

Возникновение релаксации электросопротивления в монокристаллах YBaCuO под влиянием гидростатического давления и скачкообразного изменения температуры

М. А. Оболенский, Д. Д. Балла, А. В. Бондаренко, Р. В. Вовк,
А. А. Продан, Т. Ф. Иванова

Харьковский государственный университет, Украина, 310077, г. Харьков, пл. Свободы, 4
E-mail: mikhail.a.obolenskii@univer.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 9 июня 1999 г.

Исследовано влияние гидростатического давления на барические, температурные и временные зависимости проводимости в *ab*-плоскости монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с различным содержанием кислорода ($0,1 < x < 0,5$). Показано, что в образцах с недостатком кислорода ($x > 0,2$) посредством вариации температуры и давления может быть индуцировано неравновесное состояние, при котором следует разделять эффекты, вызванные изменением объема элементарной ячейки и перераспределением кислорода в плоскостях Cu-O. Определены характерные времена релаксации проводимости под влиянием давления и в процессе отжига при комнатных температурах, сделан вывод об одинаковой природе данных процессов.

Досліджено вплив гідростатичного тиску на баричні, температурні і часові залежності провідності в *ab*-площині монокристалів $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ з різним вмістом кисню ($0,1 < x < 0,5$). Показано, що в зразках з нестачею кисню ($x > 0,2$) за допомогою варіації температури і тиску може бути індуковано нерівноважний стан, при якому слід розрізняти ефекти, викликані зміною об'єму елементарної гратки і перерозподілом кисню в площинках Cu-O. Визначено характерні часи релаксації провідності під впливом тиску та в процесі відпалювання при кімнатних температурах, зроблено висновок про одинакову природу даних процесів.

PACS: 74.72.-h, 74.62.-c, 81.40.-z

Высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) характеризуются наличием в них лабильного элемента — кислорода. Под влиянием внешних воздействий, таких как температура и давление, происходит изменение параметров решетки, а также процессы перераспределения лабильной компоненты. Эти изменения, в свою очередь, влияют на критические параметры сверхпроводника. Для выяснения природы сверхпроводимости в ВТСП соединениях важно разделить процессы, связанные с изменением параметров решетки и с перераспределением лабильного кислорода. В то же время число работ, в которых исследовано влияние давления на T_c в неравновесном состоянии, весьма ограничено [1–4], и в качестве объекта использованы керамические образцы. В настоящей работе представлены результаты исследований барических,

температурных и временных зависимостей электросопротивления монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с различной степенью дефицита кислорода ($0,1 < x < 0,5$) в широком интервале температур 30–350 К и давлений 0–11 кбар.

Гидростатическое давление создавали в автономной камере типа поршень—цилиндр по методике, описанной в [4]. Величину давления определяли с помощью манганинового манометра, температуру — медь-константановой термопарой, вмонтированной в наружную поверхность камеры. Электросопротивление в *ab*-плоскости измеряли по стандартной четырехконтактной схеме на постоянном токе 1–10 мА.

Монокристаллы выращивали по раствор-расплавной технологии в золотом тигле, как это подробно описано в [5]. Характерные размеры мо-

нокристаллов составляли $3 \times 4 \times 0,03$ мм. Для получения образцов с дефицитом кислорода проводился их отжиг в атмосфере воздуха при температуре 600–650 °C в течение от 10 ч до двух суток. В табл. 1 представлены параметры семи монокристаллов с различными температурами сверхпроводящего перехода.

Таблица 1

Параметры монокристаллов с различными температурами сверхпроводящего перехода

Монокристалл	T_c , К	ΔT_c , К	ρ_{300} , мкОм·см	x
K1	42	14	8200	0,52
K2	45	10	7500	0,50
K3	48	8	5200	0,48
K4	50	2,4	750	0,46
K5	68	10	620	0,15
K6	82	5	450	0,10
K7	90	0,3	200	< 0,1

Согласно литературным данным, к настоящему времени, как правило, выделяются три схемы эволюции сверхпроводящего перехода соединений YBaCuO в зависимости от содержания кислорода: 1) узкий переход при $x < 0,1$ с $T_c = 90$ К по мере роста x сначала расширяется в интервале от 90 до 60 К, затем сужается при $T_c = 60$ К [6,7]; 2) при $x > 0$ переход имеет двухступенчатый характер с $T_{c1} = 90$ К и $T_{c2} = 60$ К [8] и 3) переход возможен при любой $T_c < 90$ К, а его ширина мало зависит от T_c [9,10]. Экспериментальные результаты, представленные в табл. 1, свидетельствуют, скорее, в пользу первого и второго сценариев, что также косвенно подтверждается ступенчатой формой резистивных переходов в сверхпроводящее состояние, наблюдавшихся в большей части исследованных образцов. Отсутствие ступенек на резистивных переходах кристаллов K4 и K7 не исключает возможности существования двух или нескольких фаз с различной T_c , поскольку при наличии переколяционных путей протекания тока по фазе с высокой T_c на резистивном переходе будет наблюдаться переход в СП состояние именно этой фазы.

Приложение давления приводит к увеличению проводимости, при этом барические производные образцов с различным содержанием кислорода могут отличаться в несколько раз. В качестве примера на рис. 1 показаны зависимости $R(T)$ монокристалла K4 при разных P . На вставках *a* и *b* приведены зависимости $R_{300}(P)$ и $[dT_c/dP](x)$ образцов K2, K4 и K7. Видно, что увеличение дефицита кислорода приводит к росту dT_c/dP и

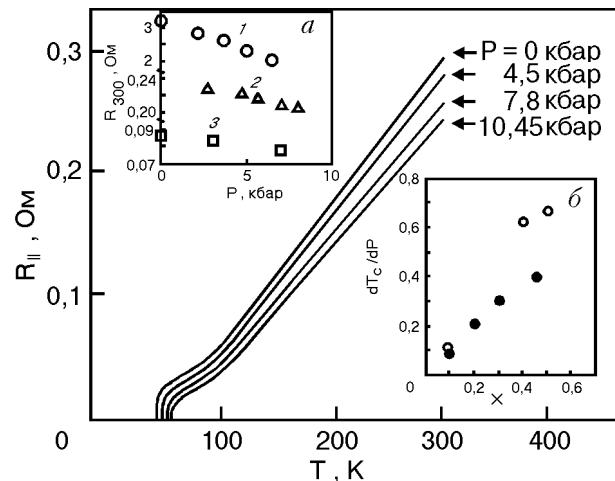


Рис. 1. Зависимость $R(T)$ образца K4 при давлениях 0; 4,5; 7,8; 10,45 кбар. Вставка *a*: зависимости $R_{300}(T)$ при разных давлениях для образцов K2, K4, K7 (кривые 1, 2, 3 соответственно). Вставка *b*: зависимость $[dT_c/dP](x)$; темные точки – данные [11], полученные для керамических образцов.

dR/dP , что согласуется с литературными данными (см., например, [11]). При этом, как следует из рис. 1, в образцах YBaCuO нестехиометрического состава ($x \sim 0,5$) наблюдается заметный рост барических производных dT_c/dP и dR/dP , причем величина dT_c/dP в нашем случае достигает $(0,63\text{--}0,85)\text{К}\cdot\text{кбар}^{-1}$, что существенно превышает значения для совершенных образцов. Дополнительную трудность при интерпретации этих результатов представляет немонотонный характер зависимости $T_c(x)$. Одно из возможных объяснений особенностей зависимостей $T_c(P)$ в системе 123 было предложено в теоретической модели [12], связывающей изменение температуры сверхпроводящего перехода с особенностями динамики апикальных атомов O(4), которые образуют бистабильную подрешетку, управляемую приложением внешнего давления и изменением кислородной нестехиометрии. Действительно, как видно на рис. 2, наблюдается явная корреляция между изменениями T_c и расстоянием $d_{\text{Cu}(2)-\text{O}(4)}$ [13]. Согласно [12], рождение 90°-ной фазы при наложении давления на образец 60°-ной фазы или чередование этих же фаз при вариации кислородной нестехиометрии обусловлено «переключением» частоты моды Ω , доминирующей в БКШ-спариваниях вследствие трансформации бистабильного потенциала апикальных атомов кислорода. При этом с уменьшением x уменьшается и величина давления, необходимого для перевода системы в 90°-ную фазу. Таким образом, значительное возрастание T_c под давлением интерпретируется как растянутый переход из 60°-ной фазы в 90°-ную. Действи-

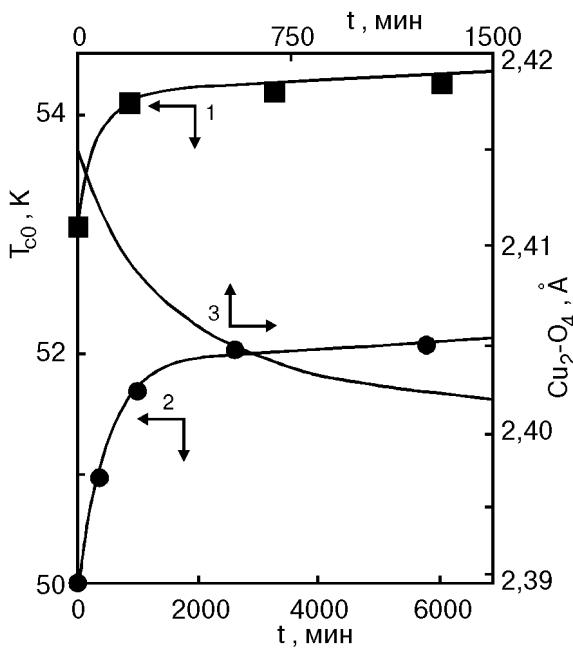


Рис. 2. Зависимости $T_{c0}(t)$ (температуры начала сверхпроводящего перехода) для образца К2 (кривая 1) при $P = 6,3$ кбар; для кристалла К3 (кривая 2), полученные в процессе отжига при комнатной температуре, и временная зависимость расстояния $d_{\text{Cu}_2-\text{O}_4}$ (кривая 3) [13]. Сплошные линии – расчет по формуле (3).

тельно, как видно на рис. 3, на котором представлена диаграмма $T_c - d \ln T_c / d \ln V$ кристаллов К2, К4 и К7, рассчитанная с учетом объемных модулей (100 ГПа при $x < 0,1$ и 115 ГПа при $x > 0,1$ [14]), на зависимостях $[d \ln T_c / d \ln V](T_c)$ наблюдается излом, который может свидетельствовать о переходе из 60°-ной фазы в 90°-ную различающихся по величине dT_c/dP . Однако полученное в нашей работе аномальное возрастание dT_c/dP от 1,5 до 2,5 К·кбар⁻¹ в области малых давлений до 1,2 кбар при незначительном различии содержания кислорода в образцах с $T_c = 45$ и 50 К, а также изменение знака dT_c/dP при создании одноосного давления вдоль различных кристаллографических направлений [15] не позволяют однозначно объяснить особенности зависимостей $T_c(P, x)$ только в рамках указанной теоретической модели.

Вероятно, особенности в поведении зависимостей $T_c(P, x)$ являются следствием нескольких механизмов, один из которых обусловлен изменением зонной структуры под воздействием всестороннего сжатия. Наблюдаемая линейная связь $d \ln T_c / d \ln V$ и $d \ln T_c$ может быть получена в рамках теоретической модели Лаббе–Бока [16], учитывающей вклад логарифмической особенности в плотность состояний наполовину заполненной зоны. В этой модели T_c дается выражением

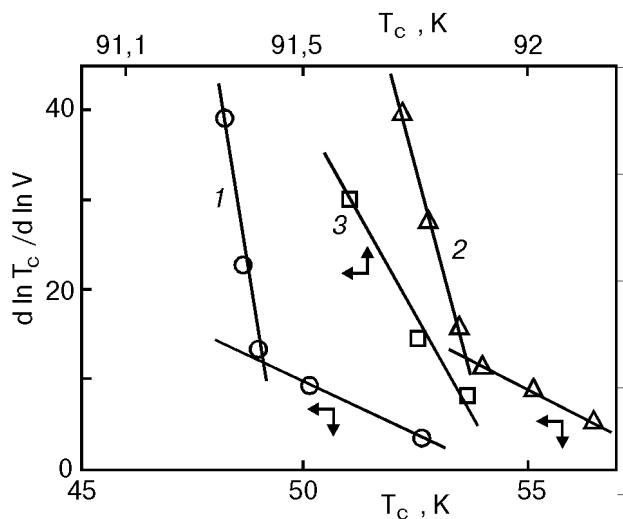


Рис. 3. Диаграмма $T_c - d \ln T_c / d \ln V$ кристаллов К2, К4 и К7 (кривые 1, 2, 3 соответственно), рассчитанная с учетом объемных модулей (100 ГПа при $x < 0,1$ и 115 ГПа при $x > 0,1$ [14]).

$$T_c = D \exp(-1/\lambda^{0.5}), \quad (1)$$

где D – «ширина» сингулярности. Тогда для объемной зависимости T_c имеем

$$\frac{d \ln T_c}{d \ln V} = \frac{d \ln D}{d \ln V} + \frac{1}{2\lambda^{0.5}} \frac{d \ln \lambda}{d \ln V}.$$

Отсюда

$$d \ln T_c / d \ln V = a_1 \ln T_c + a_2, \quad (2)$$

$$a_1 = -\frac{1}{2} \frac{d \ln \lambda}{d \ln V}; \quad a_2 = \frac{d \ln D}{d \ln V} - a_1 \ln D.$$

Изломы на зависимостях $(d \ln T_c / d \ln V)(T_c)$ могут быть связаны с кластерной структурой образца, что подтверждается наличием ступенек на резистивных переходах в сверхпроводящее состояние. Как было показано в [17], наблюдаемая ступенчатая форма резистивных переходов свидетельствует о нестехиометрическом соотношении концентраций кислорода и вакансий, что приводит к образованию смеси фаз – кластеров, которые характеризуются различным содержанием кислорода и его упорядочением и, соответственно, имеют различные критические температуры и величины dT_c/dP . Интересно, что аналогичные особенности поведения барических производных dT_c/dP в зависимости от изменения состава наблюдались нами в монокристаллах NbSe_2 , которые также относятся к системам двумерных решеток и имеют близкий по величине параметр анизотропии [18,19]. Так, например, интеркали-

рование дейтерием до 2 ат.%, а также внесение примесей олова в состав диселенида ниобия приводят к росту dT_c/dP в 2–3 раза по сравнению с чистым образцом. При этом наблюдается возрастание dT_c/dP по мере увеличения концентрации примеси олова. Необходимо также отметить качественно одинаковое поведение барических зависимостей $T_c(P)$ для монокристаллических NbSe_2 и YBaCuO . Указанные особенности на зависимостях $T_c(P)$ интерпретировались как следствие смещения уровня Ферми относительно корневых особенностей плотности состояний.

Принимая во внимание указанные аналогии, а также учитывая результаты работ [16,20], в которых была рассмотрена модель, предполагающая наличие сингулярности в электронном спектре двумерных решеток с сильной связью, можно считать, что изменение состава в таких соединениях приведет к сдвигу уровня Ферми относительно особенностей плотности состояний. Действительно, согласно рентгенографическим исследованиям, проведенным в [21], насыщение кислородом вызывает изменение параметров кристаллической решетки от $a = 3,872 \text{ \AA}$, $b = 3,879 \text{ \AA}$, $c = 11,809 \text{ \AA}$ до $a = 3,833 \text{ \AA}$, $b = 3,898 \text{ \AA}$, $c = 11,700 \text{ \AA}$, т.е. увеличивает орторомбическое искажение. Это, в свою очередь, приводит к расщеплению критической точки Ван Хова. Как известно, для кристаллов с $T_c \approx 90 \text{ K}$ уровень Ферми лежит в долине между двумя пиками плотности состояний и плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ существенно зависит от разности $(a - b)/a$ [20]. Увеличение отношения $(a - b)/a$ способствует увеличению расстояния между пиками плотности состояний, и соответственно, уменьшению $N(E_F)$ и T_c . Уменьшение же отношения $(a - b)/a$ сближает пики плотности состояний, что инициирует рост $N(E_F)$ и T_c . Такая закономерность изменения T_c наблюдалась при исследовании влияния одноосного сжатия вдоль осей **a** и **b** на критическую температуру монокристаллов с $T_c \approx 90 \text{ K}$ [15]: при приложении нагрузки вдоль оси **a** критическая температура повышалась, а при приложении нагрузки вдоль оси **b** она уменьшалась. При воздействии гидростатического давления величина отношения $(a - b)/a$ изменяется слабо, поскольку она определяется только различием модулей сжатия вдоль осей **a** и **b**. Поэтому изменение критической температуры при воздействии гидростатического давления относительно мало.

Для кристаллов с $T_c \approx 60 \text{ K}$ уровень Ферми сдвинут с середины зоны и расположен в стороне от сингулярности Ван Хова. Поэтому если величина критической температуры, в первую оче-

редь, определяется плотностью электронных состояний, то при воздействии гидростатического давления уровень Ферми должен смещаться в сторону пика плотности состояний.

Необходимо отметить, что на рис. 1 приведены зависимости, обусловленные так называемым «истинным» эффектом давления, вызванным непосредственным сжатием образца. Поскольку в работах [2,3] было показано, что при определении dT_c/dP следует разделять два эффекта, связанных как с уменьшением объема элементарной ячейки, так и с перераспределением кислорода, нами была использована методика разделения этих эффектов. Для максимального уменьшения влияния перераспределения кислорода непосредственно после приложения давления быстро (в течение 15–20 мин) охлаждали бомбу с образцом до температур, при которых отсутствуют релаксационные эффекты. Затем, на отогреве, измеряли $R(T)$ до комнатных температур и проводили измерения временных зависимостей $R(t)$, которые подробно изложены в [4].

После этого повторно измеряли $R(T)$ в цикле охлаждение – нагрев. Полученные $T_c(P)$ и $\Delta T_c(P)$ приведены в табл. 2. Величину T_c определяли по середине резистивного перехода в сверхпроводящее состояние на уровне $R = R_N/2$, где R_N – остаточное электросопротивление в нормальном состоянии. За ширину сверхпроводящих переходов ΔT_c принимали разность температур T_{co} и T_{cf} (начала и конца сверхпроводящего перехода), соответствующих значениям электросопротивления $0,95 R_N$ и $0,05 R_N$.

Таблица 2

Результаты измерений $T_c(P)$ и $\Delta T_c(P)$

P , кбар	T_c , К	ΔT_c , К	T_c , К	ΔT_c , К
	до выдержки при 300 К	после выдержки при 300 К		
0	50,6	2,4	50,6	2,4
1,26	52,4	2,4	52,5	2,7
2,53	53,0	2,8	53,0	2,9
3,90	54,0	2,9	54,1	3,2
5,00	54,8	3,2	54,8	3,4
8,00	56,6	3,5	56,7	4,1
После снятия давления	50,6	3,5	50,6	2,8
Через трое суток после снятия давления	50,6	3,5	50,5	2,4

Как следует из представленных результатов, критическая температура, определяемая по середине сверхпроводящего перехода, практически не

зависит от времени выдержки образца при комнатной температуре, а только от величины приложенного давления. В то же время ширина сверхпроводящего перехода возрастает при таких условиях и практически не меняется при измерениях, проведенных непосредственно после приложения — снятия давления, что, по-видимому, вызвано влиянием перераспределения кислорода. В пользу такого предположения свидетельствуют и результаты измерений (рис. 2) временных зависимостей $T_{co}(t)$ (температуры начала сверхпроводящего перехода) в образце K2 при $P = 6,3$ кбар (кривая 1) и $T_{co}(t)$ в кристалле K3, полученные в процессе отжига при комнатной температуре после быстрого охлаждения от ~ 650 °С (кривая 2).

Сплошными линиями на зависимостях 1 и 2 показаны результаты расчета по методу, предложенному в [13]. При этом предполагается, что процесс перераспределения кислорода можно условно разделить на основной быстротекущий процесс с временной константой τ_1 , ответственный за упорядочение кислорода в пределах фрагментов цепочек Cu-O, и более медленный процесс с характерным временем τ_2 , определяющим образование двумерной упорядоченной структуры. Тогда зависимость $T_c(t)$ при $P = \text{const}$ можно описать посредством двухэкспоненциального закона вида

$$T_c(t, a, \tau_1, \tau_2) = T_c(\infty) - [T_c(\infty) - T_c(0)] \times \\ \times [a \exp(-t/\tau_1)^{0.5} + (1-a) \exp(-t/\tau_2)^{0.5}], \quad (3)$$

где a — весовой коэффициент двух релаксационных процессов; $T_c(0)$ и $T_c(\infty)$ — температуры сверхпроводящих переходов до и после релаксации соответственно.

Полученные из расчета по данной формуле значения $\tau_1 \approx 50\text{--}90$ мин и $\tau_2 \approx (2\text{--}4) \cdot 10^3$ мин удовлетворительно согласуются как с зависимостями 1 и 2, так и с данными работ [3, 13]. Это является свидетельством в пользу того, что эволюция сверхпроводящих переходов под воздействием давления и в процессе отжига при комнатной температуре определяется перераспределением лабильного кислорода в пределах плоскостей Cu-O.

Остановимся кратко на различиях результатов, полученных в настоящей работе и в [3]. В работе [3] критическая температура релаксирует под давлением в процессе выдержки при комнатной температуре. В настоящей же работе критическая температура, определяемая по середине сверхпроводящего перехода, зависит только от величины приложенного давления, но не от вре-

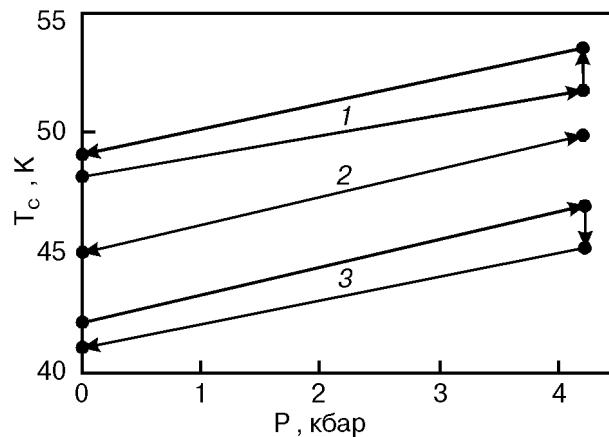


Рис. 4. Эволюция начала (T_{co}), середины (T_c) и конца (T_{cf}) сверхпроводящего перехода (кривые 1, 2, 3 соответственно) для образца K2 в процессе приложения — снятия давления 4,2 кбар.

мени выдержки образца при комнатных температурах. В то же время, как видно на рис. 4, для T_{co} и T_{cf} наблюдаются гистерезисные явления на барических зависимостях $T_c(P)$ в кристаллах K2 и K4. При этом начало сверхпроводящего перехода T_{co} в процессе выдержки при T_{300} смещается в сторону возрастания температуры, а конец сверхпроводящего перехода — в сторону уменьшения, середина же сверхпроводящего перехода остается фиксированной. Такие различия могут быть обусловлены, с одной стороны, тем, что в [3] исследовались керамические образцы, внутри которых вследствие возможной пористости и разориентации кристаллитов может нарушаться гидростатичность давления. С другой стороны, использованные в работе [3] соединения с добавками Sr и Gd, хотя и относятся к системе 123, имеют качественно иную зависимость $T_c(x)$. В отличие от зависимости $T_c(x)$ с двумя плато при 60 и 90 К для YBaCuO, частичное замещение бария стронцием приводит к монотонной зависимости $T_c(x)$, а в системе со стронцием и гадолинием — к исчезновению плато при 90 К и появлению плато при 40 К. Третье важное различие заключается в методике определения T_c путем линейной экстраполяции намагниченности к нулевому значению. При этом остается невыясненным, что в этом случае подразумевается под T_c — начало или конец перехода.

1. J. S. Shiling and S. Klotz, in: *Physical Properties of High Temperature Superconductors*, D. M. Ginzberg (ed.), World Scientific, 59 (1992).
2. J. Meltzler, T. Weber, W. H. Fietz, K. Grube, H. A. Ludwig, T. Wolf, and H. Wuhl, *Physica* **C214**, 371 (1993).
3. М. Баран, Л. Гладчук, В. П. Дьяконов, В. И. Маркович, И. М. Фита, Г. Шимчак, *ФНТ* **22**, 1360 (1996).

-
4. Д. Д. Балла, А. В. Бондаренко, Р. В. Вовк, М. А. Оболенский, А. А. Продан, *ФНТ* **23**, 1035 (1997).
 5. М. А. Оболенский, А. В. Бондаренко, М. О. Зубарева, *ФНТ* **15**, 1152 (1989).
 6. J. M. Tarascon, E. Wang, S. Kivelson, B. G. Bagley, G. W. Hull, and R. Ramesh, in: *Novel Superconductivity*, S. A. Wolf and V. Z. Kresin (eds.), Plenum Press, 705 (1989).
 7. A. Mazaki, K. Hirata, K. Yamamoto, J. Takada, T. Terashima, and Y. Bando, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 368 (1989).
 8. L. H. Creene and B. G. Bagley, in: *Physical Properties of High Temperature Superconductors II*, D. M. Grinzberg (ed.), Singapore, World Scientific Press (1990).
 9. Y. Kubo, I. Ichihashi, T. Manako, K. Baba, J. Tabuchi, and H. Igarashi, *Phys Rev.* **B37**, 7858 (1988).
 10. Y. Narazawa and M. Ishikava, *Physica* **C158**, 381 (1989).
 11. М. А. Ильина, *СФХТ* **4**, 726 (1991).
 12. А. П. Сайко, В. Е. Гусаков, *ФНТ* **22**, 748 (1996).
 13. D. Jorgensen, S. Pei, P. Lightfoot, H. Shi, A. P. Paulikas, and B. W. Veal, *Physica* **C167**, 571 (1990).
 14. И. В. Александров, А. Ф. Гончаров, С. М. Стишов, *Письма в ЖЭТФ* **47**, 357 (1988).
 15. U. Welp, M. Grimsditch, S. Flesher, W. Nessler, J. Downey, G. W. Grabtree, and J. Guimpel, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2130 (1992).
 16. J. Labbe and J. Bok, *Europhys. Lett.* **3**, 1225 (1987).
 17. М. А. Оболенский, А. В. Бондаренко, Р. В. Вовк, А. А. Продан, *ФНТ* **23**, 1178 (1997).
 18. Х. Б. Чашка, М. А. Оболенский, Д. Д. Балла, В. И. Белецкий, Р. В. Вовк, *ФНТ* **19**, 450 (1993).
 19. М. А. Оболенский, Х. Б. Чашка, В. И. Белецкий, В. М. Гвоздиков, *ФНТ* **15**, 484 (1989).
 20. В. М. Гвоздиков, *ФНТ* **19**, 1285 (1993).
 21. А. В. Бондаренко, Б. И. Веркин, М. О. Зубарева, М. А. Оболенский, *Препринт ФТИНТ*, Харьков (1998).

Relaxation of electric resistance in single crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ caused by hydrostatic pressure and jump-like temperature variations

M. A. Obolenskii, D. D. Balla, A. V. Bondarenko, R. V. Vovk, A. A. Prodan, and T. F. Ivanova

The effect of hydrostatic pressure on the baric, temperature and time dependences of conductivity in the *ab*-plane of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ single crystals with different oxygen contents was investigated. It is shown that in oxygen-deficient samples, $x > 0.2$, the nonequilibrium state may be induced by the temperature and pressure variations. It is necessary to distinguish the changes induced by the variation of the unit cell volume and by oxygen redistribution in the Cu-O planes. The characteristic times of conductivity relaxation under the influence of pressure and during annealing at room temperatures were estimated, and it is concluded that the processes are of the same physical origin.