

УДК 543.42

СРЕДНЯЯ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ КАК УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ПАРАМЕТР, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ. 2

А. С. КУЗАНЯН, В. Р. КАЛАШЯН, В. Р. НИКОГОСЯН,
Т. М. ПАРОНЯН

Институт физических исследований НАН Армении

(Поступила в редакцию 26 февраля 1998 г.)

Продолжены исследования корреляции между сверхпроводящими свойствами и средней электроотрицательностью сложных оксидов меди. На основе расчетов точных значений средней электроотрицательности определена область ее наиболее вероятных значений для высокотемпературных сверхпроводников. Выявлен сложный характер взаимосвязи между средней электроотрицательностью и критической температурой сверхпроводящего перехода.

Со времени обнаружения явления высокотемпературной сверхпроводимости [1] прошло более 12 лет. Это открытие стимулировало бурное развитие нескольких научных направлений, в том числе и материаловедения оксидных купратов. Был накоплен огромный экспериментальный материал, требующий обобщения и позволяющий на новом уровне интерпретировать различные корреляции между сверхпроводящими свойствами и другими физическими параметрами сложных оксидов меди [2,3]. Не ослабевает интерес исследователей также к задаче поиска новых сверхпроводников [4,5]. Данная работа продолжает начатые нами в [6] исследования взаимосвязи между средней электроотрицательностью (χ) и сверхпроводимостью в сложных оксидах меди и выявляет целесообразность ее учета при поиске новых сверхпроводящих соединений.

Взаимосвязь между электроотрицательностью и сверхпроводимостью была замечена еще когда число ВТСП соединений было не очень большим [7,8]. В частности, в [7] было отмечено, что у ВТСП соединений χ находится в интервале 2,5–2,6, тогда как для низкотемпературных сверхпроводников – в интервале 1,5–1,6. Однако, эти условия необходимы, но не достаточны для проявления сверхпроводимости, так как существуют несверхпроводящие соединения, у которых χ также находится в этих интервалах. С целью проверки указанной закономерности в [6] мы рассчитали среднюю электроотрицательность большого числа ВТСП соединений, обнаруженных после опубликования [7]. Было показано, что значения χ рассмотренных соединений могут находиться в интервале 2,5–2,6. Некоторая неопределенность в расчетах

χ обусловлена тем, что в состав ВТСП соединений входят элементы с переменной валентностью, в частности, катионы Cu^+ , Cu^{2+} , Cu^{3+} . Известно, что электроотрицательность элемента меняется с изменением валентности. В соответствии с этим изменение катионного состава влияет на значение электроотрицательности соединения. Так как точный катионный состав большинства новых ВТСП соединений пока не установлен, в проведенных расчетах были использованы значения электроотрицательности катионов, образование которых наиболее вероятно при синтезе в окислительных условиях.

В свете вышеизложенного несомненную ценность представляет точное определение значения χ . С этой целью были проанализированы литературные данные по известным нам 38 ВТСП соединениям с точно указанным составом и валентностью элементов, на основе чего рассчитаны значения χ . Значения средней электроотрицательности рассчитывались, используя значения электроотрицательности элементов, приведенные в [9]. С учетом точных значений χ построена гистограмма, представленная на рис.1, которая показывает число ВТСП соединений со значениями χ в определенных интервалах. Видно, что значения χ для 27 из 38 соединений находятся в интервале $2,56 < \chi < 2,62$. Данное соотношение (наиболее вероятная область значений χ для ВТСП) может быть использовано при поиске новых ВТСП соединений совместно с уравнением, определяющим взаимосвязь средней электроотрицательности со стехиометрией соединения и валентностью входящих в его состав элементов [6].

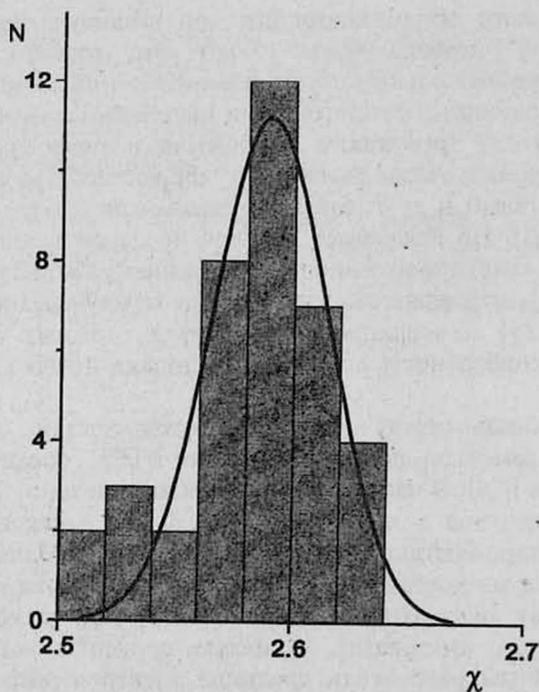


Рис.1. Гистограмма значений средней электроотрицательности 38 различных ВТСП соединений с точно определенным составом и валентностью катионов.

На рис.2 приведен пример графического представления зависимости χ от состава соединений в случае двух переменных в системе. Очевидно, что ограничивая значения χ определенными пределами, мы ограничиваем ту область изменения состава, в которой целесообразно вести поиск новых сверхпроводящих соединений. Таким образом поиск ведется целенаправленно, экономится как время, необходимое для проверки выбранной системы, так и материалы.

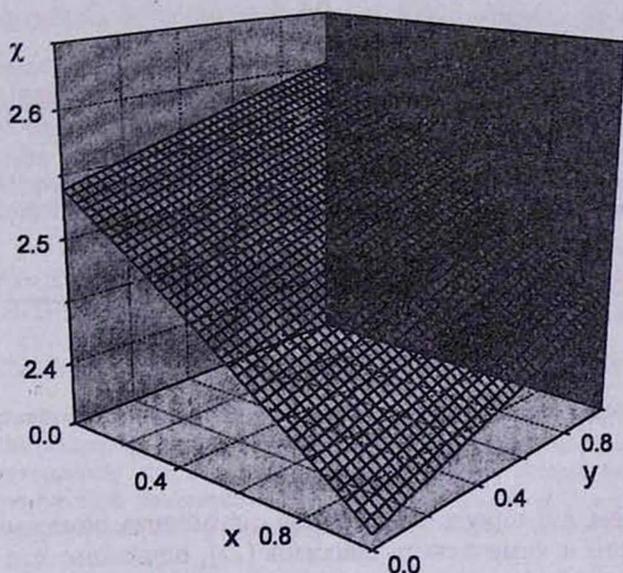


Рис.2. Зависимость средней электроотрицательности от состава соединения $\text{Hf}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{Cu}_y^3\text{O}_z$ ($x, y = 0 - 1, 0$).

Другой интересной стороной корреляции электроотрицательность – сверхпроводимость является взаимосвязь критической температуры сверхпроводящего перехода (T_c) и электроотрицательности. Данная взаимосвязь рассмотрена в работе [10], авторы которой, на основе обработки данных как для различных сверхпроводников, так и при катионных или анионных замещениях в одном соединении, предлагают линейное уравнение для взаимосвязи электроотрицательности и T_c . Нам кажется, что корреляция $T_c - \chi$ не столь проста.

Рассмотрим взаимосвязь $\chi - T_c$ на примере хорошо изученных соединений $(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$. Из всех соединений $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ (R – редкоземельный элемент), имеющих ромбическую кристаллическую структуру, только состав $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ неожиданно оказался несверхпроводящим. Рассматривая механизмы спаривания, ответственные за сверхпроводимость, можно получить ответ на вопрос, почему Pr так отличается от других редкоземельных элементов. Поэтому многие исследовательские группы изучали нормальные и сверхпроводящие свойства твердых растворов $(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$. Нам же эти соединения интересны тем, что частичное замещение ионов Y на Pr приводит к монотонному уменьшению T_c от 93K (при $x = 0$) до нуля (при $x > 0,6$) [11]. Было обнаружено,

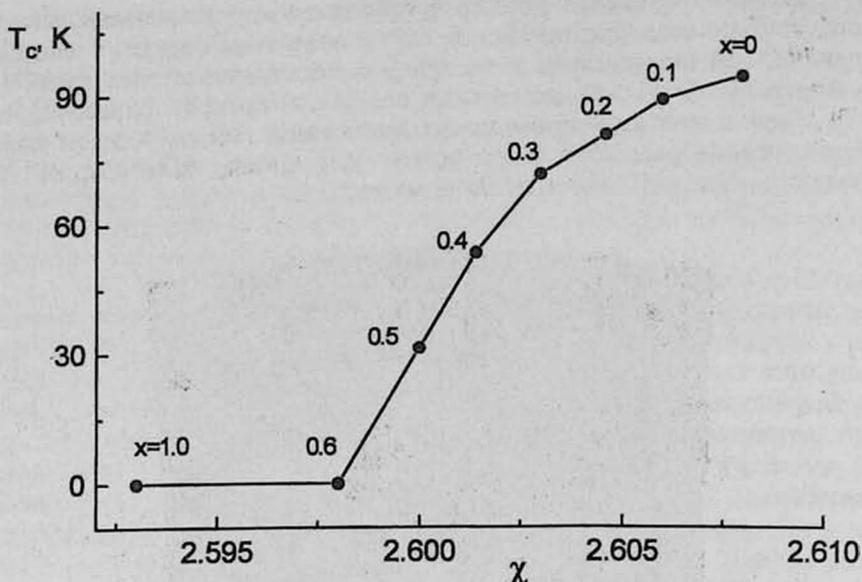


Рис.3. Зависимость критической температуры от средней электроотрицательности составов $Y_{1-x}Pr_x^{3.5+}Ba_2Cu_3O_{7-d}$ ($x=0-1$).

что содержание кислорода, измеренное с помощью помощью термогравиметрического и химического анализов [12], одинаково для всех x . Это значительно облегчает расчеты χ , при выполнении которых нужно учитывать, что с увеличением содержания Pr от $x=0$ до $x=1$ средняя валентность ионов Cu уменьшается от 2,33+ до 2,17+. На рис.3 приведена зависимость $\chi - T_c$ для всей области изменения x . Как видно из рисунка, простой функциональной связи между T_c и χ нет. Об этом можно судить и по точным значениям χ , рассчитанным для различных ВТСП соединений.

Работа выполнена в рамках утвержденной Министерством образования и науки РА темы №94-738.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.G.Bednorz and K.A.Muller. Z. Phys., B64, 189 (1986).
2. C.W.Chu. Preprint N96:109, Texas Center for Superconductivity, 1996.
3. K.A.Muller. Physica Scripta, T35, 9 (1991).
4. M.Isobe, T.Kawashima, K.Kosuda, Y.Matsui, E.Takayama-Muromachi. Physica C, 234, 120 (1994).
5. H.Yamamoto, M.Naito, and H.Sato. Jpn. J. Appl. Phys., 36, L341 (1997).
6. В.Р.Калашян, А.С.Кузьян, Т.М.Паронян, В.Р.Никогосян. Известия НАН Армении, Физика, 32, 157 (1997).
7. R.Asokamani and R.Mangula. Phys. Rev. B, 39, 4217 (1989).
8. М.А.Субраманьян. Сверхпроводимость: физ., хим., тех., 3, 175 (1990).
9. С.С.Бацапов. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Изд. СО АН СССР, 1962.
10. D.A.Napela and J.M.McKay. Physica C, 158, 65 (1989).

11. Y.Dalichaouch, M.S.Torikachvili, E.A.Early, B.W.Lee, et al. Solid State Commun., 65, 1001 (1988).
 12. A.Matsuda, K.Kinoshita, H.Shibata, T.Watanabe, et al. Phys. Rev., B38, 2910 (1988).

ՄԻՋԻՆ ԷԼԵԿՏՐԱԲԱՑԱՍԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ ՈՐՊԵՍ ԲԱՐՉՐ
 ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԳԵՐՀԱՂՈՐԴԻՉՆԵՐԸ ԲՆՈՒԹԱԳՐՈՂ
 ՈՒՆԻՎԵՐՍԱԼ ՊԱՐԱՄԵՏՐ. 2

Ա. Ս. ԿՈՒՉԱՆՅԱՆ, Վ. Ռ. ԶԱԼԱՇՅԱՆ, Վ. Ռ. ՆԻԿՈՂՈՍՅԱՆ, Թ. Մ. ՊԱՐՈՆՅԱՆ

Շարունակվել է պղնձի բարդ օքսիդների միջին էլեկտրաբացասականության և գերհաղորդիչ հատկությունների միջև առկա կոռելյացիայի հետազոտումը: Միջին էլեկտրաբացասականության արժեքների ճշգրիտ հաշվարկման հիման վրա որոշվել է նրա ամենահավանական տիրույթը բարձր ջերմաստիճանային գերհաղորդիչների համար: Բացահայտվել է, որ միջին էլեկտրաբացասականության փոխկապվածությունը գերհաղորդիչ անցման կրիտիկական ջերմաստիճանի հետ ունի բարդ բնույթ:

AVERAGE ELECTRONEGATIVITY AS A UNIVERSAL PARAMETER
 FOR HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS CHARACTERIZATION. 2

A. S. KUZANYAN, V. R. KALASHYAN, V. R. NIKOGHOSYAN, T. M. PARONYAN

The correlation investigation between superconducting properties and average electronegativity of compound copper oxides has been continued. On the basis of exact values for average electronegativity the range of the most probable values for high-temperature superconductors has been determined. The complicated character of interrelation between the average electronegativity and critical temperature of superconducting transition has been revealed.