

Соотношение размер кристалла - степень деформации в сверхсжатых материалах

Е.Ф. Таланцев; В.В. Чистяков

Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург

Сверхсжатые гидриды (открытые группой Еремеца 10 лет назад (10.1038/nature14964)) и сверхсжатые никелаты (сверхпроводимость в которых была предсказана Анисимовым в 1999 г. (10.1103/PhysRevB.59.7901)) обладают рекордными температурами перехода в сверхпроводящее состояние и являются одновременно материалами с полностью неизвестной атомной структурой, поскольку ни один из существующих методов микроскопии с субмикронным разрешением не может быть применен для образцов, сверхсжатых в алмазных наковальнях. В данной работе, мы впервые в мировой литературе определили основные микроскопические структурные параметры сверхсжатых материалов, а именно степень деформации, ε , и средний размер нанокристаллитов. D . Величины D и ε определялись из рентгеновских Лауэграмм методом Уильямсона-Холла. В качестве объектов исследования были выбраны гидридный сверхпроводник La_4H_{23} ($T_c = 80$ К, $P = 95$ ГПа) и никелатный сверхпроводник $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($T_c = 60$ К, $P = 22$ ГПа). Мы обнаружили, что зависимость $\varepsilon(P)$ в $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ имеет трехкупольную форму в диапазоне давлений $1.6 \text{ ГПа} \leq P \leq 41.2 \text{ ГПа}$. Мы также определили температуры Дебая, Θ_D , для La_4H_{23} и $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$.

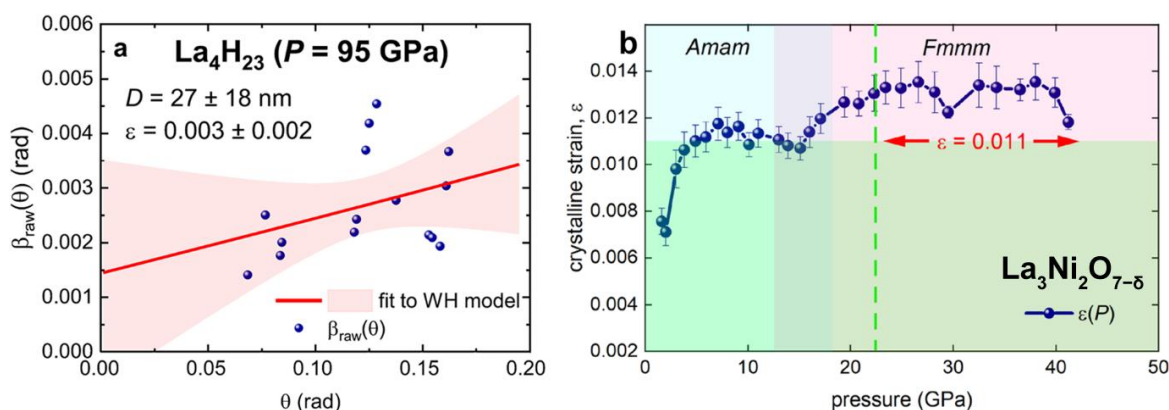


Рисунок 1 – а) Ширина пиков рентгеноструктурного анализа $\beta_{\text{raw}}(\theta)$ и подгонка к модели Уильямсона-Холла для сильно сжатого монокристалла La_4H_{23} ($P = 95$ ГПа), б) Зависимость кристаллической деформации $\varepsilon(P)$ в сильно сжатом монокристалле $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$.

Публикации:

- 1 [The A-15-type superconducting hydride \$\text{La}_4\text{H}_{23}\$: a nanograined structure with low strain, strong electron-phonon interaction, and a moderate level of nonadiabaticity](#) / E.F. Talantsev, V.V. Chistyakov. – Текст: непосредственный // Superconductor Science and Technology. — 2024. — V. 37. — P. 95016—95035.
- 2 [Debye temperature, electron-phonon coupling constant, and three-dome shape of crystalline strain as a function of pressure in highly compressed \$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}\$](#) / E.F. Talantsev, V.V. Chistyakov. – Текст: непосредственный // Letters on Materials. — 2024. — V. 14. — P. 262—268.

Работа выполнена по теме шифр «Давление», шифр «Спин».

Актуальность исследования: Гидридная фаза La_4H_{23} имеет структурный тип А-15 и была открыта в 2023 году (10.1093/nsr/nwae149). Эта фаза имеет $T_c = 81$ К. Высокотемпературная сверхпроводимость в сжатом $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ также была обнаружена в 2023 году (10.1038/s41586-023-06408-7). В настоящее время не существует прямых микроскопических методов исследования атомной структуры материалов, помещенных в ячейку с алмазными наковальнями. Поэтому для определения основных микроскопических структурных параметров мы предложили провести анализ рентгеновских Лауэграмм методом Уильямсона-Холла. Так же остается неясным механизм спаривания в никелатных сверхпроводниках, в связи с чем, определение основного параметра электрон-фононного механизма сверхпроводимости, а именно температуры Дебая, является ключевым в понимании механизма сверхпроводимости в данном типе сверхпроводников.

Цель нашего исследования: определение первичных структурных параметров, то есть размера нанокристаллитов и степени кристаллической деформации из данных рентгеновской дифракции, а также определение температуры Дебая как основного параметра электрон-фононного механизма сверхпроводимости из температурных зависимостей электросопротивления для образцов La_4H_{23} и $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$.

Задачи исследования:

1) Провести анализ данных рентгеновской дифракции по методу Уильямсона-Холла; 2) выполнить подгонку температурных зависимостей электросопротивления к модели насыщенного сопротивления.

Объект исследования: Образцы La_4H_{23} и $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$, синтезированные в ячейке с алмазными наковальнями.

Методы исследования: анализ данных рентгеновской дифракции по методу Уильямсона-Холла для определения размера кристаллов и кристаллической деформации, подгонка температурных зависимостей электросопротивления к модели насыщенного сопротивления для определения температуры Дебая.

1. Проведен анализ данных рентгеновской дифракции по методу Уильямсона-Холла.

Не существует прямых микроскопических методов, которые можно было бы применить для изучения микроструктуры (на субмикронном уровне) образца в ячейке алмазной наковальни. Однако, первичные структурные параметры такого образца, можно извлечь из классического анализа данных рентгеновской дифракции по методу Уильямсона-Холла:

$$\beta(\theta, P) = \frac{k_s \times \lambda_{\text{X-ray}}}{D(P) \times \cos(\theta)} + 4 \times \varepsilon(P) \times \tan(\theta),$$

где k_s - постоянная Шеррера, обычно принимаемая равной 0.9, $\lambda_{\text{X-ray}}$ - длина волны излучения, $D(P)$ - средний размер областей когерентного рассеяния, а $\varepsilon(P)$ - кристаллическая деформация.

2. Выполнена подгонка температурных зависимостей электросопротивления к модели насыщенного сопротивления.

Температура Дебая Θ_D является одним из основных параметров в теории электрон-фононной сверхпроводимости. Фактически стандартная и единственная, на данный момент, методика определения температуры Дебая Θ_D для образцов в ячейке с алмазными наковальнями представляет собой подгонку нормальной части температурно-зависимого сопротивления $R(T)$ к модели параллельного резистора:

$$\rho(T) = \frac{1}{\frac{1}{\rho_{\text{sat}}} + \frac{1}{\rho_{\text{Debye}}(T)}}$$

$$= \frac{1}{\frac{1}{\rho_{\text{sat}}} + \left(\frac{1}{\rho_0 + A \times \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \times \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx} \right)}$$

где ρ_{sat} , ρ_0 , A и Θ_D — свободные параметры.

На рисунке 2 показано применение параллельного резистора к $R(T)$ кривой измеренной для $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ монокристалла.

Выводы:

1. Мы обнаружили хорошее соответствие между полученной температурой Дебая Θ_D для фазы La_4H_{23} и Θ_D для двух образцов с близкими значениями $T_c \sim 70$ К для фазы, о которой Дроздов и др. [Drozdov A P et al 2019 Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures Nature 569 528–31] сообщили как о неизвестной фазе с приблизительной стехиометрией LaH_x ($x > 3$), а Саката и др. [Sakata M, Einaga M, Dezhong M, Sato T, Orimo S-I and Shimizu K 2020 Superconductivity of lanthanum hydride synthesized using AlH_3 as a hydrogen source Supercond. Sci. Technol. 33 114004], обозначили стехиометрию образца как LaH_x ($x < 10$).

Исходя из этого, мы предположили, что де-факто фаза La_4H_{23} была впервые обнаружена в эксперименте Дроздова и др. (см. выше) и Сакаты и др. (см. выше).

Мы также обнаружили, что фаза La_4H_{23} , синтезированная и изученная обеими исследовательскими группами [Guo J et al 2024 Unusual metallic state in superconducting A15-type La_4H_{23} Natl Sci. Rev. nwaе149, Cross S, Buhot J, Brooks A, Thomas W, Kleppe A, Lord O and Friedemann S 2024 High-temperature superconductivity in La_4H_{23} below 100 GPa Phys. Rev. B 109 L020503], образована наноразмерными кристаллитами, $5.5 \text{ нм} \leq D \leq 35 \text{ нм}$, и характеризуется очень низкой деформацией, $|\varepsilon| \leq 0.003$.

2. Никелатный сверхпроводник $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ имеет размер кристаллов больше, чем разрешающая способность метода Уильямсона-Холла, то есть $D > 100 \text{ нм}$. Зависимость кристаллической деформации от давления $\varepsilon(P)$ в $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ имеет трехкупольную форму в диапазоне давлений $1.6 \text{ ГПа} \leq P \leq 41.2 \text{ ГПа}$. Одна из двух впадин $\varepsilon(P)$ при $P = 15 \text{ ГПа}$ совпадает с давлением, при котором происходит переход из A_{am} фазы низкого давления, $\varepsilon(P) < 0.011$, в F_{mmm} фазу высокого давления, $0.011 \leq \varepsilon(P)$, и, возможно, это прямое структурное доказательство релаксации решетки при структурном переходе. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ имеет температуру Дебая $\Theta_D(P) \sim 550 \text{ К}$ во всем исследованном диапазоне давлений.

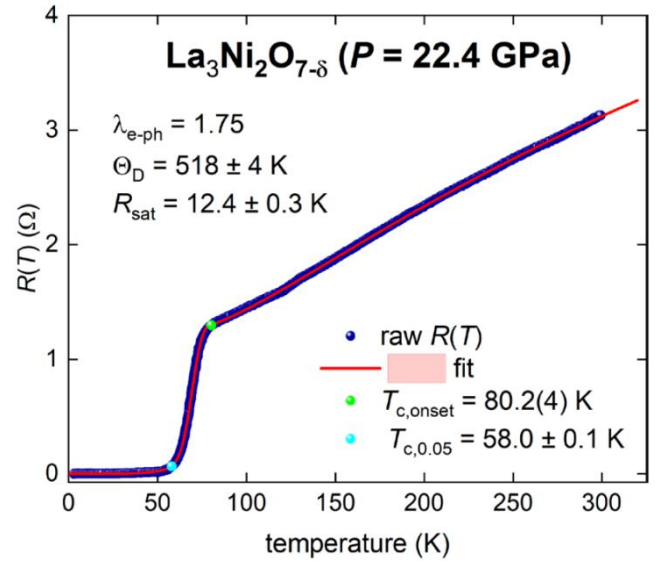


Рисунок - 2 Температурная зависимость $R(T)$ сжатого монокристалла $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($P = 22.4 \text{ ГПа}$) и кривая подгонки экспериментальных данных к модели параллельного резистора.

Несмотря на то, что наша работа [2] опубликована в сентябрьском выпуске журнала *Letters on Materials* в 2024, она уже получила шесть независимых ссылок (две ссылки в *Phys. Rev. B*, по одной ссылке в журналах *npj Quantum Materials*, *Science Bulletin*, и две ссылки в препринтах *arXiv*). Работа [1] получила одну независимую ссылку.