

ISTRAŽIVANJE MEHANIZAMA VISOKOTEMPERATURSKOG SUPERPROVOĐENJA

J. P. Šetrajčić, D. Lj. Mirjanić

KLJUČNE REČI: superprovodljivost, visokotemperaturni superprovodnici, superprovodna keramika, oksidna keramika, mehanizam superprovođenja, fononski spektar, fononi

SAŽETAK: U cilju razjašnjavanja mehanizama provođenja kod superprovodnih keramika, analiziran je fononski spektar kod struktura sa narušenom translacionom simetrijom. Formirani model deformisane strukture pokazuje da, u dva slučaja, u kristalima ne egzistiraju akustične fononske grane. Ispitana je zavisnost praga energije optičkih fonona od stehiometrijskog odnosa spaterovanih atoma. Uočeno je dobro slaganje ovih rezultata sa kritičnom temperaturom iz eksperimentalnih podataka za iste tipove visokotemperaturnih oksidnih keramika.

MECHANISM RESEARCH OF HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTIVITY

KEY WORDS: superconductivity, high temperature superconductors, superconducting ceramics, oxide ceramics, mechanism of superconductivity, phonon spectrum, phonons

ABSTRACT: In order to consider the mechanisms of conductivity of superconduct ceramics, we analysed specter of phonons in structure with broken translational symmetry. The formed model of deformed structure show, that acoustical phonons branches not exists in crystally, in two cases. The dependence of energy gap of optical phonons upon stochiometric relation of sputtering atoms was examined as well. The well agreement between this results and crytical temperature from experimental data for the same types of high temperature oxid ceramics was espied.

UVOD

Otkriće superprovodnih keramika^(1,2) ponukala nas je da odgonetku o mogućem mehanizmu superprovođenja potražimo u eliminaciji akustičkih fononskih grana, ali ne pogodnim delovanjem spoljašnjeg pritiska na granicama slojne strukture kao u⁽³⁾, već u specifičnoj deformaciji rasporeda masa duž jednog pravca. U nedopingovanim oksidnim keramikama međuatomska rastojanja su u jednom pravcu 3 do 4 puta veća nego međuatomska rastojanja u ravnima koje su približno normalne na ovaj pravac. Superprovodni efekat se postiže spaterovanjem stranih atoma u ove oksidne matrice. Potpuno je očigledno da je ubačenim atomima energetski najpogodnije da se lociraju baš duž pravca na kome su međuatomska rastojanja u matrici najveća, tako, da ovde zaista dolazi do deformacije rasporeda masa duž jednog pravca⁽⁴⁾. S druge strane, visokim pritiskom na dve paralelne granične površine uzorka vrši se deformacija međuatomskih rastojanja (duž pravca po kome deluje pritisak) koja menja i konstante elastičnosti međuatomskih sila i zbog koje one postaju zavisne od položaja atoma duž tog pravca. S obzirom na činjenicu da elastične osobine kristala definišu fononske spektre⁽⁵⁾ može se pronaći takva promena Hukovih konstanti koja onemogućuje nastanak akustičnih fonona u sistemu.

Sasvim se i logično može zaključiti da se, ukoliko u strukturi postoje samo optički fononi, za njihovo pobuđenje moraju upotrebiti toplotni kvanti veće energije od njihovog energetskog praga. To znači da sistem u

kome nema akustičkih fononskih grana ostaje "zamrznut" sve dok temperatura sredine ne dostigne granicu potrebnu za pobuđivanje optičkih fonona⁽⁵⁾. Takođe je jasno da se, sve do ovih temperatura, elektroni u sistemu kreću bez trenja, tj. superprovodno.

NARUŠENJE SIMETRIJE RASPOREDA MASA U SPATEROVANIM STRUKTURAMA

Posmatrali smo prostu "kubnu" strukturu čija elementarna ćelija ima dve jednake stranice (u XOY ravni) i jednu (duž z-ose) znatno veću. Na ovaj način smo opisali keramičku nespaterovanu matricu. Kao što je u uvodnom delu objašnjeno, u procesu spaterovanja ubačeni atomi se razmeštaju duž z-pravca, usled čega masa originalne matrice treba da bude zamenjena odgovarajućim korigovanim masama. U okviru predloženog modela pretpostavili smo da se spaterovanje vrši simetrično sa obe strane ploče-uzorka te da se ubačeni atomi nagomilavaju oko graničnih površina dok im broj opada idući ka sredini pločice. Matematički gledano, postavili smo paraboličku promenu masa, usled čega se menjaju konstante rešetke i konstante elastičnosti, sve duž z-pravca. To znači da se simetrija ovih veličina održava duž svih paralelnih (XOY) ravni, jedino se narušava duž pravca koji je normalan na te ravni. Ujedno, uzorak pločica ima dve granične površine, dakle konačnu debljinu duž pomenutog pravca.

U ovakvim uslovima formirani su fononski spektri. Detalji ovoga dati su u^(3 i 4) i ovde ćemo dati samo najvažnije faze. Pomoću standardnog hamiltonijana⁽⁶⁾ potražili smo jednačine kretanja za fononske pomeraje. U dobijenoj diferencnoj jednačini prešli smo, solitonskom procedurom⁽⁷⁾, na kontinuum i rešenje potražili, zbog opisane simetrije, u obliku proizvoda ravnih talasa (duž x i y pravca) i nepoznate funkcije (duž z-pravca). Na ovaj način jednačina koju zadovoljavaju tražene funkcije svodi se na Ermit- Veberovu jednačinu, a nepoznate funkcije na asociirane Ermitove polinome.

Iz uslova konačnosti pomeraja pri proizvoljnoj debljini pločice (zahtev hemijske stabilnosti strukture) nalazimo izraz za oscilatorne frekvencije sistema. Analizom ovog izraza zaključujemo da ni jedna od dobijenih frekvencija ne teži nuli kad talasni vektor teži nuli, a to znači da masena deformacija pretpostavljenog paraboličnog tipa ne dopušta pojavu akustičkih fononskih grana.

S obzirom na prisustvo granica sistema dobijene j-ne moraju zadovoljavati dva identična (zbog paraboličke simetrije u odnosu na sredinu debljine pločice) granična uslova. Ova dopuna dozvoljava da se odredi prag energije optičkih fonona, kao najniže energetske stanje (najniža frekvencija) fononskega sistema.

Rezultate numeričkog računa poredili smo sa rezultatima eksperimentalnih radova (napr.⁽⁸⁾ gde su najviše kritične temperature dobijene za stehiometrijski odnos 0,125. Kako su i naša rešenja pokazala da se najveći energetske prag optičkih fonona dobija upravo pri ovom istom stehiometrijskom odnosu, to se ovo na neki način može smatrati kao potvrda našeg modela.

Tokom rada pojavile su se sumnje da eliminacija akustičkih fonona može da bude posledica kontinualne aproksimacije koja je ovde korišćena. Zbog toga smo testirali izloženi prilaz na troslojnoj strukturi. Naime, u ovom slučaju moguće je postavljenu diferencnu jednačinu za fononske pomeraje (pre prelaska na kontinuum) rešiti bez aproksimacije. Našli smo da je minimalna frekvencija fonona troslojnog uzorka uvek različita od nule i da se njena numerička vrednost poklapa do na procenat (razlike su manje od 1%) sa vrednošću energetske praga iz kontinualne teorije. Ovim smo verifikovali izloženi teorijski prilaz.

DEFORMACIJA STRUKTURE KERAMIČKIH MATRICA SPOLJAŠNIM PRITISKOM

Umesto u uslovima narušenja simetrije rasporeda masa, fononski podvrgava dejstvu spoljašnjeg pritiska. Ovim pritiskom menjaju se elastične osobine sistema (u odnosu na "neprisutnost" sistema), dakle menja se odnos masa i Hukovih konstanti elastičnosti međuatomske interakcionih sila. Ovaj odnos postaje zavisao od položaja, odnosno udaljenja posmatranog atoma od graničnih površina po kojima deluje pritisak.

Pretpostavili smo da pritisak deluje na dve paralelne (XOY) ravni koje se poklapaju sa dvema graničnim površinama proste kubne strukture. Usled ovog pritiska dolazi do narušenja simetrije strukture duž samo jednog pravca koji je normalan na pritisnute površine. Procedura dobijanja fononskih spektara u ovim uslovima ista je kao i ona koja je opisana u predhodnom odeljku. Razlika u modelima je ta što se ovde, umesto masa, postavlja specifičan način promene Hukovih konstanti duž z-ose, uz postojanje graničnih uslova. S obzirom na simetriju dejstva pritiska odlučili smo se za paraboličko modelovanje pomenutih promena. Kontinualna aproksimacija uz obračun dejstva samo najbližih suseda (detaljno u^(3 i 4)) daje da se rešenja za atomske pomeraje mogu dobiti kao proizvod nepoznate funkcije (duž z-pravca) i harmonijske funkcije položaja (u XOY ravni) i da nepoznata funkcija zadovoljava, pod određenim uslovima, poznatu Ermit-Veberovu j-nu, tj. da se može napisati u obliku asociiranih Ermitovih polinoma. Iz zahteva da budu zadovoljeni i granični uslovi izračunava se spektar dozvoljenih fononskih energija. Analizom ovog izraza konstatovali smo da, za razliku od idealnih struktura gde je zakon disperzije linearan s talasnim vektorom, fononi u ispitivanoj strukturi imaju gep u zakonu disperzije. Ovaj energetske gep, za osnovno stanje, zavisi od načina i veličine promene Hukovih konstanti elastičnosti, ali i od debljine uzorka (duž z-pravca).

Dakle, u sistemu, čije se elastične osobine narušavaju simetrično duž pravca kojim se na njega deluje pritiskom, pojavljuje se samo jedna fononska grana i to optičkog tipa. Regulisanjem pritiska može se povećati promena Hukovih konstanti, a time i veličina energetske praga optičkih fonona. Srednji broj fonona se tom prilikom smanjuje te može doći do Boze-kondenzacije elementarnih pobuđenja. Isto tako, uočili smo da veličina ovog procepa raste kada se debljina uzorka duž dejstva pritiska smanjuje. Ovim se može, na izvestan način, objasniti i superprovodljivost i efekat "zrna" kod oksidnih keramika.

ZAKLJUČAK

Objašnjenje mehanizma superprovođenja kod oksidnih keramika do današnjih dana nije dato. Iako su u ovim sistemima fononi prisutni samo klasična elektron-fonon interakcija (kao u BCS teoriji) ne može da objasni ovako visoke kritične temperature. Stvar dobija drugačiju sliku ako se akustički fononi "zamene" optičkim koji imaju odgovarajući energetske gep. To znači da je za njihovo pobuđivanje potrebno utrošiti odgovarajuću energiju, ili, ako se pobuđuju toplotnim kvantima to znači da sve do neke temperature (koja odgovara ovom gepu) sistem ostaje "zamrznut". Naravno, pod uslovom da se akustičke fononske grane u sistemu potpuno priguše.

U okviru istraživanja nelinearnih efekata i kooperativnog ponašanja kvazičestica u kondenzovanim sredinama, koja se sprovode u Laboratoriji za teorijsku fiziku na Institutu za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta Uni-

verziteta u Novom Sadu, analizirali smo šta se dešava u visoko-temperaturskim keramikama i da li se sa njima mogu ostvariti uslovi neophodni za eliminaciju akustičkih fonona.

Oslanjajući se na dosadašnja naučna (uglavnom eksperimentalna) saznanja postavili smo dva modela koji svaki na svoj način, odražavaju fizičku situaciju spravljanja superprovodnih keramika.

U okviru prvog modela obradili smo činjenicu da se superprovodne keramike presuju u tablete. Dejstvo pritiska na (uglavnom) dve paralele granične površine uzorka ima za posledicu, u prvoj aproksimaciji, promenu elastičnih osobina, dakle Hukovih konstanti, duž pravca koji je normalan na pritisnute površine. Ove promene mogu biti takve da u sistemu eliminišu sve akustičke fononske grane. Jedine oscilatorne ekscitacije sistema su optičkog tipa, a njihov energetski gep dobro opisuju i pojavu superprovodljivosti i efekat zrna koji je u novim superprovodnicama uočen.

Keramičke matrice su strukture čija su međjatomaska rastojanja duž jednog pravca nekoliko puta veća nego u druga dva pravca.

Stoga je spaterovanim atomima energetski najpogodnije da se "usade" baš duž tog izdvojenog pravca. Tada se simetrija rasporeda masa narušava. Ove činjenice smo ukomponovali u okviru drugog predloženog modela. I u ovom slučaju se u sistemu, za razliku od idealnih struktura, javljaju samo optičke fononske grane. Energetski gep osnovnog stanja fononskog sistema može da objasni pojavu superprovođenja i dobro reprodukuje eksperimentalne rezultate vezane za stehiometrijski odnos hemijske strukture kod oksidnih keramika.

Ukoliko se u sistemu javljaju samo oscilatorna pobudjenja optičkog tipa, za njihovo pobudjenje je potrebno uložiti (toplotnu) energiju veću od njihovog energetskog

procepa. To znači da taj sistem ostaje "zamrznut" ili "miran" sve dok njegova temperatura ne dostigne granicu potrebnu za pobudjivanje optičkih fonona. Jasno je da se elektroni sve do ovih temperatura u takvoj strukturi kreću bez trenja, tj. superprovodno.

LITERATURA

- 1) J. C. Bednorz and K. A. Müller; Z. Phys. B 64, 189 (1986).
- 2) C. W. Chu, et. al.; Phys. Rev. Lett. 58, 405, 1891 (1987).
- 3) B. S. Tošić, et. al. Phys. Rev. B 36, 9094 (1987); Int. J. Mod. Phys. B 1, 1001 (1987); 1, 919 (1988).
- 4) D. Lj. Mirjanić i ostali: Analiza mogućnosti konstrukcije superprovodnih čipova; referat na XXIV JSESDM (Pregled i apstrakt), Nova Gorica - september 1988.
- 5) D. Lj. Mirajnić: Strukture sa narušenom simetrijom; referat na XI JSFKM (Zbornik apstrakta, str. 38), Milanovac - oktobar 1988.
- 6) B. S. Tošić: Statistička fizika, IF PMF, Novi Sad 1978.
- 7) A. S. Davydov; phys. stat. sol. (b) 102, 275 (1980); 115, 15 (1983).
- 8) C. U. Segre, et. al; Nature 329, 227 (1987).

*Dr. Jovan P. Šetrajčić, docent
Institut za fiziku PMF
Univerzitet u Novom Sadu
Dr. I. Đuričića 4
YU-21000 Novi Sad*

*Dr. Dragoljub Lj. Mirjanić, v. prof.
Tehnološki fakultet
Univerzitet u Banja Luci
D. Mitrova 63 b
YU-78000 Banja Luka*

Prispelo: 26. 5. 1990 Sprejeto: 13. 8. 1990