

Процессы релаксации электросопротивления в кислороддефицитных монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

М. А. Оболенский, А. В. Бондаренко, Р. В. Вовк, А. А. Продан

Харьковский государственный университет, 310077, г. Харьков, пл. Свободы, 4
E-mail: Mikhail.A.Obolenskii@univer.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 11 марта 1997 г., после доработки 14 мая 1997 г.

Исследовано влияние отжига при комнатных температурах на критическую температуру и электросопротивление монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с дефицитом кислорода $\delta = 0,5-0,6$, закаленных от температур 620–650 °С. В процессе отжига критическая температура возрастает, а электросопротивление уменьшается. Проведены измерения изотермической релаксации электросопротивления, позволившие оценить энергию активации процесса релаксации, которая совпадает с энергией активации диффузии кислорода. Полученные результаты объясняются упорядочением кислорода в плоскостях Cu-O без изменения его концентрации. Наблюдаемая ступенчатая форма резистивных переходов в сверхпроводящее состояние интерпретируется образованием кластеров, характеризующихся разным содержанием кислорода и его упорядочением. Сделана оценка размеров кластеров.

Досліджено вплив відпалювання в області кімнатних температур на критичну температуру і електроопір монокристалів $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ з дефіцитом кисню $\delta = 0,5-0,6$, загартованих від температур 620–650 °С. В процесі відпалювання критична температура зростає, а електроопір зменшується. Проведено вимірювання ізотермічної релаксації електроопору, які дозволили оцінити енергію активації процесу релаксації, котра співпадає з енергією активації дифузії кисню. Отримані результати пояснюються упорядкуванням кисню в площинах Cu-O без зміни його концентрації. Спостережувана східчаста форма резистивних переходів в надпровідний стан інтерпретується утворенням кластерів, які характеризуються різним вмістом кисню і його упорядкуванням. Зроблено оцінку розмірів кластерів.

PACS: 74.72.Vk

Исследования сверхпроводящих [1,2] и оптических [3,4] свойств закаленных от высоких температур монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с дефицитом кислорода $\delta \approx 0,5-0,6$ показали, что эти свойства зависят не только от величины кислородного индекса, но и от времени их отжига при комнатной температуре. Так например, отжиг при комнатных температурах приводит к увеличению критической температуры T_c , которое в зависимости от величины кислородного индекса может достигать значения 15 K [1,2]. Оптические исследования показывают [3,4], что в процессе отжига при комнатной температуре наблюдается увеличение отражательной способности монокристаллов, которое авторы объясняли ростом концентрации носителей тока.

Нейтроннографические исследования [5] керамических образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,41}$, закаленных от температуры 500 °С, свидетельствуют об измене-

нии параметров решетки в процессе отжига образцов при комнатной температуре. При этом, однако, не наблюдается существенного изменения коэффициента заполнения кислородных позиций в плоскости Cu-O вдоль осей a и b .

Влияние отжига при комнатных температурах на критическую температуру, концентрацию носителей тока и изменение параметров решетки кислороддефицитных образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ интерпретируется упорядочением атомов кислорода в плоскости Cu-O без изменения содержания кислорода в образце [5]. Поскольку электросопротивление существенно зависит от концентрации носителей тока и дефектности образцов, в процессе отжига при комнатной температуре должно наблюдаться изменение электросопротивления.

Целью настоящей работы является исследование влияния отжига при комнатной температуре на электросопротивление в ab -плоскости и на кри-

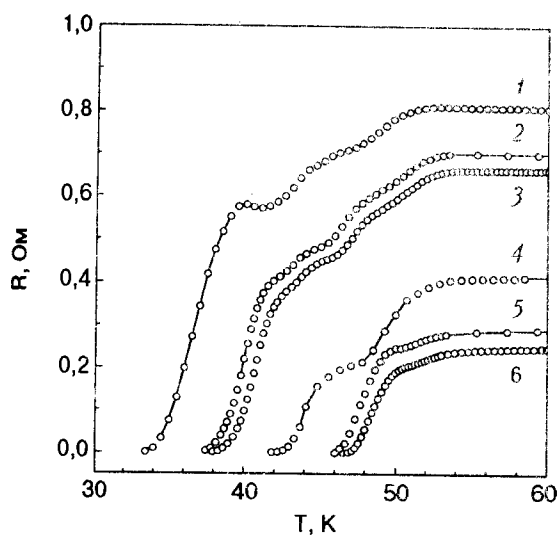


Рис. 1. Резистивные переходы в сверхпроводящее состояние монокристаллов S1 (кривые 1–3) и S2 (кривые 4–6). Зависимости 1 и 4 измерены непосредственно после термообработки кристаллов в потоке кислорода, зависимости 2 и 5 измерены после отжига кристаллов в течение 20 ч при комнатной температуре, а зависимости 3 и 6 — после отжига в течение четырех суток.

тическую температуру монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с пониженным содержанием кислорода после их быстрого охлаждения от температур 620–650 °С.

Монокристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ выращивали раствор-расплавным методом в золотом тигле [6]. Отжиг кристаллов проводили в потоке кислорода при температурах 620–650 °С в течение двух суток. После отжига кристаллы охлаждали до комнатной температуры в течение 2–3 мин. Образец монтировали в измерительной ячейке и охлаждали до температуры жидкого гелия в течение 15–20 мин. Все измерения температурных зависимостей электросопротивления R проводили при отогреве образцов. Электросопротивление измеряли стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе $I = 1$ мА. Температуру измеряли платиновым термометром сопротивления.

При исследовании влияния отжига при комнатной температуре на критическую температуру последовательность измерений была следующей. После первого измерения $R(T)$, проведенного непосредственно после монтажа, образцы выдерживали в течение 20 ч при комнатной температуре и проводили повторные измерения. Затем образцы выдерживали при комнатной температуре в течение трех суток и проводили дополнительные измерения. Последняя серия измерений $R(T)$ была проведена после дополнительного отжига в течение двух недель.

На рис. 1 представлены результаты измерений переходов в сверхпроводящее состояние образцов S1 и S2, отличающихся температурой перехода. Видно, что с увеличением времени отжига кристаллов при комнатной температуре T_c возрастает, а остаточное электросопротивление R_{rem} уменьшается. Также видно, что основной прирост критической температуры и уменьшение остаточного электросопротивления реализуются на начальной стадии отжига, т.е. в течение первых суток. Последующий отжиг в течение трех суток слабо влияет на изменение критической температуры и остаточного электросопротивления. Дополнительный отжиг в течение двух недель не изменил ни величину остаточного электросопротивления, ни критическую температуру.

Характерной особенностью резистивных переходов в сверхпроводящее состояние является их ступенчатая форма. После отжига при комнатной температуре ступеньки на резистивных переходах сглаживаются, а в некоторых случаях почти исчезают, как это наблюдается для кристалла S2.

При исследовании влияния отжига на электросопротивление последовательность измерений была следующей. После выдержки кристалла при $T \approx 620$ °С в течение суток, его охлаждали до комнатной температуры в течение 2–3 мин, монтировали в измерительной ячейке в течение 5 мин, и проводили измерения электросопротивления как функции времени $R(t)$ при фиксированной температуре. Измерения проводили при различных температурах в интервале 240–320 К. Стабильность температуры при изотермических измерениях была не хуже 0,05 К.

Зависимости $R(t)$ представлены на рис. 2. Видно, что электросопротивление непрерывно понижается с увеличением времени отжига. При этом угол наклона зависимостей $R(t)$ уменьшается с понижением температуры. Это свидетельствует о термоактивируемом характере процесса релаксации. Используя метод изменения угла наклона кривых релаксации электросопротивления, можно найти энергию активации по выражению [7]

$$U = \ln(\alpha_1/\alpha_2)/(1/T_2 - 1/T_1),$$

где α_1 и α_2 — углы наклона зависимостей $R(t)$, измеренных при температурах T_1 и T_2 и определяемых при одинаковых значениях электросопротивления. Величина энергии активации релаксации электросопротивления, определенная из измерений зависимостей $R(t)$ при температурах 295,3 и 305,8 К и $R = 0,44$ Ом (зависимости 4 и 5 на рис. 2,а), равна $1,1 \cdot 10^4$ К. Полученная нами величина энергии активации релаксации электро-

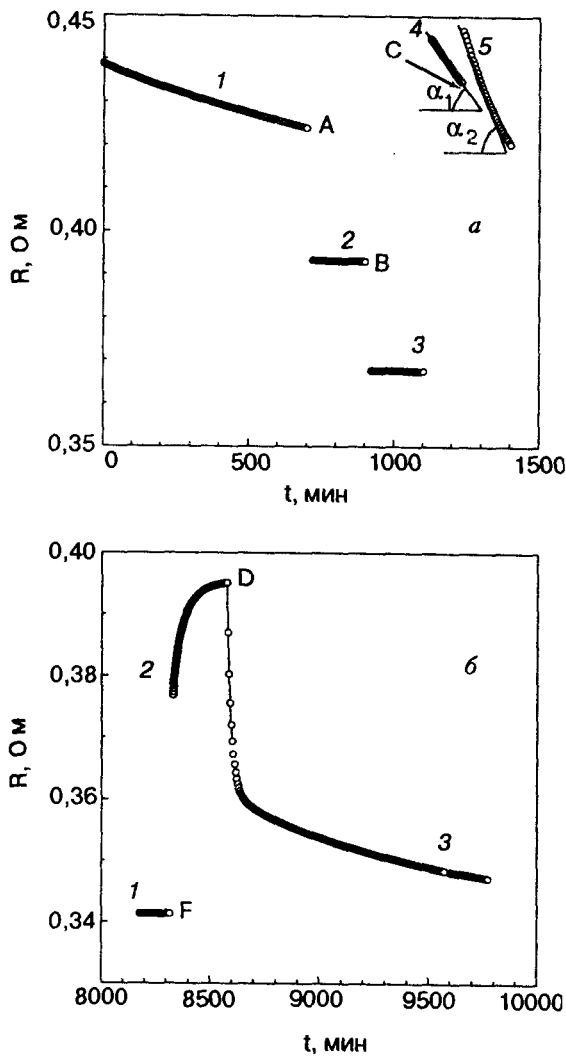


Рис. 2. Изотермические временные зависимости электросопротивления, измеренные при различных температурах T , К: 279 (1); 257 (2); 239,4 (3); 295,3 (4); 305,6 (5), температура изменялась в точках А, В, С (а) и 289 (1); 320 (2); 289 (3), температура изменялась в точках F и D (б).

сопротивления совпадает с величиной энергии активации диффузии кислорода в монокристаллах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с пониженным содержанием кислорода [8,9]. Поэтому высказанное ранее предположение [1–5] об упорядочении кислорода в плоскостях Cu–O при отжиге образцов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при комнатной температуре, закаленных от температуры 500 °С, представляется вполне правдоподобным.

Необходимо также отметить, что если после достижения равновесного значения электросопротивления, соответствующего заданной температуре, повысить температуру, а затем понизить ее до

исходного значения, то равновесное значение электросопротивления достигается только по истечении длительного периода времени. Это наглядно видно на рис. 2.б. Кривая 1 измерена при температуре 289 К после изотермической выдержки кристалла при этой температуре в течение двух суток. Видно, что электросопротивление не изменяется во времени. Затем температуру повысили до 320 К, выдержали образец при этой температуре в течение 4 ч (кривая 2) и понизили температуру до исходного значения 289 К. Видно, что электросопротивление медленно релаксирует к равновесному значению (кривая 3). Равновесное значение $R(289\text{ К}) = 0,341\text{ Ом}$ было достигнуто только по истечении двух суток. Отметим также, что в процессе последующей изотермической выдержки при этой температуре в течение двух недель величина электросопротивления не менялась.

Поскольку величина электросопротивления и критическая температура монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ чувствительны к величине кислородного индекса и пространственному распределению кислорода, полученные в работе результаты могут быть объяснены как насыщением кислородом поверхностного слоя монокристаллов, так и перераспределением кислорода в объеме кристалла. В первом случае обогащенный кислородом поверхностный слой с пониженным удельным электросопротивлением и повышенной T_c может шунтировать объем кристалла. Однако, как показали исследования намагниченности монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{6,45}$, критическая температура в процессе отжига при комнатной температуре увеличивается во всем объеме кристалла [1]. Необходимо также отметить, что рентгеновские исследования монокристаллических [1] и нейтронографические исследования поликристаллических [5] кислороддефицитных образцов свидетельствуют об изменении в процессе отжига при комнатной температуре параметров кристаллической решетки и об увеличении степени орторомбичности решетки. При этом заселенность кислородных позиций [5] и вес образцов [1] в процессе отжига не изменяются. Совокупность этих экспериментальных данных свидетельствует о том, что в процессе отжига реализуются структурные изменения во всем объеме образцов без изменения содержания кислорода. Наблюдаемое в настоящей работе уменьшение электросопротивления свидетельствует об упорядочении структуры в процессе отжига, а тот факт, что величина энергии активации релаксации электросопротивления совпадает с величиной энергии активации диффузии кислорода ука-

зывает на то, что эти изменения связаны с диффузным перемещением кислорода. Поэтому мы считаем, что наблюдаемое в процессе отжига уменьшение электросопротивления и увеличение T_c обусловлены упорядочением лабильного кислорода в плоскостях Cu-O по всему объему кристалла, а не обогащением поверхностного слоя кристаллов кислородом. При этом, как видно на рис. 2,б, равновесное распределение кислорода зависит от температуры и изменяется даже при изменении температуры на величину $\Delta T \approx 30$ К. Обратимость же электросопротивления после достижения равновесного значения свидетельствует о постоянстве содержания кислорода в кристаллах при κ : отжиге при $T < 320$ К. Эти заключения согласуются с выводами, сделанными в работах [1-5] на основании исследований влияния отжига в интервале температур 300-420 К на оптические, магнитные и структурные характеристики кислороддефицитных монокристаллических и поликристаллических образцов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Структура $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при $\delta = 0$ характеризуется наличием цепочек Cu-O, т.е. кислородные позиции O(1) полностью заполнены, а позиции O(5) вакантны. При дефиците кислорода $\delta = 0,5$ структура характеризуется последовательным чередованием цепочек, в которых кислородные позиции O(1) полностью заполнены, и цепочек, в которых позиции O(1) вакантны. Реализация упорядоченных структур такого типа возможна при стехиометрическом соотношении концентраций кислорода и вакансий 1:0 и 1:1 [10,11]. Экспериментальные исследования различных физических свойств образцов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с дефицитом кислорода $\delta \leq 0,3$ позволили авторам работы [12] обосновать представление о сверхпроводящем кластере, структура которого близка к упорядоченной при соотношениях концентраций кислорода и вакансий равных 5:1, 4:1, 3:1 и 2:1. Например, считается, что при соотношении 5:1 в каждой шестой цепочке кислородные позиции O(1) вакантны, а в остальных цепочках они заняты.

При нестехиометрическом соотношении концентраций кислорода и вакансий возможно либо разупорядочение в системе кислород-вакансии, либо образование смеси упорядоченных кластеров с различным содержанием кислорода. Как уже отмечалось, повышение T_c в процессе отжига кристаллов при комнатной температуре [2] и увеличение концентрации носителей тока при уменьшении температуры от 150 до 20 °С [4] авторы работ интерпретировали упорядочением кислоро-

да в плоскостях Cu-O. Наблюдаемое в настоящей работе уменьшение электросопротивления в процессе отжига также свидетельствует об упорядочении в системе кислород-вакансии. Поэтому следует ожидать, по крайней мере при комнатных температурах, упорядоченного состояния в системе кислород-вакансии. Наблюдаемая же в данной работе ступенчатая форма резистивных переходов, вероятно, свидетельствует о нестехиометрическом соотношении концентраций кислорода и вакансий, что приводит к образованию смеси различных кластеров. Эти кластеры, которые могут представлять собой отдельные фазы, по-видимому, характеризуются разным содержанием кислорода и его упорядочением, и соответственно имеют различные критические температуры. Наличие ступенек также предполагает отсутствие перколяционных путей протекания тока по фазе с большей критической температурой. В противном случае эта фаза шунтировала бы низкотемпературную и наблюдался бы переход в сверхпроводящее состояние только высокотемпературной фазы.

Характерной особенностью влияния отжига является изменение высоты ступенек на резистивных переходах. Наиболее ярко это изменение проявляется для кристалла S2. На кривой 4 (рис. 1) высота нижней ступеньки соответствует величине $0,5R_N$, где R_N — сопротивление в нормальном состоянии, а на кривых 5 и 6 она составляет $0,95R_N$ и $0,96R_N$ соответственно. Такое большое изменение высоты ступеньки указывает на изменение путей протекания тока после отжига кристаллов при комнатной температуре, что возможно при изменении пространственного распределения и размеров кластеров низко- и высокотемпературной фаз. Последнее требует диффузионного перемещения кислорода на расстояние порядка размеров кластеров.

Известно, что для насыщения кристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ кислородом требуется отжиг в потоке кислорода в течение суток при температуре 400 °С. Типичные размеры кристаллов составляют $1 \times 1 \times 0,1$ мм, и, следовательно, расстояние $L_0 = (Dt)^{1/2}$, на которое диффундирует кислород при указанных выше условиях, равно 0,1-1 мм. Поскольку коэффициент диффузии $D \sim \exp(-U/T)$, энергия активации $U \approx 1,1 \cdot 10^4$ К, можно оценить расстояние, на которое может диффундировать кислород в течение суток при комнатных температурах:

$$L \approx L_0 \{ [\exp(-U/300)] / \exp(-U/700) \}^{1/2} \approx 30-300 \text{ \AA} .$$

Таким образом, размер кластеров может достигать 30–300 Å. Эта величина находится в разумном соответствии с длиной l цепочек Cu–O в монокристаллах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при комнатных температурах, полученной из нейтронографических, $l \approx 50$ Å [13], и оптических, $l \approx 300$ Å [4], исследований.

Отметим также, что наблюдавшееся нами уменьшение относительного электросопротивления $\Delta R/R = 0,2-0,4$ при отжиге кристаллов при комнатной температуре согласуется с увеличением концентрации носителей тока в цепочках Cu–O, полученным на основании оптических исследований [4].

Увеличение критической температуры при отжиге кристаллов при комнатной температуре может быть вызвано несколькими причинами. Так, авторы работ [2,5] связывают рост T_c с локальным упорядочением кислорода, а авторы работ [3,4] — с увеличением концентрации носителей тока. Еще одной причиной увеличения T_c может служить изменение параметров кристаллической решетки и, в частности, изменение расстояний Cu–O и Cu–Cu в ab -плоскости [5]. Этот вопрос подробно обсуждается нами в работе [14].

В заключение отметим, что полученные результаты согласуются с результатами оптических и магнитных исследований кислороддефицитных кристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, закаленных от высоких температур [1–4]. Определена энергия активации релаксации электросопротивления, которая совпадает с энергией активации диффузии кислорода. Ступенчатая форма переходов в сверхпроводящее состояние объясняется кластерной структурой кристаллов, обусловленной неравномерным распределением кислорода в плоскости Cu–O. Размеры кластеров оцениваются равными 30–300 Å.

Авторы работы искренне благодарны В. А. Шкловскому за интерес, проявленный к работе, и ряд полезных замечаний.

Работа частично финансировалась Государственным комитетом Украины по вопросам науки и технологий в рамках проекта «Терм».

1. B. W. Veal, H. You, A. P. Paulikas, H. Shi, Y. Fang, and J. W. Downey, *Phys. Rev.* **B42**, 4770 (1990).
2. H. Claus, S. Yang, A. P. Paulikas, J. W. Downey, and B. W. Veal, *Physica* **C171**, 205 (1990).
3. J. Kircher, M. Cardona, A. Zibold, K. Widder, and H. P. Getherich, *Phys. Rev.* **B48**, 9684 (1993).

4. K. Widder, A. Zibold, M. Merz, H. P. Getherich, A. Erb, and G. Muller-Vogt, *Physica* **C232**, 82 (1994).
5. D. Jorgensen, S. Pei, P. Lightfoot, H. Shi, A. P. Paulikas, and B. W. Veal, *Physica* **C167**, 571 (1990).
6. М. А. Оболенский, А. В. Бондаренко, М. О. Зубарева, *ФНТ* **15**, 1152 (1989).
7. А. Дамаск, Дж. Динс, *Точечные дефекты в металлах*, Мир, Москва (1966).
8. J. Sabras, G. Peraudeau, R. Berjoan, and C. Monty, *J. Less-Common Metals* 164–165, 239 (1990).
9. J. R. LaGraff and D. A. Payne, *Phys. Rev.* **B47**, 3380 (1993).
10. В. Н. Молчанов, Л. А. Мурадян, В. И. Симонов, *Письма в ЖЭТФ* **49**, 222 (1989).
11. R. Beyers, B. T. Ahn, G. Gorman, V. Y. Lee, S. S. P. Parkin, M. L. Ramirez, K. P. Roche, J. E. Vazquez, T. M. Gur, and R. A. Huggins, *Nature* **340**, 619 (1989).
12. Б. Я. Сухаревский, И. В. Жихарев, С. И. Хохлова, Г. Е. Шаталова, А. Я. Дудка, Е. О. Цибульский, П. Н. Михеенко, *Проявление атомного упорядочения в характеристиках нормального и сверхпроводящего состояния ВТСП-оксидов $YBa_2Cu_3O_x$* , препринт ДонФТИ-91–10, (1991).
13. F. Heinmaa, H. Lutgenmeier, S. Pecker, G. Krabbes, and M. Buchgeister, *Appl. Magn. Reson.* **3**, 689 (1992).
14. Д. Д. Балла, А. В. Бондаренко, Р. В. Вовк, М. А. Оболенский, А. А. Продан, *ФНТ* **1035**, 10 (1997).

Resistive relaxation processes in oxygen deficient single crystals $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

М. А. Оболенский, А. В. Бондаренко, Р. В. Вовк, and А. А. Продан

The effect of annealing at room temperature on the critical temperature and on the resistance of oxygen-deficient single crystals $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($\delta = 0.5-0.6$) quenched from temperatures 620–650 °C was investigated. The critical temperature is increased and the electrical resistance is decreased during annealing. Isothermal relaxation of resistance were measured, this allowed us to estimate the activation energy of the relaxation process. The energy coincides with the activation energy of oxygen diffusion. The results obtained are attributes to oxygen ordering in the Cu–O plane without changing its concentration. The observed stepped shape of the resistive superconducting transitions was attributed to the formation of clusters, which are characterized by different concentrations of oxygen and its ordering. The clusters dimensions were estimated.