

Электротранспорт и устойчивость кислородной подсистемы монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при длительной выдержке в воздухе

Г.Я. Хаджай, Р.В. Вовк

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина
E-mail: gkhadjai@univer.kharkov.ua; r.v.vovk@mail.ru

Статья поступила в редакцию 13 мая 2014 г., после переработки 11 июля 2014 г.,
опубликована онлайн 22 октября 2014 г.

Исследована проводимость в базисной ab -плоскости оптимально допированных монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ до и после длительной выдержки в воздухе. Показано, что длительная выдержка приводит к возрастанию числа эффективных центров рассеяния нормальных носителей заряда. Избыточная проводимость исследованных образцов в широком интервале температур является экспоненциальной функцией температуры, а вблизи критической температуры T_c удовлетворительно описывается моделью Асламазова–Ларкина. При этом длительная выдержка способствует значительному расширению температурного интервала реализации псевдощелевого состояния и существенному сужению температурного интервала линейной зависимости $\rho_{ab}(T)$.

Досліджено провідність у базисній ab -площині оптимально допованих монокристалів $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ до та після тривалої витримки у повітрі. Показано, що тривала витримка призводить до зростання числа ефективних центрів розсіяння нормальних носіїв заряду. Надмірна провідність досліджених зразків в широкому інтервалі температур є експоненціальною функцією температури, а поблизу критичної температури T_c задовільно описується моделлю Асламазова–Ларкіна. При цьому тривала витримка сприяє значному розширенню температурного інтервалу реалізації псевдощільного стану та істотному звуженню температурного інтервалу лінійної залежності $\rho_{ab}(T)$.

PACS: 74.72.-h Купратные сверхпроводники.

Ключевые слова: монокристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, модель Асламазова–Ларкина, псевдощелевое состояние.

Изучение стабильности электротранспортных параметров высокотемпературных сверхпроводящих купратов (ВТСП) в процессе их старения (aging) является актуальной фундаментальной и прикладной задачей современной физики твердого тела [1]. С одной стороны, это обусловлено тем, что в последние годы наблюдается интенсивное развитие разработки и промышленного производства различных технологических устройств на основе ВТСП. При этом вопрос устойчивости их электрофизических характеристик имеет принципиальное значение [2]. С другой стороны, несмотря на то, что с момента открытия ВТСП прошло уже 28 лет, микроскопический механизм этого уникального явления до сих пор остается невыясненным [3]. Согласно современным представлениям [3,4], ключом к пониманию природы ВТСП являются их необычные свойства, наблюдаемые в нормальном со-

стоянии при температурах вблизи и значительно выше критической (T_c). К их числу можно отнести возникновение в ВТСП соединениях широкого температурного участка флуктуационной парапроводимости [5,6], присутствие, так называемой, псевдощелевой аномалии (ПЩ) [7,8], переходов вида металл–диэлектрик [9,10], некогерентного электротранспорта [11,12] и ряда других интересных явлений [3]. При этом чрезвычайно интересным представляется изучение влияния длительного отжига при комнатной температуре в воздухе [1,13–15] на вышеперечисленные электротранспортные особенности ВТСП образцов.

Наиболее востребованными в этом аспекте являются ВТСП соединения, так называемой системы 1-2-3 $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}$ или другие редкоземельные элементы), что обусловлено сразу несколькими причинами. Во-первых, эти соединения обладают относи-

тельно высокой критической температурой $T_c = 90$ К, превышающей температуру жидкого азота [16]. Во-вторых, их электротранспортные параметры можно сравнительно легко варьировать путем полной или частичной замены их составляющих [17,18]. И, наконец, присутствие в системе 1-2-3 лабильного кислорода способствует возникновению в системе процессов структурной релаксации в процессе приложения высокого давления [19,20] или скачкообразного изменения температуры [21,22]. Это, в свою очередь, позволяет контролируемым образом влиять на их электротранспортные характеристики. Следует отметить, что, несмотря на чрезвычайно большое число работ по изучению электротранспорта в ВТСП (см., например, [1,3,4,5–10]), накопленных за эти годы, лишь небольшая их часть [1,13–15] была посвящена влиянию длительного отжига в воздухе. При этом полученные экспериментальные данные зачастую являются весьма противоречивыми. Определенную роль при этом играет тот факт, что накопленный экспериментальный материал был получен на образцах с весьма различной технологической предысторией (пленочных, керамических, текстурированных и т.д.) [13–15]. Дополнительные трудности в соединениях 1-2-3 возникают ввиду наличия в системе протяженных плоских дефектов — границ двойникования (ДГ) [12,18,23], определение вклада которых в процессы рассеяния носителей заряда зачастую наталкивается на определенные экспериментальные трудности.

С учетом вышесказанного, в настоящей работе приведены результаты исследования влияния длительного отжига при комнатной температуре (от 1 до 6 и 17 лет) на проводимость в ab -плоскости оптимально допированных кислородом монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с высокой критической температурой $T_c \approx 90$ К.

Монокристаллы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ выращивали в золотом тигле по раствор-расплавной технологии, подробно описанной в [18]. Электросопротивление в ab -плоскости измеряли по стандартной четырехконтактной методике на постоянном токе до 10 мА. Температуру образца определяли платиновым терморезистором. Первые (тестовые) измерения электросопротивления в базисной ab -плоскости были проведены непосредственно после извлечения кристалла из расплава и насыщения кислородом до оптимального значения ($\delta \leq 0,1$). После этого кристалл хранили в стеклянном контейнере вплоть до повторных измерений, которые были проведены спустя 6 и 17 лет. Резистивные измерения проводили как повторное тестирование образца непосредственно перед проведением исследований динамики магнитного потока в образцах, результаты которых будут представлены в отдельном сообщении.

Температурные зависимости удельного электросопротивления в ab -плоскости $\rho_{ab}(T)$, измеренные до и после длительной выдержки образца в воздухе, пока-

заны на рис. 1. На вставке показаны резистивные переходы в сверхпроводящее состояние в координатах $d\rho_{ab}/dT-T$. Видно, что до и после выдержки на зависимостях $\rho_{ab}(T)$ сохраняется достаточно протяженный линейный участок, однако температура отклонения от линейной зависимости T^* в процессе длительной выдержки в воздухе существенно смещается в область высоких температур (см. табл. 1). В то же время удельное электросопротивление в ab -плоскости при комнатной температуре возросло от 151 до 212 и 491 мкОм·см, спустя 6 и 17 лет выдержки соответственно. При этом ширина резистивного перехода в сверхпроводящее состояние ΔT_c значительно увеличилась (от 0,3 до 1 и более чем 10 К в первом и втором случаях), а сам СП переход приобрел ярко выраженную ступенчатую форму, что может служить свидетельством сильного фазового расслоения [17,20,22]. Действительно, как было установлено в [17], увеличение ширины резистивного

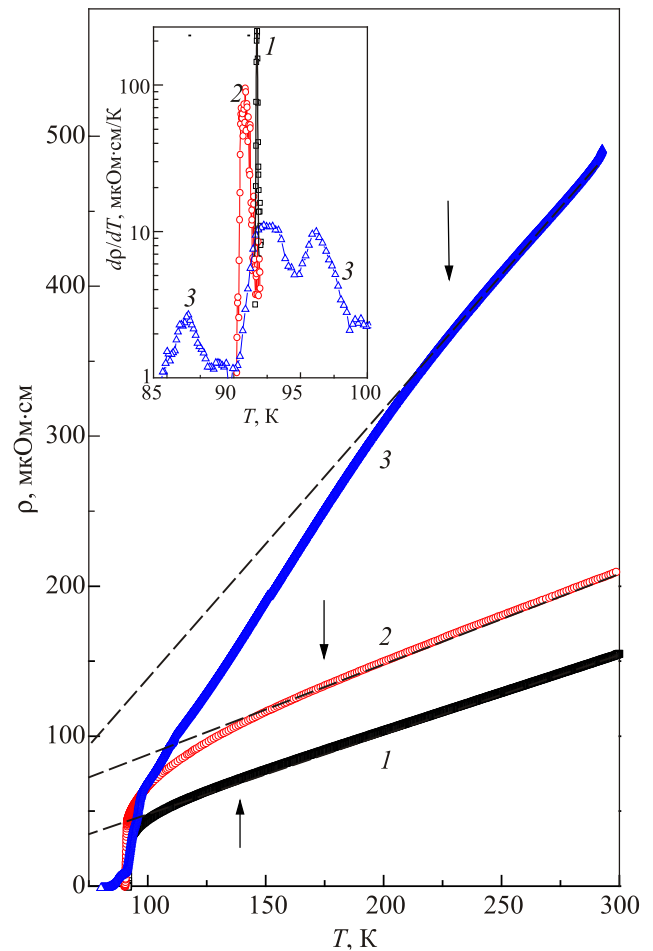


Рис. 1. Зависимости электросопротивления $\rho_{ab}(T)$ монокристалла $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ до (1) и после длительной выдержки в воздухе 6 (2) и 17 (3) лет. Стрелочками показаны температуры перехода в псевдощелевой режим T^* . На вставке показаны переходы в сверхпроводящее состояние в координатах $d\rho_{ab}/dT-T$ в области СП переходов тех же образцов. Нумерация кривых на вставке соответствует нумерации на рисунке.

Таблица 1. Параметры исследованных образцов

Образец	T_c , К	$\rho_{ab}(300)$, мкОм·см	T^* , К	Δ_{ab}^* , мэВ	ϵ_0	α_{3D}	α_{2D}	$\xi_c(0)$, Å
До выдержки	92	155	143	87	0,052	-0,509	-1,124	1,3
После выдержки (6 лет)	90,8	209	172	65	0,064	-0,512	-0,992	1,5
После выдержки (17 лет)	T_{c1}	86,4	228	42	0,035	-0,517	-1,060	1,1
	T_{c2}	92			0,172	-0,493	-1,031	2,4

перехода свидетельствует о понижении степени одно-родности исследуемого образца [20], а ступенчатая форма, наблюдаемая после выдержки, — о появлении в его объеме фаз с различным отклонением от кислородной стехиометрии [17,22]. Последнее предположение подтверждается наличием отчетливо выраженного дополнительного максимума на зависимости $d\rho_{ab}/dT-T$ при $T \approx 86,5$ К (кривая 3). Согласно [17,20], такие максимумы соответствуют T_c разных фаз в объеме кристалла. В первом случае (спустя 6 лет выдержки) удалось идентифицировать как минимум две, а во втором (17 лет выдержки) — три таких фазы с различными T_c . Параметры исследованных образцов представлены в таблице. Используя литературные данные по зависимости T_c от концентрации кислорода [14], можно сделать вывод о том, что его содержание в процессе выдержки для разных фаз уменьшилось на 1–4% и находится в пределах $\delta \leq 0,2$.

Как показали наши металлографические исследования, структура двойниковой сетки в образце практически не изменилась в процессе выдержки. Поэтому увеличение электросопротивления не могло быть обусловлено влиянием ДГ. Следовательно, наблюдаемое увеличение ρ_{ab} , вероятно, может быть вызвано уменьшением плотности носителей заряда или появлением эффективных центров рассеяния. Однако хорошо известно [25], что уменьшение плотности носителей заряда в купратах приводит к заметному уменьшению их T_c , чего не наблюдается в наших экспериментах. Значит, наблюдаемое увеличение сопротивления обусловлено вторым механизмом или несколькими аналогичными механизмами. Роль центров рассеяния может играть возрастающее число вакансий, возникающих в процессе длительной выдержки образцов в воздухе и повышающих степень кислородной нестехиометрии соединения.

Как уже отмечалось выше, при понижении температуры ниже некоторого характерного значения T^* происходит отклонение $\rho_{ab}(T)$ вниз от линейной зависимости, что свидетельствует о появлении избыточной проводимости, которая, согласно современным представлениям, обусловлена переходом к псевдощелевому режиму (ПЩ) [7,8,26,27]. В настоящее время в литературных источниках интенсивно дискутируются два основных сценария возникновения псевдощелевой аномалии в ВТСП системах. Согласно первому, воз-

никновение ПЩ связано с флуктуациями ближнего порядка «диэлектрического» типа, имеющими место у недодопированных составов (см., например, обзор [25]). Второй сценарий предполагает формирование куперовских пар уже при температурах существенно выше критической $T^* > T_c$ с последующим установлением их фазовой когерентности при $T < T_c$ [8,26].

Как видно на рис. 1 и табл. 1, длительный отжиг приводит к существенному сужению области линейной зависимости $\rho_{ab}(T)$ образца по сравнению с исходной зависимостью, а температура T^* смещается в область высоких температур приблизительно на 30 и 80 К соответственно в первом и втором случаях, что свидетельствует о соответствующем расширении температурного интервала существования избыточной проводимости.

Температурная зависимость избыточной проводимости обычно определяется из равенства

$$\Delta\sigma = \sigma(T) - \sigma_M(T) = 1/\rho(T) - 1/\rho_M(T), \quad (1)$$

где $\rho(T)$ — экспериментально определяемые значения удельного сопротивления, $\rho_M(T) = (A + BT)$ — сопротивление в нормальном состоянии, B — коэффициент наклона линейной зависимости, $A = \rho_0$ — сопротивление, определяемое экстраполяцией линейного участка в нулевое значение температуры.

Полученные экспериментальные зависимости $\Delta\sigma(T)$ представлены на рис. 2 в координатах $\ln \Delta\sigma - 1/T$. Видно, что в достаточно широком температурном интервале эти зависимости имеют вид прямых, что соответствует их описанию экспоненциальной зависимостью вида [27]

$$\Delta\sigma \sim \exp(\Delta_{ab}^*/T), \quad (2)$$

где Δ_{ab}^* — величина, определяющая некоторый термоактивационный процесс через энергетическую щель — «псевдощель».

Как было установлено в [8,28], аппроксимация экспериментальных данных может быть существенно расширена посредством введения множителя $(1 - T/T^*)$:

$$\Delta\sigma = A_1(1 - T/T^*) \exp(\Delta_{ab}^*/T), \quad (3)$$

где A_1 и Δ_{ab}^* — константы, определяемые при аппроксимации экспериментальных данных этим уравнением. В этом случае избыточная проводимость оказывается

пропорциональной плотности сверхпроводящих носителей заряда $n_s \sim (1 - T/T^*)$ и обратно пропорциональной числу пар $\sim \exp(-\Delta^*/kT)$, разрушенных тепловым движением [28]. При этом T^* рассматривается как среднеполевая температура сверхпроводящего перехода, а температурный интервал $T_c < T < T^*$, в котором существует псевдощелевое состояние, определяется жесткостью фазы параметра порядка [29], в свою очередь, зависящего от дефицита кислорода или концентрации допирующего элемента. Определенную роль при этом могут играть специфические механизмы квазичастичного рассеяния, обусловленные наличием структурной и кинематической анизотропии в системе [27–30]. Величина Δ^* , полученная из (2) для наших экспериментальных образцов, приведена в табл. 1. Видно, что длительный отжиг приводит к значительному понижению абсолютного значения величины псевдощели $\Delta_1^*/\Delta_2^* \approx 1,34$ и $\Delta_1^*/\Delta_3^* \approx 2,07$ спустя 6 и 17 лет выдержки соответственно.

Как видно на рис. 2, по мере приближения к T_c происходит резкое возрастание величины $\Delta\sigma$. Из теории [31] известно, что вблизи T_c избыточная проводимость обусловлена процессами флуктуационного спаривания носителей заряда, вклад которых в проводимость при $T > T_c$ для двух (2D) и трехмерного (3D) случаев определяется степенными зависимостями вида

$$\Delta\sigma_{2D} = \frac{e^2}{16\hbar d} \varepsilon^{-1}, \quad (4)$$

$$\Delta\sigma_{3D} = \frac{e^2}{32\hbar\xi_c(0)} \varepsilon^{-1/2}, \quad (5)$$

где $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$, e — заряд электрона, $\xi_c(0)$ — длина когерентности вдоль оси c при $T \rightarrow 0$ и d — характерный размер двумерного слоя. В нашем случае T_c определялась в точке максимума на зависимостях $d\rho_{ab}(T)/dT$ в области сверхпроводящего перехода (вставка к рис. 1).

На вставке к рис. 2 представлены температурные зависимости $\Delta\sigma(T)$ в координатах $\ln \Delta\sigma - \ln \varepsilon$. Видно, что вблизи T_c эти зависимости удовлетворительно аппроксимируются прямыми с углом наклона $\text{tg } \alpha_1 \approx -0,5$, соответствующим показателю степени $-1/2$ в уравнении (5), что, очевидно, свидетельствует о трехмерном характере флуктуационной сверхпроводимости в этом температурном интервале. При дальнейшем повышении температуры скорость уменьшения $\Delta\sigma$ существенно возрастает ($\text{tg } \alpha_2 \approx -1$), что, в свою очередь, можно рассматривать как указание на изменение размерности флуктуационной проводимости. Как следует из (4) и (5), в точке 2D–3D кроссовера

$$\xi_c(0)\varepsilon_0^{-1/2} = d/2. \quad (6)$$

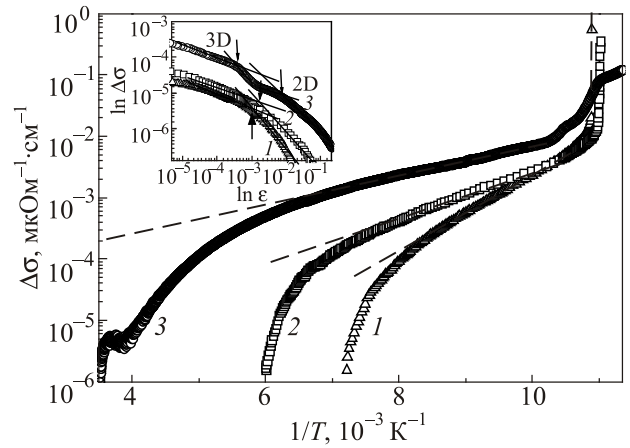


Рис. 2. Температурные зависимости избыточной проводимости в ab -плоскости для монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в координатах $\ln \Delta\sigma - 1/T$ и $\ln \Delta\sigma - \ln \varepsilon$ (вставка). Обозначение кривых соответствует обозначениям на рис. 1. Пунктирными линиями на рис. 2 показана аппроксимация уравнением (2), а на вставке — прямыми с углом наклона $\text{tg } \alpha_1 \approx -0,5$ (3D режим) и $\text{tg } \alpha_2 \approx -1,0$ (2D режим). Стрелочками показаны точки 2D–3D кроссовера.

В этом случае, определив значение ε_0 и используя литературные данные о зависимости межплоскостного расстояния от δ [18] ($d \approx 11,7 \text{ \AA}$), можно вычислить значения $\xi_c(0)$. Проведенные расчеты показали, что в процессе старения происходит изменение длины когерентности от $\xi_c(0) = 1,5 \text{ \AA}$ до $\xi_c(0) = 2 \text{ \AA}$ спустя 6 лет, и до $\xi_{c1}(0) = 1,1 \text{ \AA}$ и $\xi_{c2}(0) = 2,4 \text{ \AA}$ для фаз 1 и 2 спустя 17 лет, а также значительно смещается по температуре точка 3D–2D кроссовера (табл. 1 и вставка к рис. 2).

В заключение кратко просуммируем основные результаты, полученные в настоящей работе. Длительная выдержка в воздухе оптимально допированных кислородом монокристаллов YBaCuO приводит к частичной деградации проводящих свойств и появлению эффективных центров рассеяния носителей заряда, на что указывает значительное увеличение удельного сопротивления. Избыточная проводимость $\Delta\sigma(T)$ монокристаллов YBaCuO в широком интервале температур $T_f < T < T^*$ подчиняется экспоненциальной температурной зависимости, а при приближении к T_c — удовлетворительно описывается в рамках теоретической модели Асламазова–Ларкина. Длительный отжиг монокристаллов YBaCuO способствует значительному расширению температурного интервала реализации псевдощелевого состояния в ab -плоскости, тем самым сужая линейный участок зависимости $\rho_{ab}(T)$. В процессе старения также появляются признаки фазового расслоения в объеме экспериментального образца, которые проявляются в наличии дополнительных максимумов на зависимостях $d\rho_{ab}(T)/dT$ в области сверхпроводящего перехода.

1. R.V. Vovk, N.R. Vovk, and O.V. Dobrovolskiy, *Adv. Condens. Matter Phys.* **2013**, Article ID 931726 (2013).
2. D.A. Lotnyk, R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, J. Kováč, M. Kaňuchová, M. Šefčíková, V. Antal, P. Diko, A. Feher, and A. Chroneos, *J. Low Temp. Phys.* **161**, 387 (2010).
3. J. Ashkenazi, *J. Supercond. Nov. Magn.* **24**, 1281 (2011).
4. R.V. Vovk, N.R. Vovk, O.V. Shekhovtsov, I.L. Goulatis, and A. Chroneos, *Supercond. Sci. Technol.* **26**, 085017 (2013).
5. T.A. Friedman, J.P. Rice, J. Giapintzakis, and D.M. Ginzberg, *Phys. Rev. B* **39**, 4258 (1989).
6. R.V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, I.L. Goulatis, and A. Chroneos, *Physica B* **436**, 88 (2014).
7. T. Timusk and B. Staff, *Rep. Prog. Phys.* **62**, 61 (1999).
8. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, I.L. Goulatis, A. Chroneos, and E.V. Biletskiy, *J. Alloys Compounds* **485**, 121 (2009).
9. G.A. Levin, T. Stein, and C.C. Almasan, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 841 (1998).
10. R.V. Vovk, Z.F. Nazyrov, I.L. Goulatis, and A. Chroneos, *Physica C* **485**, 89 (2013).
11. P.W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2092 (1991).
12. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, I.L. Goulatis, and A.I. Chroneos, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **20**, 858 (2009).
13. Z. Li, H. Wang, N. Yang, X. Jin, and L. Shen, *J. Chin. Ceram. Soc.* **18**, 555 (1990).
14. K. Schlesier, H. Huhtinen, S. Granroth, and P. Paturi, *J. Phys.: Conf. Ser.* **234**, 012036 (2010).
15. B. Martinez, F. Sandiumenge, S. Pinol, N. Vilalta, J. Fontcuberta, and X. Obradors, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 772 (1995).
16. M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, and C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
17. R.V. Vovk, Z.F. Nazyrov, M.A. Obolenskii, I.L. Goulatis, A. Chroneos, and V.M. Pinto Simoes, *Philos. Mag.* **91**, 2291 (2011).
18. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, Z.F. Nazyrov, I.L. Goulatis, A. Chroneos, and V.M. Pinto Simoes, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **23**, 1255 (2012).
19. S. Sadewasser, J.S. Schilling, A.P. Paulikas, and B.M. Veal, *Phys. Rev. B* **61**, 741 (2000).
20. R.V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, Z.F. Nazyrov, I.L. Goulatis, and A. Chroneos, *Physica B* **407**, 4470 (2012).
21. J.D. Jorgensen, Pei Shiyong, P. Lightfoot, H. Shi, A.P. Paulikas, and B.M.W. Veal, *Physica C* **167**, 571 (1990).
22. Р.В. Вовк, М.А. Оболенский А.В. Бондаренко, А.А. Продан, *ФНТ* **23**, 1178 (1997) [*Low Temp. Phys.* **23**, 882 (1997)].
23. G. Lacayo, G. Kastner, and R. Herrmann, *Physica C* **192**, 207 (1992).
24. Б.Я. Котюжанский, *Письма в ЖЭТФ* **47**, 569 (1988).
25. М.В. Садовский, *УФН* **171**, 539 (2001).
26. E. Babaev and H. Kleinert, *Phys. Rev. B* **59**, 12083 (1999).
27. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, A.V. Bondarenko, I.L. Goulatis, and A.I. Chroneos, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **18**, 811 (2007).
28. А.Л. СОЛОВЬЕВ, В.М. ДМИТРИЕВ, *ФНТ* **32**, 139 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 99 (2006)].
29. V.J. Emery and S.A. Kivelson, *Nature* **374**, 434 (1995).
30. D.H.S. Smith, R.V. Vovk, C.D.H. Williams, and A.F.G. Wyatt, *New J. Phys.* **8**, 128 (2006).
31. R.V. Vovk, A.A. Zavgorodniy, M.A. Obolenskii, I.L. Goulatis, A. Chroneos, and V.M. Pinto Simoes, *Mod. Phys. Lett. B* **24**, 2295 (2010).

Electron transport and stability of oxygen subsystem of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals at the prolonged exposure to the air

G.Ya. Khadzhai and R.V. Vovk

The conducting properties in the basal *ab*-plane of the optimally oxygen doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals are investigated before and after a prolonged exposure to the air. The prolonged exposure causes the increase of the number of the effective scattering centers of the normal carriers. The excess conductivity of the samples studied in a wide temperature range is an exponential function of temperature, and near the critical point T_c it can be satisfactorily described by the Aslamazov–Larkin theoretical model. It is found that the prolonged exposure results in a considerable extension of the temperature range for pseudogap state realization, thus narrowing the linear section of the dependence $\rho_{ab}(T)$.

PACS: **74.72.-h** Cuprate superconductors.

Keywords: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals, Aslamazov–Larkin model, pseudogap state.