

## Влияние перераспределения лабильного кислорода на псевдощелевое состояние в бездвойниковых монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Р.В. Вовк, М.А. Оболенский, А.А. Завгородний, А.В. Бондаренко,  
И.Л. Гулатис, Н.Н. Чеботаев

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина  
E-mail: Ruslan.V.Vovk@univer.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 18 декабря 2006 г., после переработки 22 января 2007 г.

Исследовано влияние отжига при комнатных температурах на избыточную проводимость бездвойникового монокристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  с малым отклонением от стехиометрии по кислороду. Обнаружено, что в процессе отжига в течение около четырех суток происходит общее относительное расширение области существования псевдощелевого режима. При этом абсолютная величина псевдощели уменьшается приблизительно на 10%.

Досліджено вплив відпалювання при кімнатних температурах на надлишкову провідність бездвойникового монокристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  з малим відхиленням від стехіометрії по кисню. Виявлено, що у процесі відпалювання на протязі чотирьох діб відбувається загальне відносне розширення області існування псевдощіливого режиму. При цьому абсолютна величина псевдощіли зменшується приблизно на 10%.

PACS: 74.72.-h Высокотемпературные сверхпроводящие соединения.

Ключевые слова: отжиг, лабильный кислород, перераспределение, монокристаллы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , псевдощелевое состояние.

Изучение псевдощелевой (ПЩ) аномалии [1–5] продолжает оставаться одним из основных направлений физики высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП). В настоящее время в литературе интенсивно дискутируются два основных сценария возникновения ПЩ в ВТСП системах. Согласно первому, возникновение ПЩ связано с флуктуациями ближнего порядка «диэлектрического» типа, имеющими место у недодопированных составов (см., например, обзор [2]). Второй сценарий предполагает формирование куперовских пар уже при температурах существенно выше критической ( $T^* \gg T_c$ ) с последующим установлением их фазовой когерентности при  $T < T_c$  [3–5]. При измерениях электросопротивления переход к ПЩ режиму проявляется в более быстром, чем линейное, падении величины электросопротивления в базисной плоскости  $\rho_{ab}(T)$  (появлению так называемой избыточной проводимости) при понижении температуры ниже некоторого ха-

рактерного значения  $T^*$ , которое, как правило, наблюдается в образцах с малым отклонением от стехиометрии [1–5]. Соединение  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (система 1–2–3) — один из представителей ВТСП, отличительной особенностью которого является сильная зависимость его физических свойств, в частности электропроводности, от содержания кислорода [1,3,5,6]. Совокупность исследований различных физических свойств этих соединений [6–8] подтверждает наличие в них неравновесного состояния при некоторой степени недостатка кислорода. Так например, оптические исследования показали [9], что в процессе отжига при комнатной температуре наблюдается увеличение отражательной способности кристаллов, которое авторы объясняли ростом концентрации носителей тока. Это, в свою очередь, должно изменить температурные зависимости электросопротивления. Насколько нам известно, до настоящего времени в литературе не опубликованы результаты экспериментальных исследований

влияния перераспределения лабильного кислорода в неравновесном состоянии (при фиксированной концентрации кислорода в образце) на ПЩ аномалию в системе 1–2–3. Учитывая сказанное выше, в настоящей работе проведены исследования влияния отжига при комнатных температурах на избыточную проводимость бездвойникового монокристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  с малым отклонением от кислородной стехиометрии.

Монокристаллы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  выращивали по расплав-расплавной технологии в золотом тигле, согласно методике, описанной в [1,6]. Как известно [1], при насыщении кислородом в соединениях  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  происходит тетра–орто структурный переход, который, в свою очередь, приводит к двойникованию кристалла, минимизирующему его упругую энергию. Для получения бездвойникового образца кристалл раздвойниковывался в специальной ячейке при температуре 420 °С и давлении 30–40 ГПа, согласно методике, предложенной в [10]. С целью получения однородного контролируемого содержания кислорода кристалл после раздвойниковывания повторно отжигали в атмосфере кислорода в течение семи суток при температуре 420 °С.

Электрические контакты создавали по стандартной четырехконтактной схеме путем нанесения серебряной пасты на поверхность кристалла с последующим подсоединением серебряных проводников диаметром 0,05 мм и трехчасовым отжигом при температуре 200 °С в атмосфере кислорода. Такая процедура позволила получить переходное сопротивление контактов менее одного ома и провести резистивные измерения при транспортных токах до 10 мА в  $ab$ -плоскости. Измерения проводили в режиме дрейфа температуры при двух противоположных направлениях транспортного тока для исключения влияния паразитного сигнала. Температуру измеряли платиновым терморезистором, напряжение на образце и образцовом сопротивлении — нановольтметрами В2-38. Данные с вольтметров через интерфейс автоматически передавались на компьютер. Критическую температуру определяли в точке максимума на зависимостях  $d\rho_{ab}(T)/dT$  в области сверхпроводящего перехода по методике, приведенной в [11].

Для уменьшения содержания кислорода образец отжигали в течение двух суток в потоке кислорода при температуре 620 °С. После отжига кристалл охлаждали до комнатной температуры в течение 2–3 мин, монтировали в измерительной ячейке и охлаждали до температуры жидкого азота в течение 10–15 мин. Все измерения проводили на отогрете образца. Для исследования влияния отжига при комнатной температуре образец после первого измерения  $\rho(T)$  выдерживали в течение 20 ч при комнатной температуре и проводили повторные измерения. Следующая серия измерений была проведена после

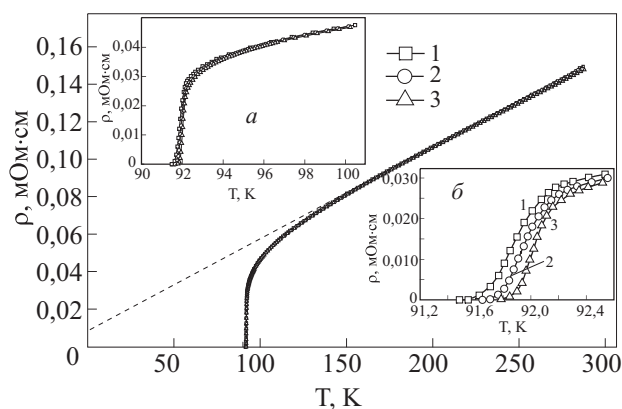


Рис. 1. Температурные зависимости удельного электросопротивления  $\rho_{ab}$  бездвойникового монокристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , измеренные непосредственно после охлаждения образца от высоких температур, а также после отжига при комнатных температурах в течение 20 часов и 3 суток — кривые 1–3 соответственно. На вставке (а) показаны те же зависимости в интервале температур 90–100 К. Вставка (б): резистивные переходы в сверхпроводящее состояние этого же образца.

дополнительной выдержки образца при комнатной температуре в течение трех суток.

Температурные зависимости удельного электросопротивления в  $ab$ -плоскости  $\rho_{ab}(T)$  кристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  показаны на рис. 1. На вставке (а) показаны те же зависимости в интервале температур 90–100 К. Резистивные переходы в сверхпроводящее состояние этого же образца показаны на вставке (б). Видно, что во всех случаях характер проводимости при высоких температурах остается квазиметаллическим, при этом в процессе отжига при комнатной температуре абсолютные значения электросопротивления уменьшаются, а критическая температура  $T_c$  возрастает, что согласуется с результатами предыдущих исследований [6,9]. Резистивные параметры образца представлены в таблице.

Как видно на рис. 1, при понижении температуры ниже некоторого характерного значения  $T^*$  происходит отклонение  $\rho_{ab}(T)$  от линейной зависимости, что свидетельствует о появлении некоторой избыточной проводимости, которая обусловлена переходом к ПЩ режиму [1–5]. Как следует из таблицы и рис. 1, в процессе отжига при комнатной температуре область линейной зависимости  $\rho_{ab}(T)$  существенно сужается, а температура  $T^*$  смещается в область высоких температур более чем на 17 К. Это, в свою очередь, свидетельствует о соответствующем расширении температурного интервала существования избыточной проводимости. Температурная зависимость избыточной проводимости обычно определяется из равенства

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0, \quad (1)$$

Таблица 1. Резистивные параметры образца

Продолжительность отжига при комнатной температуре	Параметры						
	$T_c$ , К	$\rho_{ab}(300)$ , мкОм·см	$T^*$ , К	$\Delta_{ab}^*$ , К	$T_f$ , К	$t_f = (T_f - T_c)/T_c$	$t^* = (T^* - T_f)/T_f$
Непосредственно после монтажа	91,81	149,7	171,23	936	99,37	0,0823	0,7232
20 часов	91,875	148,9	176,99	905	99,41	0,0820	0,7770
Около 3 суток	92,022	147,5	188,68	850	99,45	0,0807	0,8931

где  $\sigma_0 = \rho_0^{-1} = (A + BT)^{-1}$  — проводимость, определяемая экстраполяцией линейного участка к нулевому значению температуры, а  $\sigma = \rho^{-1}$  — экспериментально определяемое значение проводимости в нормальном состоянии. 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

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

где  $\Delta_{ab}^*$  — величина, определяющая некоторый термоактивационный процесс через энергетическую щель — «псевдощель». Значения  $\Delta_{ab}^*$ , полученные из (2) для изучаемого нами образца, приведены в таблице. Видно, что отжиг при комнатной температуре приводит к понижению абсолютного значения величины  $\Delta_{ab}^*$  приблизительно на 10%.

Согласно недавней серии теоретических работ [4], критическая температура  $T_c$  и температура открытия псевдощели  $T^*$  в  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  однозначным образом связаны с размерами сверхпроводящих кластеров, об-

разуемых ионами кислорода, формирующими отрицательные U центры (NUC), ответственные за генерацию носителей в соединении. При этом утверждается, что наблюдаемая в различных экспериментах ПЩ является ни чем иным как той же сверхпроводящей щелью, но возникающей при  $T > T_c$  в результате больших флуктуаций числа частиц между парным уровнем NUC и кислородной зоной [4]. Предполагается, что при уменьшении уровня допирования кислородом средний размер кластеров уменьшается и относительные флуктуации заселенности NUC в этих кластерах нарастают, что, в свою очередь, должно вызывать рост  $T^*$  и понижение  $T_c$  [4]. Очевидно, что в процессе отжига при комнатных температурах перераспределение лабильного кислорода должно определенным образом сказываться на размерах кластеров, а также на достижении порога перколяции по ним. Это, в свою очередь, должно отражаться на зависимостях  $\rho_{ab}(T)$ . Действительно, расчеты размеров кластеров, проведенные в [4], хорошо согласуются с нашими оценками 30–300 Å [6] и размерами 50–400 Å, полученными из нейтронографических [8] и оптических [9] исследований. Однако наблюдаемое в настоящей работе одновременное возрастание величин  $T_c$  и  $T^*$  в процессе отжига при комнатной температуре, по-видимому, не позволяет однозначно объяснить особенности эволюции ПЩ в рамках указанной теоретической модели. Отметим, что в недавних экспериментальных работах по исследованию влияния слабого допирования празеодима на режим избыточной проводимости в монокристаллических [12] и пленочных [5] образцах  $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-x}$  наблюдался и обратный эффект — значительное понижение величины  $T^*$  при одновременном уменьшении величины  $T_c$  (для монокристаллов  $T^*$  смещалась в сторону низких температур более чем на 40 К при одновременном понижении  $T_c$  приблизительно на 5 К [12]), что также ожидает своего теоретического объяснения.

Как следует из рис. 2, по мере приближения к  $T_c$  происходит резкое возрастание величины  $\Delta\sigma$ . Из теории [13, 14] известно, что вблизи  $T_c$  избыточная проводимость обусловлена процессами флуктуационного спаривания носителей, вклад которых в проводимость

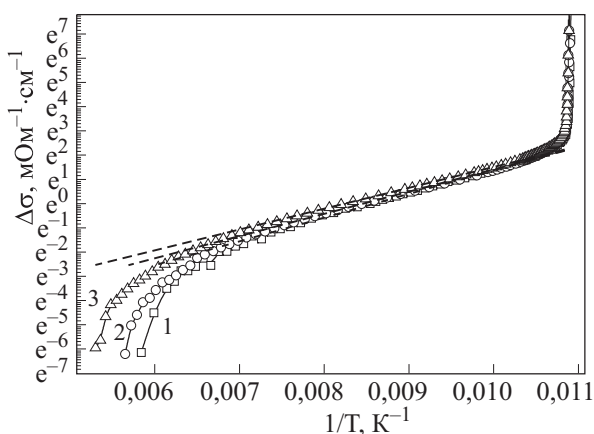


Рис. 2. Температурные зависимости избыточной проводимости в  $ab$ -плоскости для бездвойникового монокристалла  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  в координатах  $\ln(\Delta\sigma) - 1/T$ . Обозначение кривых соответствует обозначениям на рис. 1. Пунктирными линиями показана аппроксимация кривых уравнением (2).

при  $T > T_c$  для дву- (2D) и трехмерного (3D) случаев определяется степенными зависимостями вида [13]

$$\Delta\sigma_{2D} = \frac{e^2}{16\hbar d} \varepsilon^{-1} \text{ и } \Delta\sigma_{3D} = \frac{e^2}{32\hbar\xi_c(0)} \varepsilon^{-1/2}, \quad (3)$$

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. Проведенные, согласно методики [12], расчеты показали, что в процессе отжига при комнатных температурах не происходит существенного изменения величины длины когерентности (которая в нашем случае составила  $\xi_c(0) \approx (1,62 \pm 0,03) \text{ \AA}$ ). Следует также отметить, что если определять температуру перехода из ПЩ в ФП режим  $T_f$  по точке отклонения величины  $\ln\Delta\sigma$  вверх от линейной зависимости  $\ln\Delta\sigma(1/T)$  [3], то можно оценить относительную протяженность существования ПЩ и ФП режимов как:  $t^* = (T^* - T_f)/T_f$  и  $t_f = (T_f - T_c)/T_c$  соответственно. Результаты расчетов показывают, что в процессе суммарного отжига при комнатных температурах в течение около четырех суток происходит незначительное общее относительное сужение температурной области реализации ФП, от  $t_f = 0,0823$  до  $t^* = 0,0807$ , при одновременном относительном расширении области существования ПЩ, от  $t^* = 0,7232$  до  $t_f = 0,8931$ . Однако для окончательного выяснения природы влияния перераспределения лабильного кислорода на ПЩ в соединении  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  требуются дальнейшие исследования, в частности изучение релаксации проводимости в процессе отжига образцов с более широким диапазоном концентраций кислорода, в том числе при замене составляющих элементов соединения их изоэлектронными аналогами.

1. М.А. Оболенский, Р.В. Вовк, А.В. Бондаренко, и Н.Н. Чеботаяев, *Fiz. Nizk. Temp.* **32**, 746 (2006).
2. М.В. Садовский, *PHYS-USP* **44**, 515 (2001).
3. Д.Д. Прокофьев, М.П. Волков, Ю.А. Бойко, *ФТТ* **45**, 1168 (2003).
4. К.В. Мицен, О.М. Иваненко, *Письма в ЖЭТФ* **82**, 144 (2005); К.В. Мицен, О.М. Иваненко, *УФН* **174**, 545 (2004); К. Mitsen, О. Ivanenko, *Physica* **C408**, 422 (2004).

5. А.Л. Соловьев, В.М. Дмитриев, *ФНТ* **32**, 753 (2006).
6. М.А. Obolenskii, A.V. Bondarenko, R.V. Vovk, and A.A. Prodan, *Low Temp. Phys.* **23**, 882 (1997).
7. J.D. Jorgensen, S. Pei, P. Lightfoot, Hao Shi, A.P. Paulikas, and B.W. Veal, *Physica* **C167**, 571 (1990).
8. F. Heinmaa and H. Lutgenemejer, *Appl. Magn. Reson.* **3**, 689 (1992).
9. A. Zibold, K. Widder, M. Merz, H.P. Gesserich, A. Erb, G. Müller-Vogt, and J. Kircher, *Physica* **C232**, 82 (1994).
10. J. Giapintzakis, D.M. Ginzberg, and P.D. Han, *J. Low Temp. Phys.* **77**, 155 (1989).
11. L. Mendonca Ferreira, P. Pureur, H.A. Borges, and P. Lejay, *Phys. Rev.* **B69**, 212505 (2004).
12. М.А. Оболенский, Р.В. Вовк, А.В. Бондаренко, *ФНТ* **32**, 1488 (2006).
13. Л.Г. Асламазов, А.И. Ларкин, *ФТТ* **10**, 1104 (1968).
14. W.E. Lawrence and S. Doniach, *Theory of Layer Structure Superconductors, Proc. 12th Intern. Conf. Low Temp. Physics*, Kyoto, Japan, 1970, E. Kanda (ed.) Keigaku, Tokyo (1970), p. 361.

### Effect of redistribution of labile oxygen on the pseudogap state in untwinned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ single crystals

R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, A.V. Bondarenko, I.L. Goulatis, and N.N. Chebotayev

The effect of annealing at room temperatures on the excess conductivity of untwinned  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  single crystal with a small deviation from oxygen stoichiometry has been investigated. It is shown that the annealing at room temperatures for about four days leads to the general relative expansion of the temperature interval of the pseudogap anomaly in the  $ab$ -plane. The absolute value of pseudogap decreases approximately by 10%.

PACS: **74.72.-h** Cuprate superconductors (high- $T_c$  and insulating parent compounds).

Keywords: annealing, labile oxygen, redistribution,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  single crystals, pseudogap states.