Физика низких температур, 1997, т. 23 № 4, с. 375–383

Эффекты сверхпроводимости в прыжковой проводимости монокристалла La_2CuO_4 с избытком кислорода

Б. И. Белевцев, Н. В. Далакова, А. С. Панфилов

Физико-технический институт низких температур им.Б.И.Веркина НАН Украины
Украина, 310164, г.Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail: belevtsev@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 4 июля 1996 г.

Исследована прыжковая проводимость монокристалла $La_2CuO_{4+\delta}$ с избытком кислорода. Обнаружено, что при температуре ниже 20 K происходит переход от прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, соответствующей температурной зависимости сопротивления $R \propto \exp (T_0/T)^{1/4}$, к простой активированной проводимости ($R \propto \exp (\Delta/kT)$). Этот переход сопровождается существенными изменениями вольт-амперных характеристик и поведения магнитосопротивления. Показано, что такой характер прыжковой проводимости ниже 20 K можно объяснить наличием в диэлектрическом образце сверхпроводящих включений, обусловленных фазовым разделением $La_2CuO_{4+\delta}$. Наблюдаемые особенности проводящих свойств хорошо соответствуют известным эффектам конкуренции локализации и сверхпроводимости электронов в неоднородных системах.

Досліджено стрибкову провідність монокристала $La_2CuO_{4+\delta}$ з надлишком кисню. Виявлено, що при температурі нижче 20 K відбувається перехід від стрибкової провідності із змінною довжиною стрибка, що відповідає температурній залежності $R \propto \exp (T_0/T)^{1/4}$, до простої активованої провідності ($R \propto \exp (\Delta/kT)$). Цей перехід супроводжується значними змінами поведінки вольт-амперних характеристик та магнітоопору. Показано, що такий характер стрибкової провідності нижче 20 K можна пояснити наявністю у діелектричному зразку надпровідних включень, обумовлених фазовим розділенням $La_2CuO_{4+\delta}$. Спостережені особливості провідних властивостей добре відповідають певним ефектам конкуренції локалізації та надпровідності електронів в неоднорідних системах.

PACS: 74.72.Dn, 74.25.Fy

Введение

При изучении природы сверхпроводимости металлооксидных соединений значительное внимание уделяется электрическим и магнитным свойствам чистых и допированных кислородом монокристаллов $La_2CuO_{4+\delta}$ [1–4]. Стехиометрический La_2CuO_4 ($\delta = 0$) является антиферромагнитным диэлектриком с температурой Нееля $T_N \approx 325$ K [1,2,5]. Однако небольшое допирование двухвалентными металлами (например, Sr) или введение избыточного кислорода приводит к разрушению дальнего магнитного порядка и переходу в металлическое состояние, которое при $T \leq 40$ K становится сверхпроводящим. В обоих случаях допирование приводит к появлению носителей заряда (дырок) в плоскостях CuO_2 [1,2]. При добавлении кислорода максимальные величины критической температуры сверхпроводящего перехода $T_c \simeq 35$–40 K достигаются при $\delta = 0{,}03$–$0{,}04$ [3,5]. Установлено, что появление сверхпроводимости в соединениях $La_2CuO_{4+\delta}$ при повышении концентрации кислорода сочетается с фазовым разделением при температуре $T_{ps} < 300$ K на две фазы с близкими кристаллографическими структурами [1,4,6–12]. Одна из них имеет состав близкий к стехиометрическому ($\delta \simeq 0$). Вторая фаза обогащена кислородом и является сверхпроводником с $T_c \simeq 40$ K. Содержание кислорода в этой фазе соответствует $\delta = 0{,}05$–$0{,}08$ [4,12]. Таким образом, ниже температуры T_{ps} фазового разделения эти соединения представляют собой смесь антиферромагнитной и сверхпроводящей фаз.

Наличие избыточного кислорода сказывается и на проводящих свойствах $La_2CuO_{4+\delta}$. Стехиометрические образцы ($\delta \simeq 0$) обладают простой активационной проводимостью $\sigma \propto \exp(-\varepsilon_0/kT)$ с энергией активации $\varepsilon_0 = 200-700$ K при $T > 50$ K и прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка (ПППДП) при низких температурах ($\sigma \propto \exp[-(T_0/T)^{1/4}]$) [13,14]. Увеличение содержания кислорода приводит к уменьшению ε_0 и сопровождается расширением температурной области проявления ПППДП в сторону более высоких температур. В работе [15] для монокристалла $La_2CuO_{4+\delta}$ с повышенным содержанием кислорода ($T_N = 210$ K) было обнаружено, что при понижении температуры ниже 25 K моттовский закон ПППДП ($\sigma \propto \exp[-(T_0/T)^{1/4}]$) сменяется зависимостью $\sigma \propto \exp(-\Delta/T)$, где $\Delta = 24$ K. Для объяснения этого эффекта в работе [15] было высказано предположение, что при достаточно низких температурах проводимость носителей заряда активируется не с помощью фононов, а посредством спиновых волн, в спектре которых имеется энергетическая щель, соответствующая экспериментальному значению Δ. Для La_2CuO_4 прыжковая проводимость, связанная с процессами поглощения и испускания магнонов, считается теоретически возможной [16].

Простая активационная проводимость монокристаллов $La_2CuO_{4+\delta}$ в интервале 10–50 K была обнаружена также в [17]; при более низких температурах наблюдалась ПППДП. Авторы этой работы предположили, что Δ — это разность энергий между пиком плотности состояний примесей и уровнем Ферми. Таким образом, на основе известных литературных данных затруднительно судить как о причинах, так и об условиях появления простой активационной проводимости монокристаллов $La_2CuO_{4+\delta}$ при низких температурах ($T \le 20$ K).

В настоящей работе мы сообщаем об обнаружении перехода от ПППДП к простой активационной проводимости при температурах ниже $\simeq 15$ K для монокристалла La_2CuO_4 с избытком кислорода. Полученные данные позволяют трактовать этот эффект иным образом, чем в работе [15]. При объяснении результатов мы приняли во внимание неоднородность структуры монокристалла (фазовое разделение) и связанное с этим влияние сверхпроводящих включений. Предлагаемое объяснение соответствует поведению магнитосопротивления (МС) и вольт-амперных характеристик (ВАХ) исследованного образца.

Экспериментальные результаты

Для исследований был использован монокристалл La_2CuO_4 размерами примерно 3×3×2 мм.* Измерение температурных зависимостей сопротивления $R(T)$ проводилось по четырехзондовой схеме на постоянном токе. Контактные тонкие золотые проволочки присоединяли к образцу серебряным проводящим клеем, который высушивали при $T < 100$ °C. Измерительный ток был направлен параллельно базисной плоскости (т.е. вдоль плоскостей CuO_2). Измерения $R(T)$ в интервале 5–300 K были проведены при достаточно малом токе 0,6 мкА, при котором эффекты неомичности были несущественными. Заметные отклонения от закона Ома при достаточно больших приложенных напряжениях были выявлены при $T \le 40$ K. В этом же температурном интервале записывались ВАХ. Помимо этого, были измерены зависимости сопротивления от магнитного поля H (величиной до 6 Тл) в температурном интервале 5–40 K. Магнитное поле было направлено вдоль базисной плоскости перпендикулярно измерительному току.

Исходный образец характеризовался температурой Нееля $T_N \simeq 230$ K, которая была определена из температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ (рис. 1). Такой величине T_N соответствует значение $\delta \approx 0{,}005$ [6,10]. Этот образец обладал изотропными свойствами в базисной плоскости из-за наличия двойников, поэтому кривая χ_{ab} на рис. 1 соответствует любому направлению в этой плоскости. В остальных отношениях совершенство использованного монокристалла было весьма высоким, так как монодоменизированные кристаллы из этой же технологической партии обладали сильной анизотропией магнитных и упругих свойств для всех трех главных кристаллографических направлений [18,19].

Для исследованного образца в интервале 25–80 K выполнялась зависимость

$$R \propto \exp\left(T_0/T\right)^{1/4} \qquad (1)$$

(рис. 2, кривая *1*), соответствующая ПППДП для трехмерных систем [20,21]. Экспериментальная

* Этот монокристалл был приготовлен С. Н. Барило и Д. И. Жигуновым в Институте физики твердого тела и полупроводников АН Беларуси, г. Минск.

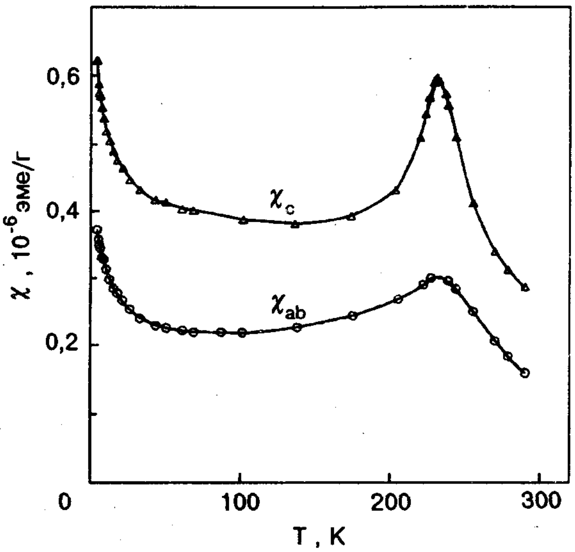

Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ в магнитном поле $H = 0,83$ Тл исследованного образца $La_2CuO_{4+\delta}$ в исходном состоянии; χ_c соответствует измерению в магнитном поле, параллельном кристаллографической оси c (элементарная ячейка соответствует системе *Bmab* [8], в которой $a < b < c$; c — тетрагональная ось); χ_{ab} — восприимчивость в магнитном поле, параллельном плоскостям CuO_2.

(рис. 2, кривая *1*), соответствующая ПППДП для трехмерных систем [20,21]. Экспериментальная величина $T_0 \approx 0,52 \cdot 10^5$ К. Из этого значения можно оценить величину длины локализации L_c, используя теоретическое выражение $kT_0 \approx$

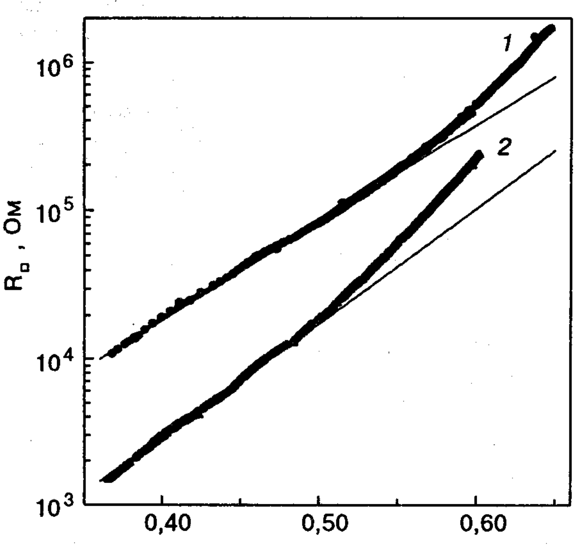

Рис. 2. Зависимости $R_\square$ (в логарифмическом масштабе) от $T^{-1/4}$ образцов в исходном состоянии (*1*) и после отжига (*2*).

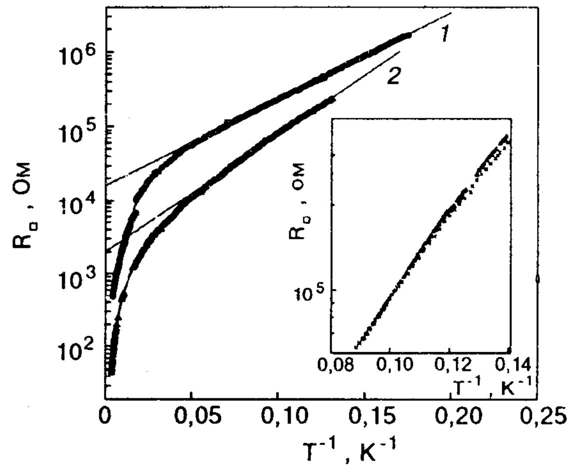

Рис. 3. Зависимости $R_\square$ (в логарифмическом масштабе) от T^{-1} образцов в исходном состоянии (*1*) и после отжига (*2*). Вставка: зависимости $\lg R_\square = f(T^{-1})$ отожженного образца в магнитных полях $H = 0$ (Δ) и 4,9 Тл ($\times$).

$\approx 16/[N(E_F)L_c^3]$ [20,21], где $N(E_F)$ — плотность состояний носителей заряда на уровне Ферми, которая для La_2CuO_4 равна примерно $2,8 \cdot 10^{46}$ Дж$^{-1}\cdot$м$^{-3}$ [22]. В результате мы получили $L_c \simeq 0,94$ нм, что соответствует известным оценкам величины L_c в La_2CuO_4 [13].

При $T < 20$ К было обнаружено более крутое (по сравнению с формулой (1)) возрастание R с понижением температуры. При $T < 15$ К зависимость $R(T)$ соответствовала выражению $R \propto \exp(\Delta/T)$, где $\Delta \approx 27,6$ К (рис. 3, кривая *1*). Обнаруженный эффект соответствует результатам работы [15].

Исходный образец (после измерений его проводящих свойств) был отожжен при $\simeq 300$ °С на воздухе в течение 1 ч. После этого его сопротивление уменьшилось примерно на порядок, а зависимость $R \propto \exp(\Delta/T)$ при $T \leq 15$ К стала более выраженной (Δ увеличилась до $\simeq 40$ К) (рис. 3, кривая *2*). Выше 20 К, как и для исходного состояния образца, наблюдалась ПППДП (рис. 2). Известно [13], что понижение сопротивления монокристаллов La_2CuO_4 после тепловой обработки на воздухе обусловлено повышением концентрации избыточного кислорода (что вызывает также усиление проявлений сверхпроводимости). Поэтому мы можем полагать, что в отожженном образце концентрация кислорода выше, чем в исходном.

Существенные особенности проводящих свойств исследованных образцов проявились в измеренных ВАХ. На рис. 4 показаны полученные из ВАХ зависимости R от приложенного напряжения U при разных температурах. Видно, что характер

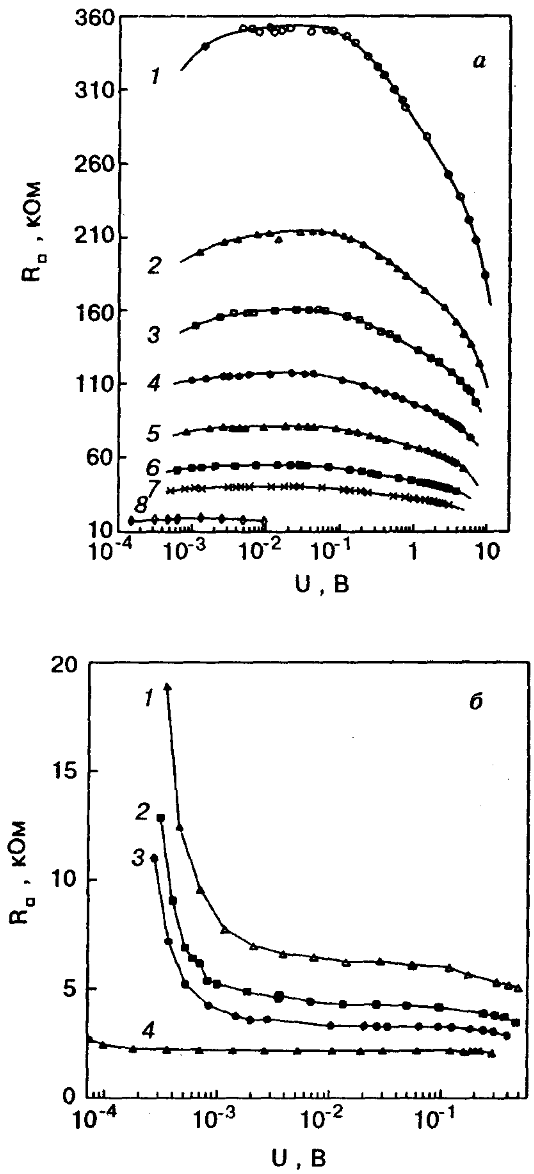

Рис. 4. Зависимости R от U (в логарифмическом масштабе) для отожженного образца при различных температурах T, К: 7,24 (*1*); 8,59 (*2*); 8,88 (*3*); 9,52 (*4*); 10,55 (*5*); 11,88 (*6*); 13,07 (*7*); 19,9 (*8*) (*а*); 30 (*1*); 40 (*2*); 51 (*3*); 96 (*4*) (*б*).

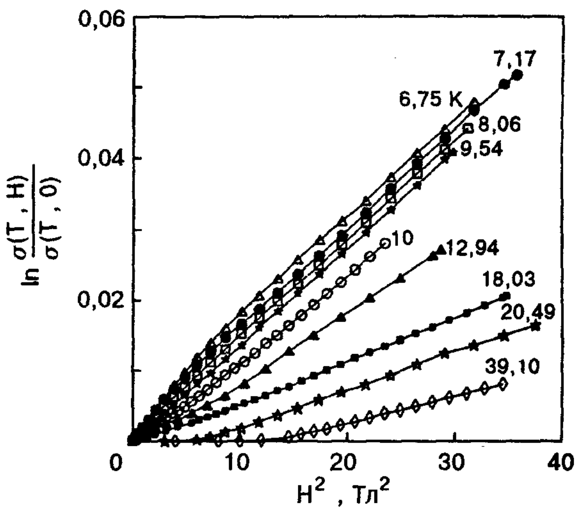

Рис. 5. Зависимости ln $[\sigma(T, H)/\sigma(T, 0)]$ от H^2 для отожженного образца при различных температурах.

монотонное (сначала сильное, а затем слабое) понижение R с ростом U. В отличие от этого при $T \le 20$ К кривые $R(U)$ немонотонны: с повышением напряжения происходит вначале рост, а затем падение сопротивления.

Исследованные образцы обладали отрицательным МС как ниже, как и выше 20 К (рис. 5). При температурах ниже 20 К и магнитных полях до 3 Тл полученные зависимости $R(H)$ соответствовали выражению ln $[\sigma(H)/\sigma(0)]$ = ln $[R(0)/R(H)] \propto H^2$. При $T > 20$ К зависимости $R(H)$ были весьма слабыми и не соответствовали этому выражению.

Обсуждение полученных результатов

Анализ результатов показывает, что наблюдаемые изменения поведения прыжковой проводимости монокристалла La_2CuO_4 при понижении температуры ниже ≈ 20 К хорошо соответствуют известным явлениям в диэлектриках со сверхпроводящими включениями или в подобных структурно неоднородных системах, представляющих собой смеси сверхпроводящей и диэлектрической фаз. Для исследованного образца наличие сверхпроводящих включений может быть связано с хорошо известным фазовым разделением соединений $La_2CuO_{4+\delta}$ на две фазы с $\delta \approx 0$ и $\delta > 0$ [1,4,6–12]. Фаза с избытком кислорода ($\delta > 0$) является сверхпроводящей. Эта фаза может представлять собой изолированные включения в диэлектрической матрице. Известно, что при охлаждении неоднородной системы такого рода ниже критической температуры сверхпроводящей фазы T_c происходит переход от ПППДП к зависимости $R \propto \exp[\Delta/kT]$. Причем для этого режима проводимости характерно отрицательное МС. Подобные эффекты наблюдали в различных неоднородных системах: широких туннельных контактах с малыми сверхпроводящими включениями [23], массивных гранулированных металлах [24], гранулированных и островковых пленках [25–30], а также и в гранулированных металлооксидных сверхпроводниках [31,32] Однако нам не известны сообщения, в которых обсуждалось бы такого рода поведение монокристаллических высокотемпературных сверхпроводников.

Рассмотрим более подробно суть указанных эффектов конкуренции локализации и сверхпроводимости электронов в неоднородных системах [23,25,27,28,33] для случая, когда такая система состоит из диэлектрической матрицы с изолированными металлическими включениями (МВ). Эти МВ ниже температуры T_c становятся сверхпроводящими. Носители заряда в МВ могут давать существенный (или даже определяющий) вклад в общую проводимость такой системы. Этот вклад дают электроны, туннелирующие между МВ. При этом возможно как прямое туннелирование, так и туннелирование через промежуточные локализованные состояния в диэлектрике. При достаточно низких температурах эти процессы определяют наличие ПППДП. При $T < T_c$ действуют два механизма активированной проводимости — туннелирование куперовских пар и одночастичных возбуждений [33]. При этом вследствие куперовского спаривания число одночастичных возбуждений в МВ уменьшается и это обусловливает более крутое по сравнению с формулой (1) повышение R при понижении температуры [25]. В условиях подавления джозефсоновской связи между МВ (при малой вероятности туннелирования и большом рассогласовании энергетических уровней в смежных МВ) существенно меняется сам характер прыжковой проводимости вследствие появления в спектре электронов сверхпроводящей щели $\Delta(0)$, которая играет роль диэлектрической щели [33]. Поэтому при $T \ll T_c$ сопротивление определяется зависимостью

$$R \propto \exp\left(\Delta(0)/kT\right), \qquad (2)$$

где $\Delta(0)$ — щель при $T = 0$. Магнитное поле подавляет сверхпроводимость МВ, и это является причиной отрицательного МС [23,26,28].

Обнаруженный нами переход от ПППДП к простой активационной проводимости при понижении температуры (рис. 2 и 3) и наличие отрицательного МС качественно соответствуют вышеописанной картине. Укажем теперь дополнительные доводы и факты в пользу такого вывода.

В рамках принятой трактовки величина энергии активации в зависимости $R \propto \exp[\Delta/kT]$ должна соответствовать энергии щели $\Delta(0)$. Эта зависимость выполняется для исследованных образцов при $T < 15$ K, поэтому можно полагать, что температура T_c сверхпроводящих включений лежит в интервале 15–20 K. Для отожженного образца, для которого зависимость $R \propto \exp[\Delta/kT]$ проявлялась наиболее четко, экспериментальное значение Δ равно примерно 40 K. Отсюда следует, что величина отношения $2\Delta(0)/kT_c$ находится в пределах от 4 до 5,3, что вполне соответствует известным данным для высокотемпературных сверхпроводников [1–3].

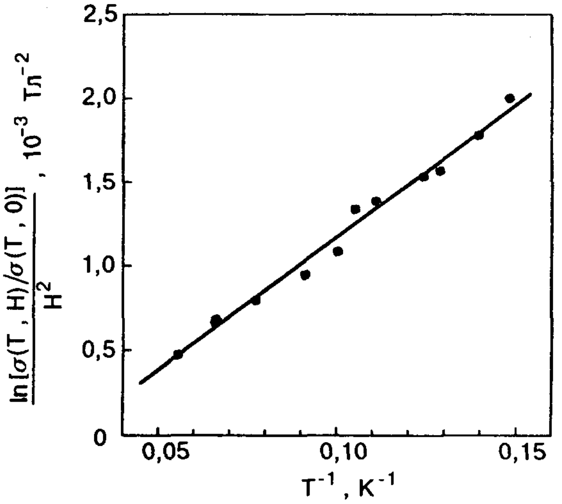

Рис. 6. Зависимости $\{\ln[\sigma(T,H)/\sigma(T,0)]\}/H^2$ от T^{-1} для отожженного образца.

Перейдем теперь к рассмотрению полученных данных о МС. Для исследованных образцов при $T < 20$ K и $H < 3$ Тл справедливо выражение $\ln[\sigma(H)/\sigma(0)] = \ln[R(0)/R(H)] \propto H^2$. Из рис. 5 видно, что величина отрицательного МС довольно сильно зависит от температуры. Анализ показывает, что эта зависимость (при фиксированных магнитных полях) соответствует выражению $\ln[\sigma(H)/\sigma(0)] \propto \propto 1/T$ при $T < 20$ K (рис. 6). Таким образом, для исследованного монокристалла La_2CuO_4 справедливо соотношение

$$\ln\frac{\sigma(H,T)}{\sigma(0,T)} \propto \frac{H^2}{T}. \qquad (3)$$

Зависимость (3) ранее была обнаружена для гранулированных металлов в условиях подавления джозефсоновской связи между гранулами [26,27] и имеет естественное объяснение [27,28,30]. Действительно, если справедливо выражение (2) в отсутствие магнитного поля, то при $H > 0$ должно выполняться $R \propto \exp(\Delta(H)/kT)$, где $\Delta(H)$ — щель в магнитном поле. Такое поведение R соответствует нашим результатам, согласно которым магнитное поле только уменьшает энергию активации Δ в зависимости $R \propto \exp(\Delta/T)$, не меняя функционального вида $R(T)$ (см. рис. 3, вставка), т.е. магнитное поле уменьшает величину $\Delta(0)$ в выражении (2). Из этого следует что [27],

$$\ln \frac{\sigma(T,H)}{\sigma(T,0)} = \ln \frac{R(T,0)}{R(T,H)} = \frac{\Delta(T,0) - \Delta(T,H)}{kT} \propto$$

$$\propto \frac{T_c(0) - T_c(H)}{T} = \frac{\delta T_c(H)}{T}, \qquad (4)$$

где $T_c(H)$ и $\delta T_c(H)$ — соответственно величины T_c и сдвига T_c в магнитном поле (при выводе (4) учитывается, что величина щели пропорциональна T_c). Орбитальное воздействие магнитного поля на T_c можно представить в виде [34]

$$\ln \frac{T_c(H)}{T_c(0)} = \Psi\left(\frac{1}{2}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\alpha(H)}{4\pi k T_c(H)}\right), \qquad (5)$$

где Ψ — дигамма-функция; $\alpha(H)$ — энергия распаривания, зависящая от размерности системы. При значительном подавлении джозефсоновской связи между сверхпроводящими включениями в исследованных образцах $La_2CuO_{4+\delta}$ можно полагать, что эти включения являются независимыми друг от друга нульмерными сверхпроводниками. Под нульмерными подразумеваются достаточно малые сверхпроводники, для которых выполняется условие $\xi_{GL}(T) > d$, где $\xi_{GL}(T) = \xi_{GL}(0)\varepsilon^{-1/2}$ — корреляционная длина Гинзбурга–Ландау; d — размер сверхпроводника; $\varepsilon = \ln(T_c/T)$; $\xi_{GL}(0) = \sqrt{\pi D\hbar/8kT_c}$; D — коэффициент диффузии электронов. Энергия распаривания для нульмерных сверхпроводников определяется выражением [34]

$$\alpha(H) = \frac{\pi^2}{10}\hbar D \left(\frac{H}{\Phi_0}\right)^2 d^2, \qquad (6)$$

где $\Phi_0 = \pi c\hbar/e$ — квант потока. При достаточно малых магнитных полях $(\alpha(H)/4\pi k T_c(H) \ll 1)$ выражение (5) сводится к виду

$$T_c(0) - T_c(H) = \delta T_c(H) \approx (\pi/8)\,\alpha(H) \propto H^2. \quad (7)$$

Из выражений (4) и (7) непосредственно следует выражение (3). Таким образом, экспериментальная зависимость (3) в рамках принятой трактовки вполне объясняется эффектом уменьшения T_c сверхпроводящих включений в магнитном поле.

Магнитное поле в наших экспериментах было направлено вдоль базисных плоскостей CuO_2, которые, согласно современным представлениям [2,3], являются ответственными за сверхпроводящие свойства металлооксидных сверхпроводников. Фактически эти сложные окислы являются слоистыми квазидвумерными сверхпроводниками. Поскольку мы не знаем точно форму и размеры сверхпроводящих включений в исследованных образцах, необходимо, по-видимому, учесть и механизм распаривания для пленки в параллельном магнитном поле. Энергия распаривания в этом случае определяется выражением

$$\alpha(H) = \frac{\pi^2}{3}\hbar D \left(\frac{H}{\Phi_0}\right)^2 L^2, \qquad (8)$$

где L — толщина пленки. Легко видеть, что учет этого механизма распаривания также приводит к соотношению (3). Это выражение будет справедливым и при одновременном действии обоих механизмов распаривания, так как в этом случае их действие учитывается простой суммой вкладов в общую энергию распаривания в (5). В этом смысле не имеет значения, какой из них является преобладающим.

Известно, что монокристаллам $La_2CuO_{4+\delta}$ свойственны индуцированные магнитным полем фазовые переходы из антиферромагнитного (АФ) в слабоферромагнитное (СФ) состояние (в магнитном поле, перпендикулярном плоскостям CuO_2) или в ферромагнитное (Ф) состояние (в магнитном поле, параллельном плоскостям CuO_2). Первый из них будем обозначать как АФ-СФ, а второй как переход АФ-Ф [1,15,35–39]. При этих спин-переориентационных переходах скачок магнитного момента при критических магнитных полях сопровождается скачком проводимости. Нередко эти переходы довольно сильно растянуты по магнитному полю и поэтому в диэлектрических образцах $La_2CuO_{4+\delta}$ они могут являться причиной отрицательного МС в полях меньше критических. Рассмотрим, в какой степени эти эффекты могут давать вклад в отрицательное МС исследованных нами образцов. Поскольку магнитное поле в наших измерениях было направлено параллельно плоскостям CuO_2, будем учитывать только переход АФ-Ф. Он сильно растянут по магнитному полю [15,37] и при $T < 20$ К не завершается даже в весьма сильных полях $H \simeq 23$ Тл [37]. Установлено также, что зависимость МС от температуры (как для переходов АФ-СФ, так и для АФ-Ф) немонотонна: имеется хорошо выраженный максимум при $T \simeq 20$ К [15,37,38]. Это не согласуется с нашими результатами, согласно которым величина МС непрерывно возрастает при понижении температуры в интервале 5–40 К (см. рис. 5). Поэтому, отнюдь не отрицая возможности влияния спин-переориентационных эффектов на МС исследованных образцов*, мы тем не менее считаем, что основной вклад в МС обусловлен эффектом уменьшения T_c сверхпроводящих включений в магнитном поле.

Таким образом, из вышеприведенного обсуждения следует, что температурные и магнитополевые зависимости сопротивления хорошо соответствуют предполагаемому двухфазному состоянию исследованных образцов (сверхпроводящие включения в диэлектрической матрице). Полученные зависимости сопротивления от приложенного напряжения U (см. рис. 4) вполне согласуются с такой трактовкой. Известно [20], что проводимость диэлектрических систем всегда повышается при увеличении приложенного электрического поля $\mathcal{E}$ вследствие повышения вероятности активированного туннелирования электронов. При не очень больших $\mathcal{E}(e\mathcal{E}L_c \ll kT)$ влияние поля можно описать следующим выражением [20]:

$$R(T, \mathcal{E}) = R_0(T) \exp\left(-\frac{e\mathcal{E}\gamma r_h}{kT}\right), \qquad (9)$$

где $R_0(T)$ — сопротивление при $\mathcal{E} \to 0$; r_h — средняя длина прыжка; γ — множитель порядка единицы. Из выражения (9) следует, что влияние электрического поля усиливается по мере увеличения $\mathcal{E}$ и уменьшения T. Такое поведение качественно соответствует экспериментальным зависимостям $R(U)$ исследованного образца только при $T > 20$ К (см. рис. 4). При $T < 20$ К, т.е. *при более низких температурах*, наблюдаются гораздо более слабые относительные изменения R при повышении U. Более того, зависимости $R(U)$ немонотонны: при повышении U происходит сначала повышение, а лишь затем понижение R. Все это противоречит ожидаемому влиянию $\mathcal{E}$ на сопротивление в режиме прыжковой проводимости и свидетельствует об изменении характера активированной проводимости при $T < 20$ К. Поведение зависимостей $R(U)$ при $T < 20$ К вполне, однако, соответствует влиянию сверхпроводящих включений, наличие которых может ослабить зависимость $R(U)$. При этом повышение R с увеличением U в области малых напряжений обусловлено, по-видимому, подавлением слабой джозефсоновской связи между сверхпроводящими включениями при достаточном возрастании тока [27,28,31]. Таким образом, обнаруженные особенности прыжковой проводимости исследованного образца $La_2CuO_{4+\delta}$ при низких температурах можно объяснить наличием в нем включений сверхпроводящей фазы.

Рассмотрим теперь более подробно возможные причины, приводящие к наличию в исследованном образце сверхпроводящих включений. Несомненно, это связано с характерным для монокристаллов $La_2CuO_{4+\delta}$ фазовым разделением на обедненную кислородом антиферромагнитную фазу ($\delta \simeq 0$) и обогащенную кислородом сверхпроводящую фазу ($\delta > 0$) [1,4,6–12]**. Этот процесс может происходить даже при довольно малых концентрациях избыточного кислорода ($\delta \simeq 0{,}005$ [6]). Механизм (или механизмы?) и конкретные причины фазового разделения в $La_2CuO_{4+\delta}$ в настоящее время нельзя, однако, считать достаточно хорошо установленными. Согласно работе [4], для магнитных полупроводников возможны два различных типа разделения фаз: электронное, происходящее при замороженных примесях и термодинамически равновесное только по носителям заряда и магнитной подсистеме, и примесное, равновесное и по положениям примесных атомов. В известных публикациях о свойствах $La_2CuO_{4+\delta}$ можно найти теоретические и экспериментальные доводы в пользу обоих этих механизмов. Из них отметим прежде всего перколяционную модель (см. [4,40,41] и ссылки в них), соответствующую электронному разделению фаз. Согласно этой модели, вносимые акцепторными примесями носители заряда (дырки) могут создавать внутри кристалла области ферромагнитной фазы, называемые магнитными поляронами, ферронами или «спиновыми кластерами» [4,41]. При увеличении концентрации дырок эти кластеры растут и начинают сливаться. По мере увеличения их размеров они переходят в металлическое состояние, так что образующийся на пороге перколяции бесконечный кластер является сверхпроводящим. Теоретические оценки [41] показывают, что порог перколяции достигается при $\delta \simeq 0{,}02$.

Ряд результатов исследований $La_2CuO_{4+\delta}$ [4,41,42] можно трактовать в рамках перколяционной модели. Какие-либо отличительные черты этой модели никак, однако, не проявляются в поведении проводимости и магнитной восприимчи-

* Возможно, с этим связано наблюдаемое явное изменение вида зависимостей $R(H)$ при T > 20 K (см. рис. 5).

** Указанное выше значение $\delta \approx 0{,}005$ для исследованного образца, определенное по величине температуры Нееля T_N с учетом *результатов работ [6,10], относится к антиферромагнитной фазе.*

вости исследованного нами образца. Проводящие свойства его свидетельствуют о наличии изолированных сверхпроводящих включений, т.е. о том, что система находится вдали от порога протекания. В этом случае достаточно малые изолированные «спиновые кластеры» должны, согласно [40,41], находиться в ферромагнитном, т.е. несверхпроводящем, состоянии. Поскольку нам не известен критический размер «спиновых кластеров», при которых они становятся сверхпроводящими, мы не имеем возможности судить о применимости перколяционной модели к нашим результатам.

Различия параметра δ для различных фаз в $La_2CuO_{4+\delta}$ являются, как отмечено в [4], весьма весомой причиной, чтобы считать разделение фаз в этом материале примесным (химическим). В ряде работ [7,8,10,11,43] показано, что механизм этого фазового расслоения соответствует спинодальному распаду. При таком распаде твердых растворов с неравновесно высокой концентрацией примесей происходит безактивационное усиление случайных неоднородностей концентрации. Результатом является расслоение первоначально однородной системы на чередующиеся области с одинаковой кристаллической структурой, но с различной концентрацией примесей. Размеры этих областей в $La_2CuO_{4+\delta}$, согласно разным источникам [4,7,8], находятся в пределах 30–300 нм. В целом создается впечатление, что фазовое расслоение монокристаллов $La_2CuO_{4+\delta}$ не сводится к действию одного конкретного механизма. По всей видимости, характер фазового разделения (примесный или электронный) может зависеть от различных обстоятельств (чистоты и качества монокристалла, величины параметра δ и пр.). Действительно, в работе [43] было показано, что при некоторых условиях характер перехода может зависеть от величины параметра δ.

Рассмотрим также другие известные в теории возможности появления сверхпроводящих включений в нормальной фазе [44,45]. В работе [44] предсказано, что для систем вблизи порога локализации характерно резкое усиление термодинамических и статистических флуктуаций сверхпроводящего параметра порядка. В этом случае сверхпроводимость появляется в виде изолированных зародышей — сверхпроводящих капель, а сам переход приобретает перколяционный характер. Этот эффект не связан с наличием примесей, способствующих появлению сверхпроводимости. В работе [45] развита теория расслоения фаз в высокотемпературных сверхпроводниках, учитывающая роль электронной подсистемы. Показано, что за счет притяжения носителей заряда из-за упругой деформации локализованных дырок могут образоваться сверхпроводящие капли в диэлектрической матрице. Полученные в настоящей работе результаты качественно вполне соответствуют основным положениям этой теории.

Заключение

Обнаруженные в настоящей работе при низких температурах ($T < 20$ К) особенности прыжковой проводимости монокристалла $La_2CuO_{4+\delta}$ с избытком кислорода соответствуют поведению неоднородной системы, состоящей из диэлектрика со сверхпроводящими включениями. Наличие таких включений можно связать с хорошо известным для $La_2CuO_{4+\delta}$ фазовым разделением на обедненную кислородом антиферромагнитную фазу ($\delta \simeq 0$) и обогащенную кислородом сверхпроводящую фазу ($\delta > 0$). Характер этого разделения может быть как примесным (спинодальный распад), так и электронным [4]. Полученные зависимости проводимости от температуры, магнитного поля, а также характер неомического поведения образца свидетельствуют о том, что сверхпроводящие включения в нем изолированы друг от друга и занимают малую долю общего объема. Вследствие этого трудно судить о том, в какой степени наблюдаемые проявления структурной неоднородности можно связать с результатом спинодального распада. С другой стороны, фазовое расслоение в высокотемпературных сверхпроводниках может быть обусловлено взаимодействием между носителями заряда. Все полученные результаты хорошо согласуются с основными положениями электронной теории фазового расслоения высокотемпературных сверхпроводников, развитой в [45]. Тем не менее полученные данные не позволяют сделать однозначный выбор между двумя возможными (примесным и электронным) механизмами фазового расслоения в исследованном монокристалле $La_2CuO_{4+\delta}$. Это не являлось, однако, главной задачей представленного исследования, основной результат которого связан с демонстрацией возможности выявления структурной неоднородности высокотемпературных сверхпроводников на основе известных эффектов конкуренции локализации электронов и сверхпроводимости в неоднородных системах [23–32].

Авторы благодарны В. Д. Филю и Г. А. Гогадзе за обсуждение статьи и ряд ценных замечаний.

1. *Physical Properties of High Temperature Superconductors I*, D. M. Ginsberg (ed.), World Scientific, Singapore (1989).
2. W. Brenig, *Phys. Rep.* **251**, 153 (1995).
3. В. М. Локтев, *ФНТ* **22**, 3 (1996).
4. Э. Л. Нагаев, *УФН* **165**, 529 (1995).
5. D. C. Johnston, J. P. Stokes, D. P. Goshorn, and J. T. Lewandowski, *Phys. Rev.* **B36**, 4007 (1987).
6. M. F. Hundley, R. S. Kwok, S.-W. Cheong, J. D. Thompson, and Z. Fisk, *Physica* **C172**, 455 (1991).
7. J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D. G. Hinks, L. Soderholm, B. Morosin, J.E. Schirber, E. L. Venturini, and D. S. Ginsley, *Phys. Rev.* **B38**, 11337 (1988).
8. J. Ryder, P. A. Midgley, R. J. Beynon, D. L. Yates, L. Afalfiz, and J. A. Wilson, *Physica* **C173**, 9 (1991).
9. J. H. Cho. F. C. Chou, and D. C. Johnston, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 222 (1993).
10. А. А. Захаров, А. А. Никонов, *Письма в ЖЭТФ* **60**, 340 (1994).
11. A. A. Zakharov, A. A. Nikonov, O.E. Parfionov, M. B. Zetlin, V. M. Glaskov, N. V. Revina, S. N. Barilo, D.E. Zhigunov, and L. A. Kurnevitch, *Physica* **C223**, 157 (1994).
12. D. C. Johnston, W. R. Bayless, F. Borsa, P. C. Canfield, S.-W. Cheong, J. H. Cho, F. C. Chou, Z. Fisk, J. D. Jorgensen, A. Lascialfari, L. L. Miller, P. G. Radaelli, J.E.Schirber, A. J. Schultz, D. R. Torgeson, D. Vakhin, J. L. Wagner, J. Zaretsky, and J. Ziolo, *Physica* **C235–240**, 257 (1994).
13. M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, C. Y. Chen, Y. M. Chiang, D. R. Gabbe, H. P. Jenssen, T. Junk, C. J. Peters, P. J. Picone, T. Thio, T. R. Thurston, and H. L. Tuller, *Phys. Rev.* **B37**, 111 (1988).
14. N. W. Preyer, R. J. Birgeneau, C. Y. Chen, D. R. Gabbe, H. P. Jenssen, M. A. Kastner, P. J. Picone, T. Thio, T. R. Thurston, and H. L. Tuller, *Phys. Rev.* **B39**, 11563 (1989).
15. А. А. Захаров, Е. П. Красноперов, Б. И. Савельев, А. А. Теплов, М. Б. Цетлин, А. А. Шиков, *СФХТ* **4**, 1906 (1991).
16. Л. П. Годенко, М. А. Иванов, В. С. Машкевич, *ЖЭТФ* **102**, 1872 (1992).
17. А. А. Захаров, М. Б. Цетлин, С. Н. Барило, П. В. Грицков, *СФХТ* **5**, 198 (1992).
18. С. Н. Барило, Д. И. Жигунов, Л. Е. Сошников, В. Д. Филь, А. С. Панфилов, А. Л. Гайдук, в кн.: *30-е Совещ. по физике низких температур.* Тез. докл., Дубна (1994), ч. 2, с. 66.
19. Е. В. Безуглый, Н. Г. Бурма, И. Г. Колобов, В. Д. Филь, И. М. Витебский, А. Н. Книгавко, Н. М. Лавриненко, С. Н. Барило, Д. И. Жигунов, Л. Е. Сошников, *ФНТ* **21**, 86 (1995).
20. Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, Мир, Москва (1982).
21. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
22. T. Jarlborg, *Helv. Phys. Acta* **61**, 421 (1988).
23. H. R. Zeller and I. Giaver, *Phys. Rev.* **181**, 789 (1969).
24. Ю. Г. Морозов, И. Г. Науменко, В. И. Петинов, *ФНТ* **2**, 987 (1976).
25. C. J. Adkins, J. M. D. Thomas, and M. W. Young, *J. Phys.* **C13**, 3427 (1980).
26. Б. И. Белевцев, А. В. Фомин, *ФНТ* **12**, 103 (1986).
27. B. I. Belevtsev, Yu. F. Komnik, and A. V. Fomin, *J. Low Temp. Phys.* **69**, 401 (1987).
28. Б. И. Белевцев, *УФН* **160**, 65 (1990).
29. J.-J. Kim, J. Kim, and H. L. Lee, *Phys. Rev.* **B46**, 11709 (1992).
30. G. Eytan, R. Rosenbaum, D. S. McLachlan, and A. Albers, *Phys. Rev.* **B48**, 6342 (1993).
31. В. М. Свистунов, Ю. Ф. Ревенко, Д. П. Моисеев, В. М. Постников, А. П. Гаевскис, *ФНТ* **11**, 1133 (1985).
32. A. Gerber, T. Grenet, M. Cyrot, and J. Beille, *Phys. Rev.* **B43**, 12935 (1991).
33. К. Б. Ефетов, *ЖЭТФ* **78**, 2017 (1980).
34. P. G. De Gennes, *Superconductivity of Metals and Alloys*, W. A. Benjamin Inc., New York — Amsterdam (1966).
35. T. Thio, T. R. Thurston, N. W. Preyer, P. J. Picone, M. A. Kastner, H. P. Jenssen, D. R. Gable, C. Y. Chen, R. J. Birgeneau, and A. Aharony, *Phys. Rev.* **B38**, 905 (1988).
36. S.-W. Cheong, J. D. Thompson, and Z. Fisk, *Phys. Rev.* **B39**, 4395 (1989).
37. T. Thio, C. Y. Chen, B. S. Freer, D. R. Gable, H. P. Jenssen, M.A. Kastner, P. J. Picone, and N. W. Preyer, *Phys. Rev.* **B41**, 231 (1990).
38. А. А. Захаров, А. А. Теплов, Е. П. Красноперов, М. Б. Цетлин, А. К. Цыганков, С. Н. Барило, П. В. Грицков, *Письма в ЖЭТФ* **54**, 32 (1991).
39. К. Л. Дудко, Н. В. Гапон, В. Н. Савицкий, В. В. Соловьев, *ФНТ* **21**, 270 (1995).
40. V. Hizhnyakov and E. Sigmund, *Physica* **C156**, 655 (1988).
41. E. Sigmund, V. Hizhnyakov, and G. Seibold, *Physica* **C235–240**, 253 (1994).
42. M. Baran, H. Szymczak, and R. Szymczak, *Europhys. Lett.* **32** 79 (1995).
43. J.-S. Zhou, H. Chen, and J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **B50**, 4168 (1994).
44. Л. И. Булаевский, С. В. Панюков, М. В. Садовский, *ЖЭТФ* **92**, 672 (1987).
45. А. А. Горбацевич, Ю. В. Копаев, И. В. Токатлы, *ЖЭТФ* **101**, 971 (1992).

Superconductivity effects in hopping conductivity of single-crystal La_2CuO_4 with excess oxygen

B. I. Belevtsev, N. V. Dalakova, and A. S. Panfilov

The hopping conductivity of single-crystal $La_2CuO_{4+\delta}$ with excess oxygen is studied. It is found that the transition from the variable-range hopping conductivity (with the temperature dependence of resistance $R \propto \exp(T_0/T)^{1/4}$ to a simple activation one ($R \propto \exp(\Delta/kT)$) occurs as the temperature is lowered below 20 K. The transition is followed by essential changes of magnetoresistance and voltage-current characteristics behavior. It is shown that such behavior of the hopping conductivity below 20 K may be attributed to the superconducting inclusions occurred in the insulating sample because of the phase separation. The observed peculiarities of the conducting properties agree well with the known effects of competition between electron localization and superconductivity in inhomogeneous systems.