

Индукцированная высоким давлением релаксация электросопротивления монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Г.Я. Хаджай, Р.В. Вовк, Н.Р. Вовк

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61022, Украина

E-mail: gkhadjai@univer.kharkov.ua;

r.v.vovk@mail.ru

Статья поступила в редакцию 30 ноября 2012 г., после переработки 23 января 2013 г.

Исследовано влияние высокого гидростатического давления на электросопротивление в ab -плоскости монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с недостатком кислорода. Установлено, что температурная зависимость электрического сопротивления определяется флуктуационной проводимостью вблизи T_c и рассеянием электронов на фонах в нормальном состоянии. Высокое давление вызывает перераспределение лабильного кислорода, приводящее к усилению фазового расслоения. Снятие давления сопровождается процессами релаксации как в фононной, так и в электронной подсистемах, характерные времена которых значительно отличаются друг от друга.

Досліджено вплив високого гідростатичного тиску на електроопір в ab -площині монокристалів $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ з нестачею кисню. Встановлено, що температурна залежність електричного опору визначається флуктуаційною провідністю поблизу T_c і розсіюванням електронів на фонах в нормальному стані. Високий тиск викликає перерозподіл лабільного кисню, що призводить до посилення фазового розшарування. Зняття тиску супроводжується процесами релаксації як у фононній, так в електронній підсистемах, характерні терміни яких значно відрізняються один від одного.

PACS: 74.72.-h Купратные сверхпроводники.

Ключевые слова: монокристаллы YBaCuO , дефицит кислорода, гидростатическое давление, лабильный кислород, флуктуационная проводимость, рассеяние электронов, релаксация электросопротивления.

В отсутствие микроскопической теории высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) [1] особое значение приобретают экспериментальные методики, позволяющие проверить адекватность многочисленных теоретических моделей, а также определить эмпирические пути повышения критических параметров ВТСП соединений. Одним из таких важнейших методов является применение высоких давлений [2–10]. При этом следует отметить, что присутствие в структуре ряда ВТСП (в частности, в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, система 1–2–3) лабильной компоненты приводит к возможной реализации в таких соединениях так называемых «истинного» [2,4,6,9] и «релаксационного» [3,5,7,8] эффектов давления. Первый эффект условно связывают с изменением параметров решетки, электрон-фононного взаимодействия, связей между слоями и т.д. [11], в то время как «релаксационный» эффект обусловлен изменением количества носителей тока под давлением, в свою очередь, связанным с перераспределением ла-

бильного кислорода [3,5,7,8]. В работе [9] нами было исследовано влияние «истинного» эффекта давления на нормальный электротранспорт кислороддефицитных монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. В то же время, как отмечалось выше, важной особенностью ВТСП соединений системы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ является возможность реализации в них неравновесного состояния при определенной степени дефицита кислорода [12–14], которое может быть индуцировано посредством внешних воздействий, например температуры [13,14] или высокого давления [3,5,7,8,11]. Это состояние сопровождается перераспределением лабильного кислорода и структурной релаксацией, что, в свою очередь, оказывает значительное влияние на электротранспортные параметры системы [7,8,13,14]. Важную роль при этом играет степень отклонения от кислородной стехиометрии [6–8,12–14]. Все эти явления чрезвычайно важны для создания новых сверхпроводящих материалов с высокой токонесущей способностью. Характерная особенность образцов

дефицитом кислорода ($\delta \geq 0,3$) — уширение их резистивных переходов в сверхпроводящее состояние под давлением [3,4,7,8,10]. Причина такого поведения к настоящему времени окончательно не установлена. Следует также отметить, что, несмотря на значительное число работ, посвященных исследованиям релаксационных процессов в системе 1–2–3 при высоком давлении, многие аспекты этого явления, например, такие, как перенос заряда и характер перераспределения в вакансионной подсистеме, остаются все еще окончательно невыясненными. Очевидно, определенную роль играет тот факт, что существенная часть экспериментальных результатов была получена на керамических, текстурированных и поликристаллических образцах с высоким содержанием межгранулярных связей [2–5].

Учитывая сказанное выше, в настоящей работе были проведены исследования влияния гидростатического давления до 8 кбар на электротранспортные характеристики и структурную релаксацию в ab -плоскости монокристаллических образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с пониженным содержанием кислорода ($\delta \approx 0,5$) и критической температурой $T_c \approx 50$ К.

Монокристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ выращивали по раствор-расплавной технологии в золотом тигле по методике, описанной в [6–10]. Для получения образцов с оптимальным содержанием кислорода отобранные кристаллы отжигали в потоке кислорода при температуре 400 °С в течение пяти суток. Для уменьшения содержания кислорода проводили их отжиг в течение суток в атмосфере воздуха при температуре 600 °С. Электрические контакты создавали по стандартной четырехзондовой схеме при помощи серебряной пасты. Гидростатическое давление создавали в автономной камере типа поршень–цилиндр [9]. Величину давления измеряли с помощью манганинового манометра, температуру — медь-константановой термопарой, вмонтированной в наружную поверхность камеры на уровне образца. Для определения влияния перераспределения кислорода проводили измерения по истечении нескольких суток после приложения–снятия давления по мере завершения релаксационных процессов.

На рис. 1 показаны температурные зависимости электросопротивления образца $\rho_{ab}(T)$, измеренные в ab -плоскости, при различных давлениях. Видно, что

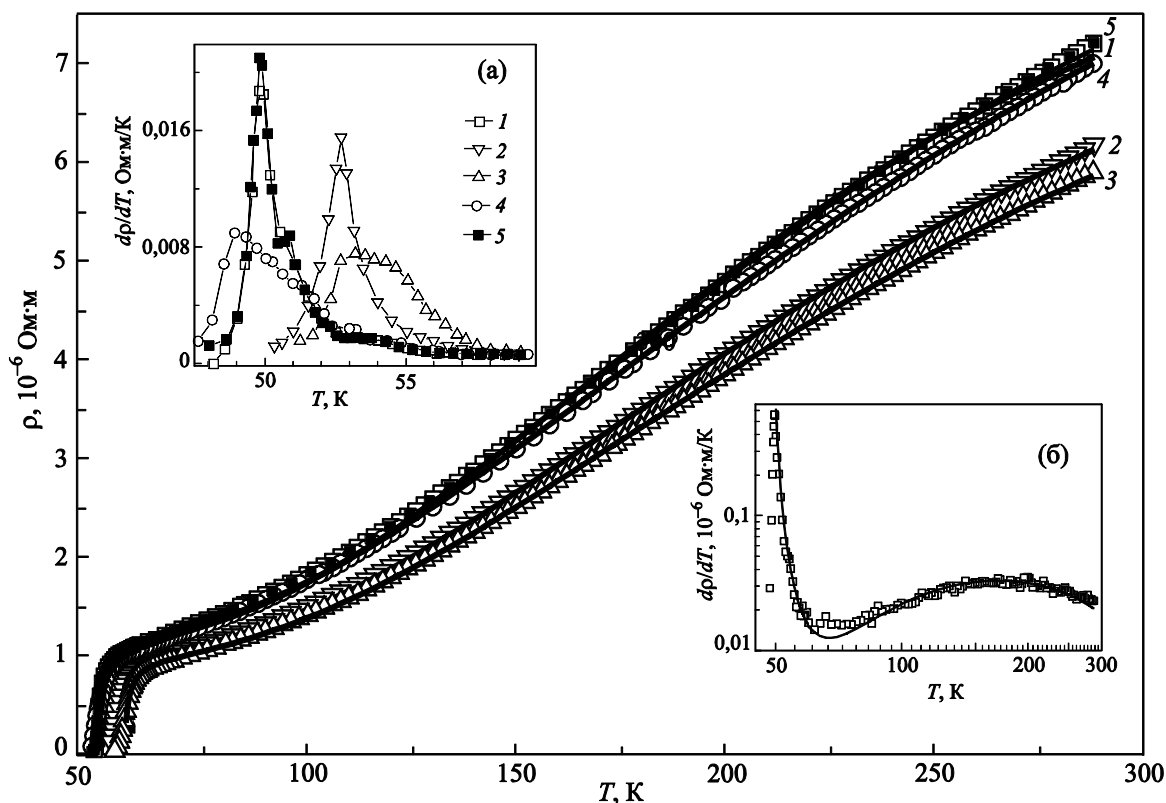


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с $\delta \approx 0,5$ в плоскости слоев на различных стадиях процесса приложения–снятия давления: эксперимент (точки), аппроксимации по (1), (2) (линии); исходное состояние (1, \square), непосредственно после приложения давления $p = 7,8$ кбар (2, ∇), после выдержки образца при комнатной температуре и $p = 7,8$ кбар в течение недели (3, Δ), непосредственно после снятия давления (4, \circ), после выдержки образца при атмосферном давлении в течение трех суток (5, \blacksquare). Вставки: $d\rho/dT$ в области сверхпроводящего перехода (а), $d\rho/dT$ для исходного состояния, линия — расчет по (1), (2) (б).

уменьшение содержания кислорода помимо понижения критической температуры от 92 до 50 К и увеличения абсолютного значения удельного электросопротивления от 2 до 7,5 Ом·м привело к переходу от квазиметаллического поведения кривых $\rho_{ab}(T)$ [6] к зависимостям, с характерной *s*-образной формой.

На вставке (а) к рис. 1 показаны производные $d\rho/dT$ в области сверхпроводящего перехода. Видно, что при понижении содержания кислорода ширина перехода в сверхпроводящее состояние существенно возрастает по сравнению с исходным образцом. Это, по-видимому, свидетельствует о появлении в образце признаков фазового расслоения [7,8,10]. Приложение давления приводит к понижению электросопротивления и росту T_c (см. табл. 1) со скоростью $dT_c/dP \approx 0,82 \text{ К}\cdot\text{кбар}^{-1}$, что согласуется с литературными данными [2–10].

Как отмечалось в работах [8,10], отклонение от стехиометрии по кислороду может приводить к тому, что зависимости $dR_{ab}(T)/dT$ в области сверхпроводящего перехода становятся асимметричными, приобретают ступенчатую форму (см. вставку (а) на рис. 1) или на этих зависимостях появляются дополнительные пики. Согласно [4,8,10], максимумы на этих зависимостях соответствуют T_c . В условиях эксперимента отчетливо выраженных пиков на резистивных переходах не наблюдалось, что может быть связано с наличием перколяционных путей протекания тока по фазе с более высокой T_c [6]. В то же время значительное уширение СП перехода, по сравнению с исходным, оптимально допированным кислородом образцом, и наличие слабовыраженного остаточного максимума на кривой 5 может свидетельствовать о появлении в образце как минимум двух фаз, имеющих различные критические темпе-

ратуры перехода в сверхпроводящее состояние [8,10]. Согласно [3], в качестве таких температур могут быть приняты температуры начала и конца резистивного перехода (T_{co} и T_{cf}) в сверхпроводящее состояние.

Как следует из рис. 1 и табл. 1, выдержка образца при комнатной температуре в процессе приложения–снятия давления, кроме абсолютного изменения величины T_c , приводит к существенным качественным изменениям ширины и формы сверхпроводящего перехода (рис. 1, вставка (а)). Выдержка (отжиг) образца под давлением (этап 3) приводит к уменьшению величины производной $d\rho_{ab}/dT$ в области сверхпроводящего перехода более чем в два раза по сравнению с этапом 2 и к значительному уширению перехода. Сброс давления (этап 4) вызывает только незначительное увеличение $d\rho_{ab}/dT$, и лишь выдержка образца при комнатной температуре в течение трех суток при атмосферном давлении (этап 5) приводит к возврату $d\rho_{ab}/dT$. Барическая производная dT_c/dP возрастает на этапе 3 и далее практически не изменяется (см. табл. 1). Все это дает нам основание предположить, что увеличение давления вызывает перераспределение лабильного кислорода, что приводит к изменению фазового состава образца. Это влияет на форму кривой сверхпроводящего перехода. При уменьшении давления происходит обратное перераспределение. Подобное явление возможно, например, в случае реализации процесса восходящей диффузии [8,10].

На каждом этапе процесса приложения–снятия давления электрическая проводимость образца в интервале T_c –300 К может быть аппроксимирована как сумма проводимости, которая ограничена рассеянием электронов на фонах (*s-s* и *s-d* процессы [15]) и флуктуационной проводимости (2D модель Асламазова–Ларкина [16]):

Таблица 1. Параметры аппроксимации электрического сопротивления по (1), (2) и характеристики сверхпроводящего перехода для различных состояний образца

Параметры аппроксимации	Состояние образца					
	Исходное состояние, $p = 0$	Непосредственно после приложения давления $p = 7,8 \text{ кбар}$	После выдержки в течение недели при $p = 7,8 \text{ кбар}$	Непосредственно после снятия давления, $p = 0$	После выдержки в течение трех дней при $p = 0$	$\Delta_{fin}, \%$
$T_c, \text{ К}$	49,80	54,92	56,18	48,94	49,82	0,04
$\Delta T_c, \text{ К}$	1,1	3,6	3,3	3,4	0,9	18
$(d\rho/dT)_{max}, 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}/\text{К}$	0,56	0,23	0,21	0,27	0,62	11
$dT_c/dP, \text{ К}/\text{кбар}$	—	0,65	0,82	0,93	0,82	—
$\rho_0, 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$	1,14	0,98	0,94	1,18	1,09	-4
$C_3, 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{м}$	1,77	0,93	0,67	1,26	1,94	10
$C_5, 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{м}$	7,0	7,3	7,3	7,1	7,5	7
$\Theta, \text{ К}$	690	698	696	667	702	2
$b_0 \cdot 10^6$	2,4	2,4	2,2	1,7	3,0	25
$d, \text{ \AA}$	9,9	11,1	9,9	5,2	11,5	15

$$\sigma = \rho_{\text{scat}}^{-1} + \Delta\sigma_{AL}, \quad (1)$$

$$\rho_{\text{scat}} = (\rho_0 + \rho_i)(1 - b_0 T^2), \quad \rho_i = \rho_3 + \rho_5,$$

$$\rho_n = C_n \left(\frac{T}{\Theta} \right)^n \int_0^{\Theta/T} \frac{x^n e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (2)$$

Здесь ρ_0 — остаточное сопротивление; ρ_3, ρ_5 — вклады в сопротивление за счет внутризонного (s - s процессы, ρ_5) и межзонного (s - d процессы, ρ_3) рассеяния на фононах; Θ — температура Дебая [15]; b_0 зависит от формы кривой плотности электронных состояний, эффективных масс носителей тока и энергии Ферми [17,18]; $\Delta\sigma_{AL} = e^2/(16\hbar d \varepsilon)$, $\varepsilon = \ln(T/T_c)$ — приведенная температура, T_c — критическая температура в приближении среднего поля, $T \geq T_c$, d — расстояние между проводящими слоями в ВТСП [16]. Величину T_c определяли по положению максимума производной $d\rho/dT$.

Параметры такой аппроксимации, которые обеспечивают наименьшее среднее отклонение порядка 1% от экспериментальных значений в интервале T_c -300 К, приведены в табл. 1 вместе с данными о состоянии образца. Результаты расчетов сопротивления по формулам (1), (2) изображены на рис. 1 сплошными линиями. На вставке (б) к рис. 1 приведены экспериментальные и рассчитанные по (1), (2) значения производных $d\rho/dT$ для исходного состояния образца. Из таблицы видно, в частности, что через трое суток выдержки образца без давления при комнатной температуре только величины T_c (и связанный с нею кислородный дефицит δ), ΔT_c , а также низкотемпературное значение $(d\rho/dT)_{\text{max}}$ вернулись к своим начальным значениям.

Параметры, которые характеризуют рассеяние электронов на фононах (ρ_0, C_3, C_5, Θ), медленнее возвращаются к начальным значениям, т.е. время их релаксации, по крайней мере, превышает трое суток. Более всего изменились параметры b_0 (24%) и $e^2/(16\hbar d)$ (16%). Чувствительность параметра b_0 к состоянию образца свидетельствует о том, что уровень Ферми находится на склоне минимума кривой плотности электронных состояний (псевдощель). Значения температуры Дебая Θ соответствуют литературным данным [19]; величины межслоевого расстояния d согласуются с литературными данными [16] для этапов 1-3 и 5. Значение d для этапа 4 достаточно мало, что свидетельствует о существенном искажении структуры образца после резкого снятия давления, которое затем исчезает при отжиге (выдержке) образца при комнатной температуре. О резком искажении структуры образца после этапа 4 свидетельствуют также резкие изменения параметров Θ и b_0 (см. табл. 1).

По данным [21] о связи между T_c и δ нами построена зависимость концентрации кислорода для высокотемпературной и низкотемпературной фаз, а также мак-

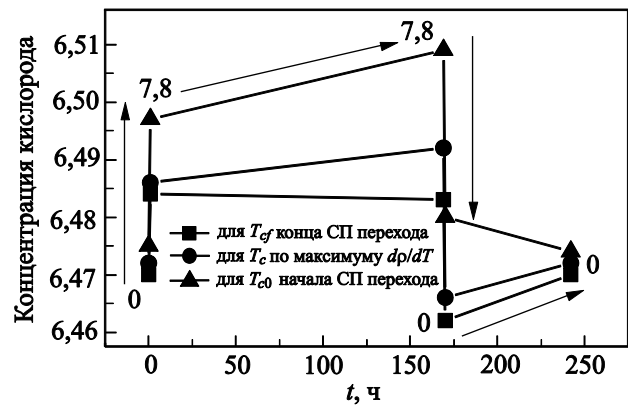


Рис. 2. Изменение концентрации кислорода для T_c разных фаз в процессе приложения-снятия высокого давления.

симула зависимости $d\rho(T)/dT$ от изменений давления (рис. 2). Согласно [8,21], низкотемпературная (обедненная кислородом) фаза может формироваться на двойниковых границах. Последние всегда возникают в монокристаллах при насыщении кислородом как следствие сегнетоэластического тетра-орто перехода, минимизирующего упругую энергию кристалла [22,23]. При этом высокотемпературная (обогащенная кислородом) фаза образуется непосредственно в объеме сверхпроводника. Видно, что приложение давления приводит к увеличению объемной концентрации кислорода, вероятно, за счет заполнения кислородных вакансий. С этим, по-видимому, связано и соответствующее уменьшение остаточного сопротивления ρ_0 .

Следует также отметить, что зависимость, полученная для низкотемпературной фазы, ведет себя антисимметрично относительно высокотемпературной фазы. Это может служить косвенным подтверждением высказанного ранее предположения о возможности реализации процесса восходящей диффузии в исследуемом образце в процессе его отжига при высоком давлении. Как показано в теоретической работе [24], такие эффекты могут быть обусловлены собственными дефектами, которыми в нашем случае являются вакансии лабильного кислорода. При этом зависимость, полученная для T_c , определяемой по максимуму $d\rho(T)/dT$ в области СП перехода, достаточно слабо изменяется в процессе отжига под давлением, что, по-видимому, отражает проявление так называемого «истинного» эффекта давления [2,4,6,9], о котором говорилось во вступительной части работы.

На этапе 4, по-видимому, происходит резкое уменьшение объемной концентрации кислорода, что и приводит к уменьшению Θ вследствие уменьшения плотности вещества между слоями (см., например, [25]). Тогда уменьшение межслоевого расстояния d на четвертом этапе также может быть связано с уменьшением плотности объемного кислорода.

Из табл. 1 следует, что под давлением существенно возрастает критическая температура T_c , уменьшается остаточное сопротивление ρ_0 и $s-d$ рассеяние электронов на фононах C_3 . Определенную роль при этом могут играть специфические механизмы квазичастичного взаимодействия, обусловленные присутствием в системе структурной и кинематической анизотропии [26–29]. Параметр C_5 почти не уменьшается.

Таким образом, высокое давление вызывает в первую очередь перераспределение лабильного кислорода, как ранее установлено, например, в [5,8,10]. В свою очередь перераспределение лабильного кислорода при изменениях давления приводит к процессам, которые проявляются в изменениях параметров аппроксимации.

Перераспределение лабильного кислорода при изменении давления влияет как на сверхпроводящий переход, так и на рассеяние электронов на фононах таким образом, что для разных процессов времена релаксации оказываются различными. Можно предположить, что при изменении концентрации объемного кислорода из-за изменений давления изменяется пространственное распределение и размеры кластеров низко- и высокотемпературных фаз [7,8,13,14]. Последнее предполагает диффузионное перемещение кислорода на расстояние порядка размеров кластеров. Причем изменение фазового состава и дефектности образца по-разному влияют на сверхпроводящие характеристики и рассеяние электронов, что и приводит к разной скорости релаксации для различных процессов.

В заключение кратко просуммируем результаты, полученные в настоящей работе. Температурная зависимость электрического сопротивления $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с $\delta \approx 0,5$ в плоскости слоев имеет «металлический» характер и в интервале T_c-300 К может быть аппроксимирована с учетом рассеяния электронов на фононах и флуктуационной проводимости Асламазова–Ларкина. Индуцированное высоким давлением перераспределение лабильного кислорода приводит к увеличению концентрации объемного кислорода за счет заполнения кислородных вакансий. Перераспределение лабильного кислорода можно считать обратимым, но времена релаксации отдельных процессов значительно отличаются друг от друга.

1. В.А. Кашурников, А.В. Красавин, *Современные проблемы физики твердого тела. Высокотемпературная сверхпроводимость*, МИФИ, Москва (2002).
2. R. Griessen, *Phys. Rev. B* **36**, 5284 (1987).
3. A. Driessen, R. Griessen, N. Koeman, E. Salomons, R. Brouwer, D.G. de Groot, K. Heeck, H. Hemmes, and J. Rector, *Phys. Rev. B* **36**, 5602 (1987).
4. H.A. Borges and M.A. Continentino, *Solid State Commun.* **80**, 197 (1991).
5. W.H. Fietz, R. Quenzel, K. Grube, J. Metzger, T. Weber, and H.A. Ludwig, *Physica C* **235**, 1786 (1994).
6. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, A.V. Bondarenko, I.L. Goulatis, A.V. Samoilov, and A. Chroneos, *J. Alloys Compounds* **453**, 69 (2008).
7. R.V. Vovk, A.A. Zavgorodniy, M.A. Obolenskii, I.L. Goulatis, A. Chroneos, and V.M. Pinto Simoes, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **22**, 20 (2011).
8. R.V. Vovk, Z.F. Nazyrov, M.A. Obolenskii, I.L. Goulatis, A. Chroneos, and V.M. Pinto Simoes, *Philos. Mag.* **91**, 2291 (2011).
9. Р.В. Вовк, Г.Я. Хаджай, М.А. Оболенский, *ФНТ* **38**, 323 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 255 (2012)].
10. R.V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, Z.F. Nazyrov, I.L. Goulatis, and A. Chroneos, *Physica B* **407**, 4470 (2012).
11. R.P. Gupta and M. Gupta, *Phys. Rev. B* **51**, 11760 (1995).
12. J.D. Jorgensen, Pei Shiyou, P. Lightfoot, H. Shi, A.P. Paulikas, and B.M.W. Veal, *Physica C* **167**, 571 (1990).
13. Р.В. Вовк, М.А. Оболенский, А.В. Бондаренко, А.А. Продан, *ФНТ* **23**, 1178 (1997) [*Low Temp. Phys.* **23**, 882 (1997)].
14. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, I.L. Goulatis, V.I. Beletskii, and A. Chroneos, *Physica C* **469**, 203 (2009).
15. L. Colquitt, *J. Appl. Phys.* **36**, 2454 (1965).
16. L.G. Aslamazov and A.I. Larkin, *Phys. Lett.* **26A**, 238 (1968).
17. T. Aisaka and M.J. Shimizu, *Phys. Soc. Jpn.* **28**, 646 (1970).
18. Е.А. Жураковский, В.Ф. Немченко, *Кинетические свойства и электронная структура фаз внедрения*, Наукова думка, Киев (1989).
19. D. Varshney, R.K. Singh, and A.K. Khaskalam, *Phys. Status Solidi B* **206**, 749 (1998).
20. T. Krekels, H. Zou, G. van Tendeloo, D. Wagener, M. Buchgeister, S.M. Hosseini, and P. Herzog, *Physica C* **196**, 363 (1992).
21. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.V. Bondarenko, I.L. Goulatis, A.V. Samoilov, A.I. Chroneos, and V.M. Pinto Simoes, *J. Alloys Compounds* **464**, 58 (2008).
22. 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).
23. A.V. Bondarenko, V.A. Shklovskij, M.A. Obolenskii, R.V. Vovk, A.A. Prodan, M. Pissas, D. Niarchos, and G. Kallias, *Phys. Rev. B* **58**, 2445 (1998).
24. Дж. Займан, *Электроны и фононы*, Изд-во Иностран. лит., Москва (1962).
25. А.М. Косевич, *УФН* **114**, 507 (1974).
26. R.V. Vovk, C.D.H. Williams, and A.F.G. Wyatt, *Phys. Rev. B* **69**, 144524 (2004).
27. D.H.S. Smith, R.V. Vovk, C.D.H. Williams, and A.F.G. Wyatt, *New J. Phys.* **8**, 128 (2006).
28. D.H.S. Smith, R.V. Vovk, C.D.H. Williams, and A.F.G. Wyatt, *Phys. Rev. B* **72**, 054506 (2005).
29. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, D.A. Lotnyk, and K.A. Kotvitskaya, *Physica B: Condens. Matter* **404**, 3516 (2009).

Induced by high pressure the relaxation of the electrical resistance of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals

G.Ya. Khadzhai, R.V. Vovk, and N.R. Vovk

The influence of high hydrostatic pressure on electrical resistance in the *ab* plane of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals with oxygen deficiency was investigated. It is found that the temperature dependence of the electrical resistance is determined by fluctuation conductivity near T_c , and by electron–phonon scattering in the normal state. High pressure causes redistribution

of labile oxygen, resulting in an increased phase separation. The removal of pressure is accompanied by relaxation processes in the phonon and electron subsystems. Their relaxation time scales are significantly different from each other.

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

Keywords: YBaCuO single crystals, oxygen deficiency, hydrostatic pressure, labile oxygen, fluctuation conductivity, electron scattering, the relaxation of the electrical resistance.