фазового перехода. Это, в свою очередь, еще раз подтверждает, что энергия связи и перераспределение электронов в ячейках кристалла по уровням является одной из причин возникновения эффекта сверхпроводимости. Электронно-фононные спектры и магниторезистивные зависимости, полученные при пропускании транспортного тока через исследуемый образец, это наглядно подтверждают.

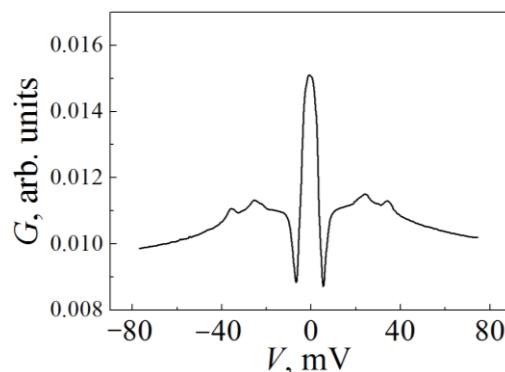


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика контакта Nb и пленки BaFeCoAs

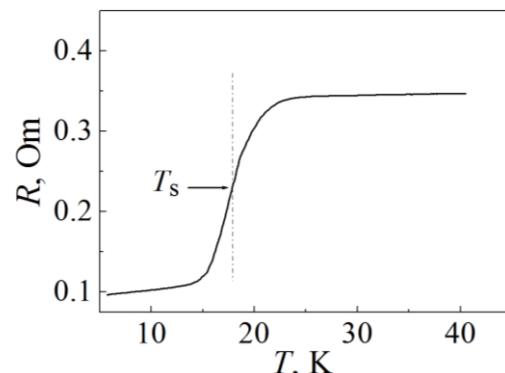


Рис. 4. Кривая $R(T)$ перехода пленки BaFeCoAs-Nb

Выводы

Проведенные измерения в условиях низкой температуры ($T=4,2\dots77$ К) позволили установить, что деформационные изменения в кристаллической и поликристаллической структуре вызваны термоупругимиискажениями в кристалле. При добавлении примеси мanganита наблюдались особенности в полупроводниковой области $R(T)$, которая менялась не только от изменения температуры, но и от напряженности внешнего магнитного поля. Паразитное сопротивление, возникающее при подключении образца к установке, минимизируется за счет четырехзондовой схемы подключения к исследуемому образцу.

Транспортный ток, пропускаемый через контакт ниobia с пленкой и монокристаллом пникида, отображает параметр порядка в структуре и особенности проводимости в момент возникновения сверхпроводящей фазы при $T=4,2$ К. Как показал эксперимент, протекание электронов через образец зависит от ширины запрещенной зоны, которая образуется вследствие термоупругих деформаций кристаллической решетки.

Список литературы

1. Капица, П.Л. Эксперимент, теория, практика.
– М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1981. – 496 с.

2. Polyakov, P.I. Laws of Volume Elasticity in Formation of Phase Transitions / P.I. Polyakov. – Düsseldorf: Lambert Academic Publishing, 2018. – 192 p.
3. Urushibara, A. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / A. Urushibara et al. // Phys. Rev. – 1995. – B.51. – P. 14103.
4. Lofland, S.E. Magnetic transition and electronic transport in colossal magnetoresistance perovskites / S.E. Lofland et al. // Phys. Rev. – 1997. – B.56. – P. 13705.
5. Salamon, M.B. The physics of manganites: Structure and transport. – 2001. – Vol.73. – P. 616-617.
6. Солин, Н.И. Магниторезистивные свойства наноструктурированных магнитных металлов, мanganитов и магнитных полупроводников / Н.И. Солин, Л.Н. Ромашев, С.В. Наумов и др. // Журнал технической физики. – 2016. – Вып.2. – Т.86. – С.78-84.
7. Ерин, Ю. Найдено новое семейство сверхпроводников, содержащих железо / Ю. Ерин: [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://elementy.ru/novosti_nauki/430899/Naydeno_novoe_semeystvo_sverkhprovodnikov_soderzhashchikh_zhelezo
8. Subedi, A. Density functional study of FeS, FeSe, and FeTe: Electronic structure, magnetism, phonons, and superconductivity / A. Subedi, L. Zhang, D.J. Singh et al. // Phys. Rev. – 2008. – B.78. – P. 134514.

D.O. Fedyuk

Donetsk Institute for Physics and Engineering Named after A.A. Galkin (Donetsk)

P.I. Polyakov

Institute for Physics of Mining Processes (Donetsk)

THE BINDING AND DEFORMATION ENERGY IN THE PROCESSES OF POLYMORPHIC AND PHASE CHANGES

Background. Analysis of the effect of deformation of the crystal structure is a key to understanding the conductivity of the structure of the material. The objective of this paper is the experimental study of the effect of thermodynamic processes, namely thermoelasticity, on the conductivity of crystals having a superconducting phase.

Materials and/or methods. Measure the transport and current-voltage characteristics of films and crystals of pnictide, yttrium polycrystals, with an admixture of manganite, at the temperature of liquid nitrogen and helium. The measuring device, which consists of 2 digital voltmeters H-300 and a scanner connected to a PC, allows obtaining with high accuracy the required indications, and a four-probe method of connecting samples eliminating the parasitic effect of contact resistance on the desired result.

Results. During the experiment, found that the introduction of manganite impurities into the initial fraction of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ polycrystal and the action of a constant magnetic field significantly affect the structure and phase transition from the semiconductor to the superconductor at $T=110$ K. For pnictides, there were significant differences in the conductivity between the FeSeTe monocrystal and the BaFeCoAs film. It was possible to trace this by contacting the samples with Nb, and to visually evaluate the electron-phonon conduction spectrum at a temperature of $T=4.2$ K.

Conclusion. The results of measurements of samples of polycrystals and films under the influence of low temperatures and a magnetic field presented. To carry out the experiment, an appropriate methodology developed.

Keywords: thermoelasticity, barometrical elasticity, magnetic field, magnetostriction, manganite, pnictide, single crystal, polycrystalline, binding energy.

Сведения об авторах

Д.О. Федюк

Телефон: +380 (71) 340-02-80
Эл. почта: fedykdim@gmail.com

П.И. Поляков

Телефон: +380 (62) 311-52-85
Эл. почта: poljakov@fti.ac.donetsk.ua

Статья поступила 16.11.2018 г.

© Д.О. Федюк, П.И. Поляков, 2018

Рецензент д.т.н., проф. Э.Г. Куренный