

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЯДЕРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИФИ»

На правах рукописи

ИВАНОВ ВАЛЕНТИН ГЕННАДЬЕВИЧ

**СПЕКТРОСКОПИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ
НА ОСНОВЕ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва, 2019 г.

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ».

Научный руководитель:

Менушков Алексей Павлович
доктор физико-математических наук,
профессор, профессор отделения
лазерных и плазменных технологий
офиса образовательных программ
(М) НИЯУ МИФИ

Официальные оппоненты:

Глушков Владимир Витальевич
доктор физико-математических наук,
доцент, заместитель директора по
научной работе, Институт общей
физики РАН им. А.М. Прохорова

Синченко Александр Андреевич
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник,
ведущий научный сотрудник кафедры
физики низких температур и
сверхпроводимости физического
факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Дегтяренко Павел Николаевич
кандидат физико-математических
наук, старший научный сотрудник
Объединенного института высоких
температур РАН, лаборатория
сверхпроводниковых устройств и
преобразовательной техники

Защита состоится 25 декабря 2019 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МИФИ.01.02 Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (115409, г. Москва, Каширское шоссе, 31).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ и на сайте <https://ds.mephi.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета МИФИ.01.02,
доктор физико-математических наук,
доцент



Руднев И.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Развитие современной науки следует в направлении создания и всё более глубокого изучения сложных систем. Это в полной мере соответствует и складывающимся тенденциям в физике конденсированного состояния вещества и сверхпроводимости, в частности. Высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) являются, как правило, многокомпонентными соединениями со сложной кристаллической структурой и сильными электронными корреляциями.

Так, с открытием высокотемпературных сверхпроводников – ВТСП купратов и затем соединений на основе железа – стало понятно, что важной особенностью новых ВТСП, однозначно влияющей на формирование условий для перехода в сверхпроводящее состояние, является наличие у них локальных (как статических, так и динамических) неоднородностей, нецентросимметричности и несоразмерных параметров решетки модуляции кристаллической структуры. Данные особенности невозможно выявить посредством обычных методов исследования, например, рентгеновской дифракции, дающей информацию об усредненной кристаллической структуре [1]. Потребность в альтернативных методах привела к бурному развитию локально-чувствительных и селективных к отдельным химическим элементам техник, в том числе спектроскопии рентгеновского поглощения (X-ray Absorption Fine Structure = XAFS) [2-4] и рентгеновского магнитного кругового дихроизма (X-ray Magnetic Circular Dichroism = XMCD) [5]. Требуемая прецизионность исследований ведет к необходимости использовать рентгеновское излучение высокого качества, а именно: интенсивного, хорошо коллимированного, поляризованного и легко настраиваемого на определенную энергию в широком диапазоне. Излучение с такими характеристиками создается кольцевыми ускорителями электронов высоких энергий – синхротронами, на которых располагаются экспериментальные станции, специализирующиеся на определенных методах анализа. Данные Mega-Science установки являются масштабными и дорогостоящими объектами, что делает их количество по всему

миру сильно ограниченным, а возможность проведения экспериментов на них – высоко конкурентной задачей.

Эксперименты, положенные в основу данного диссертационного исследования, проведены на базе международных синхротронных центров: ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Гренобль, Франция) (рис. 1) и Max-lab (Microtron Accelerator for X-rays, Лунд, Швеция).



Рис. 1. Европейский центр синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция).

Высокотемпературные сверхпроводники характеризуются сильным взаимодействием между электронными, спиновыми и решеточными степенями свободы, а их макроскопические функциональные свойства являются следствием конкуренции этих механизмов. Поэтому знание усредненной кристаллографической структуры оказывается недостаточным для изучения возможных корреляций особенностей структуры с функциональными свойствами данных систем. Для этого необходимо знание кристаллической структуры на локальном атомном уровне. Для сверхпроводников на основе железа знание локальной атомной структуры имеет особое значение ввиду множественности d-зон Fe, чувствительных к малым атомным смещениям, ведущим к изменению топологии поверхности Ферми [6].

Взаимосвязь особенностей локальной кристаллической структуры и физических свойств ВТСП соединений требует особого внимания и дальнейшего изучения, обещаая новые достижения в области высокотемпературной сверхпроводимости.

Целью проведенного диссертационного исследования являлось установление корреляций особенностей локальной кристаллической структуры и основных макроскопических свойств высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) на основе меди и железа.

В качестве материалов для исследования выбраны наиболее широко используемые на практике ВТСП купраты ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$) и представители двух семейств сверхпроводников на основе железа – халькогениды $\text{Fe}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_{1-\delta}$ и пниктиды $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$.

В качестве основных методов исследования выбраны спектроскопия рентгеновского поглощения (XAFS) и рентгеновский магнитный круговой дихроизм (XMCD) с использованием синхротронного излучения.

Спектроскопия рентгеновского поглощения (XAFS) – быстрый ($\sim 10^{-15}$ с) и селективный по отношению к виду химического элемента метод исследования локальной кристаллической структуры конденсированных сред, основанный на рассеянии возбужденных фотоэлектронов на локальном окружении ($\sim 2\text{--}6$ Å) атома-поглотителя рентгеновского излучения. Протяженная тонкая структура рентгеновского поглощения (Extended X-ray Absorption Fine Structure = EXAFS) позволяет определять расстояния между поглощающим атомом и его ближайшими соседями, соответствующие средне-квадратичные относительные изменения длин связей (факторы Дебая-Валлера) и координационные числа ближайших сфер окружения. Около-краевая структура рентгеновского поглощения (X-ray Absorption Near Edge Structure = XANES), отвечающая процессам многократного рассеяния фотоэлектронов на локальном окружении, селективно зондирует химическое, в том числе валентное, состояние выбранных элементов, а также локальную геометрию их атомного окружения.

Метод рентгеновского магнитного кругового дихроизма (XMCD) позволяет проводить зондирование локальной магнитной структуры исследуемого материала и основан на явлении дихроизма – различии коэффициентов поглощения рентгеновского излучения правой и левой круговой поляризации в магнитном поле для материалов, обладающих магнитным упорядочением.

Основные положения, выносимые на защиту.

1) Для поликристаллических сверхпроводящих халькогенидов железа $\text{Fe}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_{1-\delta}$ измерены температурные зависимости EXAFS-спектров на K -краях поглощения Fe и Se. Анализ полученных данных показал наличие локальной статической структурной неоднородности положений атомов-халькогенов Se и Te в элементарной ячейке кристалла. Выявлено смягчение жёсткости связи Fe-Se, сопровождающее увеличение содержания Te и коррелирующее с зависимостью критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c . Тем самым установлена взаимосвязь локальных особенностей кристаллической структуры халькогенидов железа $\text{Fe}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_{1-\delta}$ с их макроскопическими свойствами – сверхпроводимостью.

2) Для монокристаллических пниктидов железа $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ (исходного диэлектрического $x=0$ и легированного Co сверхпроводящего $x=0.11$) измерены температурные зависимости EXAFS-спектров на K -крае поглощения As. Анализ полученных данных выявил наличие аномальной локальной динамической неоднородности длины связи As-Fe при 60 и 150 К, коррелирующей с особенностями зависимостей макроскопических параметров: электросопротивления, коэффициента теплового расширения и магнитной восприимчивости. Расчет динамики связи As-Fe проведен в модели колебаний атомов в двухъямном потенциале, согласно подходу, успешно работающему для других ВТСП соединений – купратов и висмутатов. В ходе проведенного моделирования получены параметры двухъямных потенциалов и соответствующих им функций парного распределения атомов (Pair Distribution Function = PDF), демонстрирующие ненулевую вероятность обнаружения атомов в области потенциального барьера. На основе этих результатов определены температурные зависимости межъямного расстояния (~ 0.1 Å) и частоты подбарьерного туннелирования ($\sim 3\text{--}7$ ТГц), в поведении которых также отмечаются аномалии, связываемые с появлением волны зарядовой плотности (Charge Density Wave = CDW) при 60 К для сверхпроводника и появлением волны спиновой плотности (Spin Density Wave = SDW) при 150 К для исходного соединения. Тем самым установлена взаимосвязь динамических искажений

локальной кристаллической структуры пниктидов железа $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ ($x=0$ и $x=0.11$) с их макроскопическими характеристиками.

3) Для промышленных (производства SuperOx Ltd.) сверхпроводящих МОСVD лент 2-го поколения на основе ВТСП купрата $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с диэлектрическими нановключениями BaZrO_3 , играющими роль центров пиннинга, измерены температурные зависимости XAFS-спектров на К-краях поглощения Zr и Cu. Анализ полученных данных в совокупности с электротранспортными измерениями критической плотности сверхпроводящего тока показал, что наиболее эффективными с точки зрения пиннинга вихрей магнитного потока являются деформированные нановключения BaZrO_3 концентрации 5 мол.%, которым также соответствуют максимальные значения жёсткости и минимальные значения локального статического разупорядочения связей Cu-O матрицы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Тем самым установлена корреляция локально-структурных особенностей МОСVD лент $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($+\text{BaZrO}_3$) с макроскопическими характеристиками их сверхпроводимости.

4) Для монокристаллического ВТСП купрата $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ измерены температурные зависимости ХМCD-спектров на К-крае поглощения Cu. Анализ полученных данных выявил наличие ненулевого магнитного сигнала, свидетельствующего о слабом ферромагнетизме между плоскостями CuO_2 ВТСП купрата, вызванном взаимодействием Дзялошинского-Мории. *Ab-initio* моделирование спектров продемонстрировало, что подобное магнитное поведение характерно только для локально нецентросимметричной кристаллической структуры пространственной группы $Bb2b$. Таким образом, получено первое экспериментальное доказательство нарушения центросимметричности локальной структуры сверхпроводящего $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

Научная и практическая ценность.

Полученные результаты востребованы для построения теоретических моделей, описывающих корреляции локальной кристаллической структуры, сверхпроводимости и магнетизма в

исследованных ВТСП соединениях, а также для проектирования новых сверхпроводников с заданными свойствами. Кроме того, полученные результаты исследования промышленных ВТСП-лент 2-го поколения представляют прикладной интерес и могут способствовать дальнейшему повышению их характеристик.

Достоверность научных результатов.

Обеспечивается корректной постановкой изучаемых задач и их физической обоснованностью, уникальностью использованных методик и сравнением с теоретическими и экспериментальными результатами других авторов.

Личный вклад соискателя.

Автор лично проводил измерения температурных зависимостей EXAFS, XANES и XMCD спектров исследуемых соединений на экспериментальных станциях BM23 и ID12 синхротронного центра ESRF (Гренобль, Франция) и I811 синхротронного центра MAX-lab (Лунд, Швеция), а также последующую обработку, компьютерное моделирование и анализ полученных спектров. Постановка задач исследования, определение методов их решения и интерпретация результатов выполнена совместно с руководителем и соавторами опубликованных работ.

Объем и структура работы.

Работа состоит из введения, трех разделов, заключения и библиографического списка из 170 наименований. Общий объем текста составляет 157 страниц, включая 56 рисунков и 4 таблицы. Нумерация ссылок на литературу – сквозная по всему тексту, рисунков, формул и таблиц – индексирована соответственно номерам разделов и глав.

Апробация работы.

Результаты проведенных исследований доложены на 9 международных и национальных конференциях:

- «Лазерные, плазменные исследования и технологии»,
2015-2018 гг. (Москва, НИЯУ МИФИ);

- XII Курчатовская молодежная научная школа, 2014 г. (Москва, НИЦ «Курчатовский институт»);
- Молодежная научная школа «Синхротронные и нейтронные исследования», 2015 г. (Москва, НИЦ «Курчатовский институт»);
- Московский международный симпозиум по магнетизму, 2017 г. (Москва, физический факультет МГУ);
- Первый Российский кристаллографический конгресс: «От конвергенции наук к природоподобным технологиям», 2016 г. (Москва, ВДНХ, павильон №75);
- Международная конференция «Superstripes», 2017 г. (Италия, о. Искья).

Публикации.

По результатам проведенного диссертационного исследования опубликовано 6 статей в рецензируемых международных научных журналах, включенных в перечень ВАК и индексируемых международными базами данных Scopus и Web-of-Science (см. раздел «Публикации»). Опубликованные статьи имеют цитирование сторонних иностранных научных коллективов, что свидетельствует о значимости полученных результатов проведенных фундаментальных исследований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Особенности локальной кристаллической структуры сверхпроводящих халькогенидов железа $\text{Fe}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_{1-\delta}$

Методом EXAFS-спектроскопии выше $K\text{-Se}$ (12658 эВ) и $K\text{-Fe}$ (7112 эВ) краев поглощения в диапазоне температур 80-300 К исследована локальная кристаллическая структура сверхпроводящих поликристаллических халькогенидов железа $\text{Fe}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_{1-\delta}$ разных составов ($x = 0.1, 0.22, 0.49, 0.8, 0.9$) (рис. 2), приготовленных методом сухого синтеза (без минерализатора) в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла. Измерения EXAFS-спектров проводились в режиме «на пропускание» на станции I811 синхротронного центра MAX-lab (Лунд, Швеция). Температура регулировалась и поддерживалась постоянной посредством прокачанного азотного криостата с точностью ± 0.1 К. Обработка полученных EXAFS-спектров и моделирование извлеченных EXAFS-функций $\chi(k)$ проведены с помощью программ VIPER [7] и FEFF8 [8], в соответствии с формулой для EXAFS-функции в гармоническом приближении [2].

Представленные на рис. 2 модули фурье-преобразования EXAFS-функций $\chi(k)k^2$ дают информацию о ближайшем окружении атомов Se и Fe (аналогично парной функции распределения атомов – PDF). На основе этих данных установлена локальная неоднородность положений атомов Se и Te в кристаллической решетке халькогенидов железа $\text{Fe}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_{1-\delta}$ (рис. 2b), что играет важнейшую роль в формировании сверхпроводящего состояния $\text{Fe}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_{1-\delta}$, т. к. от положения атомов-халькогенов относительно плоскостей атомов железа сильно зависит топология поверхности Ферми, что приводит к локальной неоднородности электронной структуры. Отчетливо наблюдаемое перераспределение интенсивностей максимумов первого пика фурье-преобразования в зависимости от стехиометрического состава x указывает на изменение относительного содержания атомов-халькогенов Se и Te в первой координационной сфере локального окружения Fe.

Для каждой межатомной связи определены температуры Эйнштейна T_E , характеризующие их жёсткость k_{bond} через приведенную массу μ атомов связи: $T_E \sim (k_{\text{bond}}/\mu)^{1/2}$ [2]. Установлена корреляция жёсткости связи Se-Fe с зависимостью критической

температуры сверхпроводящего перехода T_c от состава изучаемых образцов (рис. 3), что свидетельствует об особой роли связи Se-Fe в формировании сверхпроводящего состояния халькогенидов железа $\text{Fe}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_{1-\delta}$, причем резкому падению T_c сопутствует сильное размягчение межатомной связи Se-Fe.

Полученные результаты опубликованы в статье [A1] и представлены на 3 конференциях.

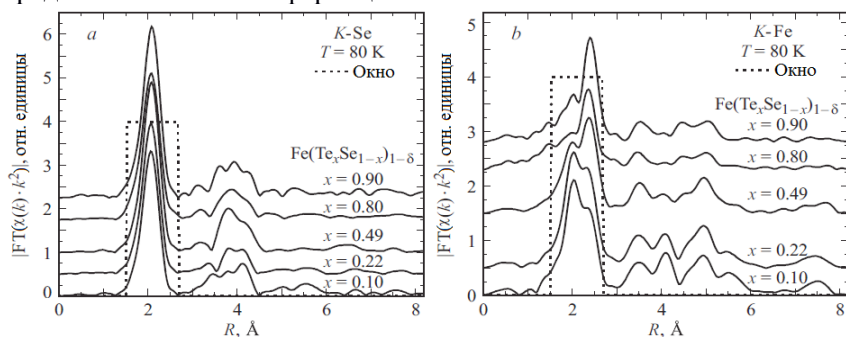


Рис. 2. Модули фурье-преобразования (Fourier Transform = FT) EXAFS функций $\chi(k)k^2$ для $\text{Fe}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_{1-\delta}$, измеренных выше K -краев поглощения Se (слева) и Fe (справа) при $T=80$ К. Приведённые FT представляют собой исходные результаты эксперимента и не подвергнуты корректировке на фазовые сдвиги.

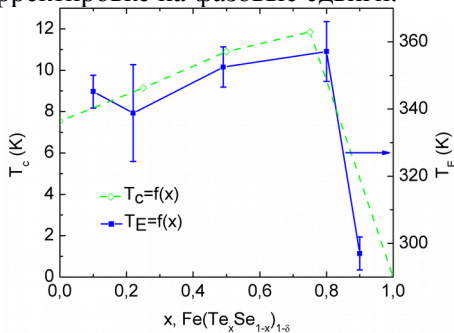


Рис. 3. Корреляция зависимости температуры Эйнштейна T_E межатомной связи Se-Fe с зависимостью критической температуры сверхпроводящего перехода T_c [9] от стехиометрического состава x порошков $\text{Fe}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_{1-\delta}$. Представленные значения T_c определены по нулю электросопротивления ($\rho=0$).

2. Низкотемпературные аномалии локальной кристаллической структуры исходного и сверхпроводящего пниктидов железа $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ ($x=0$ и 0.11)

Получены температурные зависимости K -As EXAFS-спектров для исходного ($x=0$) и сверхпроводящего ($x=0.11$; $T_c(\text{onset})=14.3$ К) монокристаллов $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ размером $2 \times 2 \times 0.2$ мм³, выращенных под внешним давлением в потоке NaAs [10]. Измерения проведены в диапазоне температур 12-300 К в режиме набора флюоресценции на станции BM29 Европейского центра синхротронного излучения ESRF (Гренобль, Франция). Монокристаллы ориентировались таким образом, чтобы направление связи As-Fe было параллельно направлению электрического поля линейно поляризованного рентгеновского излучения. Для низкотемпературных измерений применялся прокачаный гелиевый криостат. Температура образцов в ходе измерений контролировалась и поддерживалась с точностью ± 0.1 К. Спектры обработаны в программах VIPER [7] и FEFF8 [8].

Экспериментальные данные (модули фурье-преобразования), извлеченные из K -As EXAFS спектров в диапазоне температур 12-300 К, приведены на рис. 4 (левая панель). На рис. 4 (правая панель) для образцов исходного LaFeAsO и сверхпроводящего $\text{LaFe}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{AsO}$ в двух диапазонах температур приведены карты интенсивностей трех первых пиков модулей фурье-преобразования, отвечающих различным координационным сферам атомов вокруг As. На этих цветных 2D-картах амплитуд пиков фурье-преобразования отчетливо видны аномалия в области появления волны спиновой плотности (SDW) при 150 К для исходного LaFeAsO и аномалия в окрестности 60 К, отвечающая появлению волны зарядовой плотности (CDW) для сверхпроводящего $\text{LaFe}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{AsO}$.

Анализ спектров в гармоническом приближении выявил наличие аномалий в температурных зависимостях фактора Дебая-Валлера связи As-Fe, коррелирующих с изменениями физических характеристик LaFeAsO : электросопротивления, коэффициента теплового расширения и магнитной восприимчивости (рис. 5). Это свидетельствует о существенном влиянии обнаруженных особенностей локальной кристаллической структуры на макроскопические свойства исследуемого соединения.

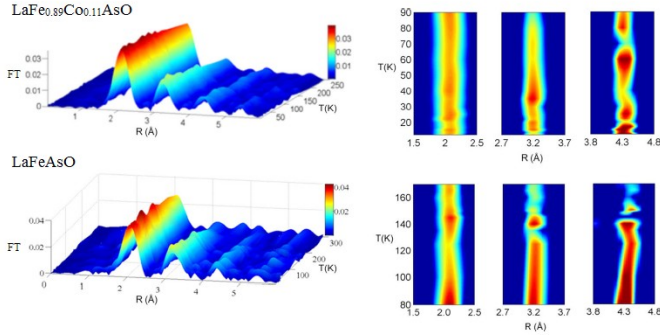


Рис. 4. Модули фурие-преобразования (FT) K -As EXAFS спектров в диапазоне температур 12-300 К для монокристаллов сверхпроводящего $\text{LaFe}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{AsO}$ (верхняя панель) и исходного LaFeAsO (нижняя панель). FT не скорректированы на фазовый сдвиг и представляют собой исходные экспериментальные данные.

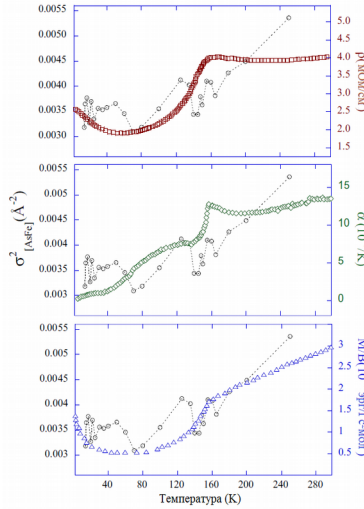


Рис. 5. Зависимости электросопротивления [11], коэффициента теплового расширения [12] и магнитной восприимчивости [13] LaFeAsO от температуры. Зависимости коррелируют с обнаруженными аномалиями температурной зависимости фактора Дебая-Валлера σ^2 связи As-Fe, определенной в результате обработки полученных K -As EXAFS-спектров в гармоническом приближении.

Учитывая схожесть обнаруженных аномалий с наблюдаемыми ранее для ВТСП купратов [14] и сверхпроводящих висмутатов на основе BaBiO_3 [15], была проведена альтернативная обработка спектров EXAFS с учетом возможного ангармонического характера взаимных колебаний атомов связи As-Fe. Результаты расчетов показывают, что атомы Fe совершают колебания относительно атомов As (связь As-Fe) в ангармоническом двухъямном потенциале как в исходном LaFeAsO , так и сверхпроводящем $\text{LaFe}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{AsO}$.

Параметры двухъямного потенциала, составленного из двух непрерывно соединенных параболических функций $U_1=a(r-r_1)^2$ и $U_2=b(r-r_2)^2$, определены в ходе моделирования экспериментальных спектров поляризационного EXAFS. Расщепление длины связи As-Fe в таком потенциале составляет $\Delta=r_2-r_1$. Наилучшему результату моделирования соответствует двухъямный потенциал с почти равнозаселенными минимумами, расщепленными на $\sim 0.1 \text{ \AA}$, и с частотой межъямного туннелирования, изменяющейся в диапазоне $\sim 3\text{-}7 \text{ ТГц}$.

Рассчитанные параметры двухъямных потенциалов с энергетическими уровнями E_0 , E_1 и парными функциями распределения (PDF) приведены на рис. 6, откуда видно, что параметры двухъямного потенциала претерпевают существенные изменения с температурой. Модификация формы потенциала приводит к изменению высоты барьера и расщепления Δ , что сопровождается изменением частоты межъямного туннелирования атомов Fe ($\omega=E_1-E_0$) (рис. 7). Изменение вероятности обнаружения атомов Fe в области потенциального барьера можно видеть на представленных графиках PDF (рис. 6).

Для исходного LaFeAsO наблюдается увеличение частоты продольной колебательной моды связи As-Fe в области появления волны спиновой плотности (SDW) при 150 К. Малое увеличение частоты той же колебательной моды наблюдается также и для сверхпроводящего $\text{LaFe}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{AsO}$ при понижении температуры в широком диапазоне от 70 до 40 К, что коррелирует с появлением в соединении волны зарядовой плотности (CDW).

Полученные результаты опубликованы в 3 статьях [A2-A4] и представлены на 3 конференциях.

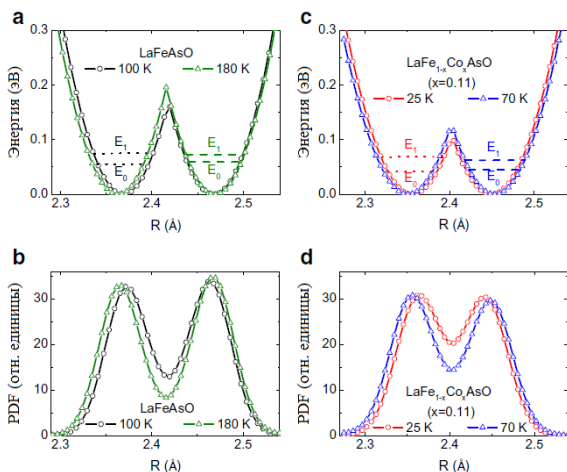


Рис. 6. Двухямный потенциал с энергетическими уровнями E_0 , E_1 и парные функции распределения (PDF) для исходного LaFeAsO (левая панель) и сверхпроводящего LaFe_{0.89}Co_{0.11}AsO (правая панель).

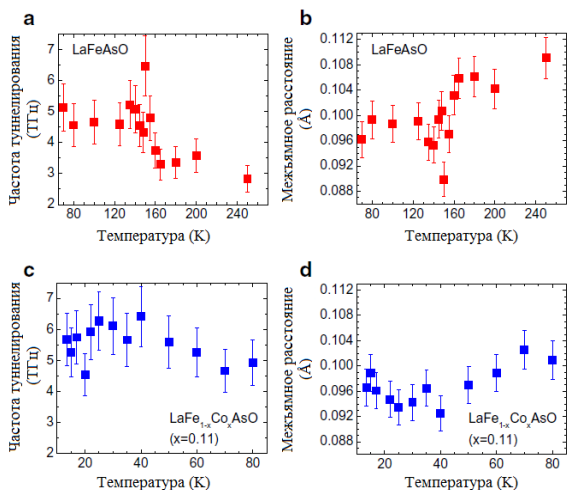


Рис. 7. Температурные зависимости частоты туннелирования атомов Fe под барьером двухямного потенциала (левая панель) и межямного расстояния (правая панель) для исходного LaFeAsO (вверху) и сверхпроводящего LaFe_{0.89}Co_{0.11}AsO (внизу).

3. Особенности локальной кристаллической структуры сверхпроводящего $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с диэлектрическими нановключениями BaZrO_3 в MOCVD лентах 2-го поколения

Изучено влияние диэлектрических нановключений BaZrO_3 (0, 5, 10, 20 мол.% – согласно EDS = Energy Dispersive Spectroscopy) (вводимых в сверхпроводник в качестве центров пиннинга с целью увеличения величины критического тока) на особенности локальной кристаллической структуры ВТСП-пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO), составляющих основу промышленных MOCVD лент 2-го поколения (производства SuperOx Ltd.). Сверхпроводящие пленки изготовлены посредством технологии металл-органического химического осаждения из газовой фазы (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition = MOCVD) и имеют одну и ту же толщину, составляющую ~1 мкм, согласно SEM (Scanning Electron Microscopy) измерениям поперечного сечения.

Спектры рентгеновского поглощения на $K\text{-Zr}$ (17998 эВ) и $K\text{-Cu}$ (8979 эВ) краях поглощения были измерены на станции BM23 Европейского центра синхротронного излучения ESRF (Гренобль, Франция). Измерения проведены в режиме набора флуоресценции с использованием высокочувствительного 13-элементного Ge детектора производства Canberra. Низкотемпературные EXAFS измерения проводились с использованием гелиевого прокачного криостата с контролем температуры ± 0.1 К. Обработка спектров проведена в программе VIPER [7] и с использованием FEFF8 [8].

Проведенное EXAFS-исследование на $K\text{-Zr}$ и $K\text{-Cu}$ краях поглощения 2G MOCVD лент сверхпроводящего $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с диэлектрическими нановключениями BaZrO_3 позволило обнаружить корреляцию наблюдаемых особенностей локальной кристаллической структуры с зависимостью критического тока от концентрации нановключений.

Установлено, что при малом содержании BaZrO_3 (5 мол.%) нановключения ведут себя как жесткие центры пиннинга со сжатой структурой нанокристаллитов BaZrO_3 . Они положительно влияют на локальную структуру матрицы YBCO, увеличивая жесткость и уменьшая статическое разупорядочение связей Cu-O, обеспечивая дополнительные условия для увеличения критического тока. При концентрациях, превышающих 10 мол.%, сжатое состояние

нановключений BaZrO_3 релаксирует, их размер увеличивается, а их эффективность как центров пиннинга уменьшается. Одновременно наблюдается существенное увеличение локального статического разупорядочения и уменьшение жёсткости связей Cu-O в матрице YBCO , что способствует падению критического тока.

Корреляция характеристик межатомной связи Cu-O матрицы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и поведения критического тока при малых количествах нановключений BaZrO_3 подтверждает важную роль кислородного окружения Cu [14] и находится в согласии с современным состоянием исследований в этой области [16].

Локальная кристаллическая структура диэлектрических нановключений BaZrO_3 в ВТСП-лентах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

$K\text{-Zr}$ XANES-спектры нановключений МOCVD лент (рис. 8a) демонстрируют схожесть со спектром поликристаллического BaZrO_3 (эталона), представляющего собой расщепленную «белую линию», что сильно отличается от $K\text{-Zr}$ XANES-спектров ZrO_2 или других возможных соединений на основе Zr , которые могли бы образоваться в результате частичного растворения BaZrO_3 . Это свидетельствует о том, что нановключения в МOCVD лентах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ формируются именно в виде нанокристаллитов BaZrO_3 .

Сравнение модулей фурье-преобразования (FT) $K\text{-Zr}$ EXAFS-функций $\chi(k)k^2$ нановключений и эталонного поликристаллического BaZrO_3 (рис. 8b) свидетельствует о локальном искажении кристаллической структуры BaZrO_3 в МOCVD лентах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Установлено, что расстояния между Zr и соседними атомами в нановключениях меньше, чем в поликристаллическом BaZrO_3 , используемом в качестве эталона, что указывает на локальное сжатие и деформацию их структуры, оказывающейся наиболее дефектной при малых концентрациях (=размерах) нановключений.

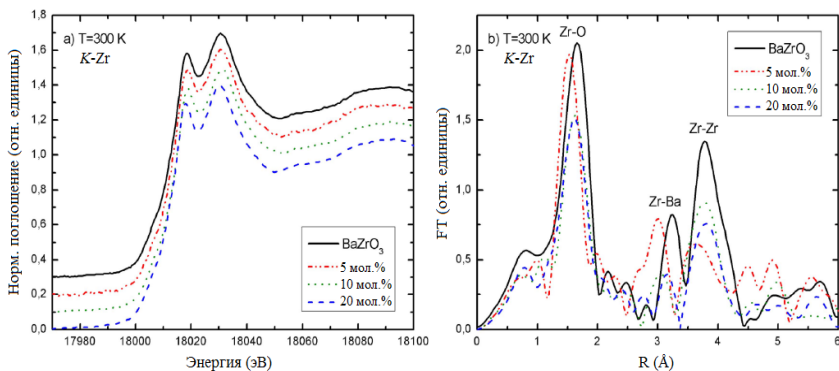


Рис. 8. *K-Zr* XANES-спектры (а) и модули фурье-преобразования (FT) EXAFS-спектров (б) при $T=300$ К для MOCVD лент $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, содержащих 5, 10, 20 мол.% нановключений BaZrO_3 . В качестве эталона взят спектр поликристаллического BaZrO_3 .

Влияние диэлектрических нановключений BaZrO_3 на локальную кристаллическую структуру сверхпроводящей матрицы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Для определения влияния нановключений BaZrO_3 на локальную структуру матрицы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ была проведена серия температурных измерений EXAFS-спектров на *K-Cu* крае поглощения для ленты чистого $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (без добавок) и лент $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, содержащих 5, 10, 20 мол.% нановключений BaZrO_3 . Температурные измерения были проведены при 20, 60, 90, 140, 190, 240, 270 и 300 К. Это позволило наблюдать изменения локального окружения вокруг атомов *Cu*, оценить статическое разупорядочение и жёсткость связей *Cu-O*, являющихся определяющими для сверхпроводимости в ВТСП купратах [14].

На рис. 9 приведены модули фурье-преобразования (FT) *K-Cu* EXAFS-функций $\chi(k)k^2$ для 20 и 300 К. Соответствие пиков FT ближайшим координационным сферам *Cu* также обозначено.

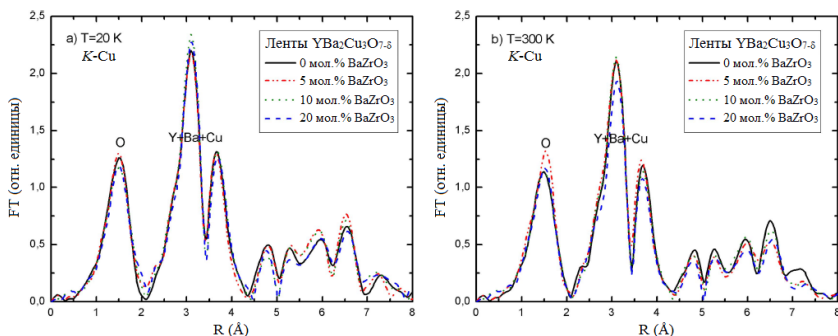


Рис. 9. Модули фурье-преобразования (FT) K -Cu EXAFS-функций $\chi(k)k^2$ при температурах $T=20$ К (а) и $T=300$ К (б) для МOCVD лент $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, содержащих 0, 5, 10, 20 мол.% нановключений BaZrO_3 .

Полученные результаты показывают, что добавление небольшого количества BaZrO_3 (5 мол.%) увеличивает жёсткость и уменьшает статическое разупорядочение связей Cu-O матрицы YBCO : температура Эйнштейна T_E повышается с 409 до 488 К, в то время как величина статического фактора Дебая-Валлера уменьшается с 6.0 до $5.9 \times 10^{-3} \text{\AA}^2$. Дальнейшее увеличение содержания нановключений слегка уменьшает жёсткость (при 10 мол.% $T_E=426$ К, при 20 мол.% $T_E=438$ К), но значительно увеличивает локальное статическое разупорядочение связи Cu-O до $6.4 \times 10^{-3} \text{\AA}^2$. Данное влияние нановключений BaZrO_3 на особенности локальной кристаллической структуры матрицы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ четко коррелирует с наблюдаемым поведением измеренных зависимостей критического тока ВТСП-лент с различными концентрациями нановключений BaZrO_3 (рис. 10), что свидетельствует об эффективном влиянии сформированных искусственных центров пиннинга на сверхпроводящее состояние матрицы.

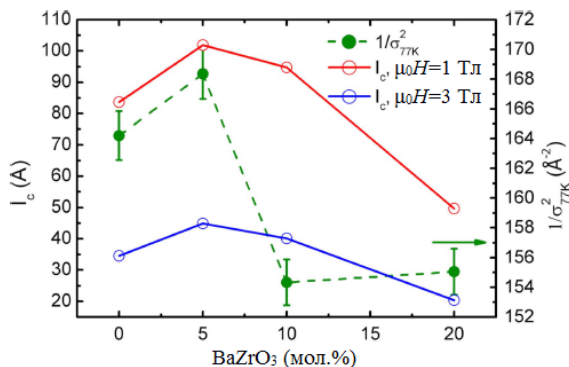


Рис. 10. Зависимость обратной величины фактора Дебая-Валлера $1/\sigma^2$ при 77 К от концентрации нановключений BaZrO_3 в MOCVD лентах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, коррелирующая с изменением критических токов, измеренных в магнитных полях $\mu_0 H = 1$ и 3 Тл.

Проведенное исследование способствует пониманию механизма влияния искусственных центров пиннинга на величину критического тока и подбору наиболее эффективных методов её увеличения в промышленных ВТСП-лентах 2-го поколения, применяемых в производстве токонесущих кабелей и сильных сверхпроводящих магнитов.

Полученные результаты опубликованы в статье [A5] и представлены на 1 конференции.

4. Исследование методом рентгеновского магнитного кругового дихроизма (XMCD) особенностей локальной кристаллической структуры сверхпроводящего $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212) – один из наиболее изученных сверхпроводников на основе меди, применяемый для производства ВТСП-проводов 1-го поколения.

В то время как значительное большинство моделей, предложенных для объяснения механизма высокотемпературной сверхпроводимости в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, предполагает наличие центросимметричной тетрагональной решетки CuO_2 для бислоя $\text{CuO}_2\text{-Ca-CuO}_2$, нами получены экспериментальные свидетельства локальной нецентросимметричности расположения атомов Cu.

Измерения поляризационных спектров XANES и XMCD на Cu K -крае поглощения для монокристалла ($5 \times 5 \text{ мм}^2$) сверхпроводящего Bi2212 (метод зонной плавки, оптимальное допирование: $T_c=87 \text{ K}$) проведены на экспериментальной станции ID12 ESRF (Гренобль, Франция). Спектры сняты при температурах 80, 100 и 200 K в магнитном поле 17 Тл ($B//c\text{-ось}/k$). Результаты измерений демонстрируют довольно малый, но явный и воспроизводимый сигнал XMCD, обусловленный слабым ферромагнетизмом между плоскостями CuO_2 , скрытым в отсутствие магнитного поля и возникающим за счет взаимодействия Дзялошинского-Мории в сильных магнитных полях. Его величина $\sim 8 \times 10^{-4}$ а.е. для нормированного на единицу скачка поглощения значительно больше погрешности измерений, а профиль сигнала не совпадает с производной спектра XANES, что свидетельствует о наблюдении реального (а не артефактного) сигнала XMCD.

Полученные данные интерпретировались на основе численного (*ab-initio*) моделирования экспериментального XMCD сигнала (рис. 11), проведенного в программе FEFF9 [8] с применением теории полного многократного рассеяния (Full Multiple Scattering Theory = FMST), метода самосогласованного поля (Self-Consistent Field = SCF) и приближения “muffin-tin” для атомного потенциала. Для корректировки применен потенциал обменной корреляции Хедина-Лундквиста. Радиусы атомных кластеров взяты равными 10 и 5 Å в случае расчетов FMST и SCF, соответственно. Вычисления, проведенные для различных вариантов структуры Bi2212 (включая

Bb2b и *Bbmb*), продемонстрировали согласие с экспериментальными данными XMCD только для случая локальной кристаллической структуры $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ нецентросимметричной пространственной группы *Bb2b* (рис. 11).

Полученные результаты опубликованы в статье [А6] и представлены на 2 конференциях.

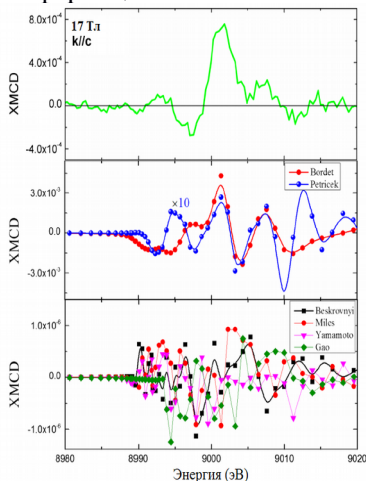


Рис. 11. *Верхняя панель:* Экспериментальный спектр XMCD, измеренный на Cu *K*-крае поглощения для монокристалла $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212) при 100 К в магнитном поле $\mu_0 H = 17$ Тл. *Центральная панель:* Модельные спектры XMCD на Cu *K*-крае поглощения, рассчитанные для нецентросимметричных кластеров по кристаллографическим данным Bordet et al. [17] (красный) и Petricek et al. [18] (синий). Сигнал XMCD в модели нецентросимметричной структуры Petricek et al. [18] в 10 раз меньше, чем в модели Bordet et al. [17], по причине меньших нецентросимметричных смещений атомов. *Нижняя панель:* Модельные спектры XMCD на Cu *K*-крае поглощения, рассчитанные для центросимметричных кристаллографических структур Beskrovnyi et al. [19], Miles et al. [20], Yamamoto et al. [21] и Gao et al. [22]. Сигналы XMCD для центросимметричных структур на 3 порядка меньше, чем для нецентросимметричных, и не видны на фоне шума.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1) С помощью EXAFS-спектроскопии исследовано искажение локальной кристаллической структуры сверхпроводящих халькогенидов железа $\text{Fe}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_{1-\delta}$, сопровождающее замещение Se на Te в диапазоне составов $x=0.1-0.9$. Установлена корреляция жёсткости межатомной связи Fe-Se и зависимости критической температуры сверхпроводимости T_c от стехиометрического состава образцов.

2) Посредством EXAFS-исследования пниктидов железа $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ ($x=0$ и 0.11) при низких температурах выявлен сильный ангармонизм колебаний атомов связи As-Fe, успешно описанный в рамках модели двухъямного потенциала. Проведен расчет параметров двухъямного потенциала, температурное поведение которых хорошо коррелирует с аномалиями макроскопических параметров соединения: электросопротивления, коэффициента теплового расширения и магнитной восприимчивости. Полученные температурные зависимости межьямного расстояния и частоты подбарьерного туннелирования соответствуют появлению волны зарядовой плотности (CDW) при 60 К в сверхпроводящей системе ($x=0.11$) и появлению волны спиновой плотности (SDW) при 150 К в исходном соединении ($x=0$).

3) Методами XAFS-спектроскопии исследованы особенности локальной кристаллической структуры промышленных MOCVD лент $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 2-го поколения с различной концентрацией диэлектрических нановключений BaZrO_3 (0-20 мол.%), играющих роль искусственных центров пиннинга, повышающих величину критического тока. Выявлены корреляции последнего с жёсткостью межатомных связей Cu-O и статическим разупорядочением кислорода в сверхпроводящих плоскостях CuO_2 пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Установлены искажения локальной кристаллической структуры нановключений BaZrO_3 , наиболее эффективно увеличивающие критический ток при малой концентрации 5 мол.%.

4) Для ВТСП купрата $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ измерен ненулевой XMCD сигнал, отвечающий слабому ферромагнетизму между плоскостями CuO_2 , вызванному взаимодействием Дзялошинского-Мории. *Ab-initio* моделирование выявило локальную нецентросимметричность (*Bb2b*) кристаллической структуры $\text{Bi}2212$.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- [A1] В.Г. Иванов, Д.А. Чареев, А.А. Иванов, А.Н. Васильев, А.П. Менушенков, «Локальные особенности кристаллической структуры сверхпроводящих халькогенидов железа $\text{Fe}(\text{TeSe})_{1-\delta}$ », *Физика твердого тела* **58**, 436 (2016). V.G. Ivanov, D.A. Chareev, A.A. Ivanov, A.N. Vasil'ev and A.P. Menushenkov, "Local Features of the Crystal Structure of Superconducting Iron Chalcogenides $\text{Fe}(\text{TeSe})_{1-\delta}$ ", *Physics of the Solid State* **58**, 447 (2016).
- [A2] B. Joseph, A. Ricci, N. Poccia, V.G. Ivanov, A.A. Ivanov, A.P. Menushenkov, A. Bianconi, "Temperature-Dependent As K -Edge EXAFS Studies of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ ($x=0.0$ and 0.11) Single Crystals", *J. Supercond. Nov. Magn.* **29**, 3041 (2016).
- [A3] V.G. Ivanov, A.A. Ivanov, A.P. Menushenkov, B. Joseph, A. Bianconi, "Fe-As Bond Fluctuations in a Double-Well Potential in LaFeAsO ", *J. Supercond. Nov. Magn.* **29**, 3035 (2016).
- [A4] A. Bianconi, A.P. Menushenkov, V.G. Ivanov, A.A. Ivanov and B. Joseph, "Low-temperature anomalies of EXAFS at the K -edge of As in superconducting $\text{LaFe}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{AsO}$ ", *J. Phys.: Conf. Ser.* **941**, 012058 (2017).
- [A5] A.P. Menushenkov, V.G. Ivanov, V.N. Chepikov, R.R. Nygaard, A.V. Soldatenko, I.A. Rudnev, M.A. Osipov, N.A. Mineev, A.R. Kaul, O. Mathon and V. Monteseguro, "Correlation of local structure peculiarities and critical current density of 2G MOCVD YBCO tapes with BaZrO_3 nanoinclusions", *Supercond. Sci. Technol.* **30**, 045003 (2017).
- [A6] A.A. Ivanov, V.G. Ivanov, A.P. Menushenkov, F. Wilhelm, A. Rogalev, A. Puri, B. Joseph, W. Xu, A. Marcelli, A. Bianconi, "Local Noncentrosymmetric Structure of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ by X-ray Magnetic Circular Dichroism at Cu K -Edge XANES", *J. Supercond. Nov. Magn.* **31**, 663 (2018).

БИБЛИОГРАФИЯ

- [1] T. Egami and S.J.L. Billinge, “Lattice Effects In High Temperature Superconductors”, *Progress in Materials Science* **38**, 359 (1994).
- [2] D.C. Koningsberger & R. Prins, “X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES”, Wiley, New York (1988).
- [3] S. Calvin, “XAFS for Everyone”, CRC Press (2013).
- [4] M. Newville, “Fundamentals of XAFS”, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* **78**, 33 (2014).
- [5] F. de Groot and A. Kotani, “Core Level Spectroscopy of Solids”, CRC Press (2008).
- [6] N.L. Saini, “Nanoscale structure and atomic disorder in the iron-based chalcogenides”, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **14**, 014401 (2013).
- [7] K.V. Klementev, “Extraction of the fine structure from x-ray absorption spectra”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 209 (2001).
- [8] J.J. Rehr, J. Mustre de Leon, S.I. Zabinsky, and R.C. Albers, “Theoretical x-ray absorption fine structure standards”, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5135 (1991).
- [9] Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, and Y. Takano, “Substitution Effects on FeSe Superconductor”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 074712 (2009).
- [10] J.-Q. Yan, S. Nandi, J. L. Zarestky, W. Tian, A. Kreyssig, B. Jensen, A. Kracher, K.W. Dennis, R.J. McQueeney, A.I. Goldman, R.W. McCallum, and T.A. Lograsso, “Flux growth at ambient pressure of millimeter-sized single crystals of LaFeAsO, LaFeAsO_{1-x}F_x, and LaFe_{1-x}Co_xAsO”, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 222504 (2009).
- [11] M.A. McGuire, A.D. Christianson, A.S. Sefat, B.C. Sales, M.D. Lumsden, R. Jin, E.A. Payzant, D. Mandrus, Y. Luan, V. Keppens, V. Varadarajan, J.W. Brill, R.P. Hermann, M.T. Sougrati, F. Grandjean, and G.J. Long, “Phase transitions in LaFeAsO: Structural, magnetic, elastic, and transport properties, heat capacity and Mössbauer spectra”, *Phys. Rev. B* **78**, 094517 (2008).
- [12] L. Wang, U. Köhler, N. Leps, A. Kondrat, M. Nale, A. Gasparini, A. de Visser, G. Behr, C. Hess, R. Klingeler, and B. Büchner, “Thermal expansion of LaFeAsO_{1-x}F_x: Evidence for high-temperature fluctuations”, *Phys. Rev. B* **80**, 094512 (2009).

- [13] R. Klingeler, N. Leps, I. Hellmann, A. Popa, U. Stockert, C. Hess, V. Kataev, H.-J. Grafe, F. Hammerath, G. Lang, S. Wurmehl, G. Behr, L. Harnagea, S. Singh, and B. Büchner, “Local antiferromagnetic correlations in the iron pnictide superconductors $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ as seen via normal-state susceptibility”, *Phys. Rev. B* **81**, 024506 (2010).
- [14] A.P. Menushenkov, A.V. Kuznetsov, R.V. Chernikov, A.A. Ivanov, V.V. Sidorov, K.V. Klementiev, “Role of the perovskite-like lattice in the high-temperature superconductor mechanism: EXAFS data analysis”, *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron, Neutron Tech.* **7**, 407 (2013).
- [15] A.P. Menushenkov, K.V. Klementev, A.V. Kuznetsov, M.Yu. Kagan, “Superconductivity in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$: Possible scenario of spatially separated Fermi-Bose mixture”, *JETPh* **93**, 615 (2001).
- [16] V.A. Maroni, A.J. Kropf, T. Aytug and M. Paranthaman, “Raman and x-ray absorption spectroscopy characterization of Zr-doped MOCVD $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ ”, *Supercond. Sci. Technol.* **23**, 014020 (2010).
- [17] P. Bordet, J.J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenavas, A.W. Hewat, E.A. Hewat, J.L. Hodeau, M. Marezio, J.L. Tholence, D. Tranqui, “A note on the symmetry and Bi valence of the superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ”, *Physica C: Supercond.* **156**, 189 (1988).
- [18] V. Petricek, Y. Gao, P. Lee, P. Coppens, “X-ray analysis of the incommensurate modulation in the 2:2:1:2 Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor including the oxygen atoms”, *Phys. Rev. B* **42**, 387 (1990).
- [19] A. Beskrovnyi, “Neutron diffraction study of the modulated structure of $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ ”, *Physica C: Supercond.* **166**, 79 (1990).
- [20] P.A. Miles, S.J. Kennedy, G.J. McIntyre, G.D. Gu, G.J. Russell, N. Koshizuka, “Refinement of the incommensurate structure of high quality Bi-2212 single crystals from a neutron diffraction study”, *Physica C: Supercond.* **294**, 275 (1998).
- [21] A. Yamamoto, M. Onoda, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, T. Ishigaki, and H. Asano, “Rietveld analysis of the modulated structure in the superconducting oxide $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ ”, *Phys. Rev. B* **42**, 4228 (1990).
- [22] Y. Gao, P. Lee, P. Coppens, M.A. Subramania, A.W. Sleight, “The incommensurate modulation of the 2212 Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor”, *Science* **241**, 954 (1988).