

Краткие сообщения

Индукцированная высоким давлением релаксация электрического сопротивления в слабодопированных монокристаллах $\text{RbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Г.Я. Хаджай, Р.В. Вовк

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61022, Украина
E-mail: gkhadjai@univer.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 24 октября 2018 г., после переработки 9 ноября 2018 г., опубликована онлайн 25 февраля 2019 г.

Исследована релаксация высокотемпературного сопротивления, $\rho(300 \text{ K}, t)$, монокристалла $\text{RbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ после резкого изменения гидростатического давления. Сопоставление полученного закона релаксации электросопротивления с релаксацией критической температуры сверхпроводящего перехода T_c для тех же условий эксперимента свидетельствует об анизотропии эволюции вакансионных кластеров: в плоскостях Cu-O преобладает коалесценция кластеров, однако в объеме образца происходит как зарождение новых кластеров, так и коалесценция существующих.

Ключевые слова: ВТСП, электрическое сопротивление, релаксация, коалесценция.

Как известно, присутствие лабильного кислорода [1,2] в высокотемпературных купратах (ВТСП соединениях) $\text{RbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($\text{R} = \text{Y}$ или другой редкоземельный элемент) приводит к возникновению неравновесного состояния, которое может проявляться в процессе приложения высокого давления [3,4], скачкообразного изменения температуры [5,6] и длительного хранения [7–9] и, в свою очередь, способствовать процессам фазового расслоения [10,11], восходящей диффузии [12,13] и возникновению разного рода сверхструктур [14–16]. Все эти процессы оказывают существенное влияние на физические свойства ВТСП в нормальном и сверхпроводящем состоянии и наиболее ярко проявляются в случае образцов нестехиометрического по кислороду состава [17,18].

Модификация структурных и электрофизических характеристик сверхпроводящих материалов путем применения различных внешних воздействий [19–21] является важным экспериментальным инструментом современной физики твердого тела. В частности, изучение влияния внешнего гидростатического давления [18,22] на структурное состояние и процессы переноса в монокристаллах системы $\text{RbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, может служить источником важ-

ной информации, необходимой для понимания микроскопического механизма «высокотемпературной» сверхпроводимости, который до настоящего времени остается невыясненным [23], несмотря на более чем 30-летнюю историю интенсивных исследований. С учетом этого факта особое значение приобрели экспериментальные методы, позволяющие выявить параметры сверхпроводников, которые наиболее существенно влияют на их физические характеристики в нормальном и сверхпроводящем состоянии. Одним из важнейших методов в этом аспекте является использование высокого давления [24–26], поскольку это не только позволяет прояснить роль и влияние структурных особенностей системы на формирование сверхпроводящего состояния, но и дает возможность моделирования проводящих характеристик и критических параметров сверхпроводника.

Характерной особенностью соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ является относительная простота полной или частичной замены Y его изоэлектронными аналогами, что дает возможность варьирования проводящих характеристик и, тем самым, проверки адекватности тех или иных теоретических моделей. Особый интерес представляет замена иттрия на гольмий, имеющий достаточно большой

магнитный момент ($10,61 \mu_B$ в $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$), что позволяет прогнозировать качественно иное поведение системы, обусловленное парамагнетизмом $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ в нормальном состоянии [2]. Особый интерес представляет изучение образцов нестехиометричного по кислороду состава, в которых редкоземельный ион может служить в качестве датчика, чувствительного к локальной симметрии его окружения и распределения плотности заряда, поскольку их изменение влияет на кристаллическое поле, формирующее электронную структуру такого иона [6]. В настоящей работе приведены и обсуждены результаты экспериментального исследования релаксации электрического сопротивления при 300 К, $\rho(300, t)$ в ab -плоскости монокристаллов $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \approx 0,3$) после приложения–снятия внешнего гидростатического давления ≈ 5 кбар.

Кристаллы выращивали по технологии «раствор–расплав» в золотом тигле по методике, описанной в работе [18]. Изучавшиеся образцы имели форму параллелепипеда с размерами $1,9 \times 1,9 \times 0,5$ мм. Наибольшая площадь образцов соответствовала кристаллографической плоскости ab . Первоначально образцы подвергали термообработке в потоке кислорода при температуре $T = 400$ °С в течение пяти суток для их полного насыщения кислородом, т.е. уменьшали параметр x до значения $\approx 0-0,1$.

Электрическое сопротивление, $\rho(300, t)$, измеряли стандартным четырехзондовым методом при постоянном токе. Для того чтобы уменьшить содержание кислорода в исследуемых образцах, проводили их дополнительный отжиг в течение суток в атмосфере воздуха при температуре 500 °С. Критическая температура T_c сверхпроводящего перехода для образца с дефицитом кислорода понизилась до значения ≈ 64 К у $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Согласно литературным данным, такая температура перехода соответствует величине параметра $x \approx 0,3$ [2,27]. Образцы именно такого стехиометрического состава были предметом наших исследований в условиях действия внешнего гидростатического давления на электрическую проводимость изучаемого кристалла [28].

Давление создавали с помощью мультипликатора по методике, описанной в работе [18]. Величину прикладываемого давления P измеряли с помощью манганинового манометра и варьировали в интервале 0–5 кбар. Измерение $\rho(300, t)$ проводили в изотермических условиях при температуре 300 К как функцию времени t при действии давления ≈ 5 кбар, а также после его снятия.

Ранее [29] было исследовано влияние высокого гидростатического давления на электрическое сопротивление в ab -плоскости недодопированных монокристаллов $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Приведены, в частности, временные зависимости изобарической релаксации критической температуры

сверхпроводящего перехода, $T_c(t)$, полученные при поэтапном отжиге при комнатной температуре после применения давления 4,8 кбар. $T_c(t)$ описывается выражением, предложенным Jorgensen *et al.* [30]:

$$T_c(t) = T_c(\infty) + [T_c(0) - T_c(\infty)] \exp[-(t/\tau)^{1/2}], \quad (1)$$

где $T_c(\infty)$ и $T_c(0)$ — равновесное и начальное значения критической температуры, соответственно, τ является характерным временем процесса релаксации [29]: при приложении давления $\tau_{\downarrow} \approx 11$ ч, при снятии давления $\tau_{\uparrow} \approx 7$ ч, $\tau_{\downarrow}/\tau_{\uparrow} \approx 1,57$.

Таким образом, отжиг при комнатной температуре после резкого изменения давления приводит к релаксации T_c , причем эта релаксация определяется перераспределением лабильного кислорода в пределах плоскостей Cu-O и описывается экспонентой $\exp(-(t/\tau)^{1/2})$ [32].

Релаксационные процессы $\sim \exp[-(t/\tau)^n]$ характеризуют выделения новой фазы и обычно описываются уравнением Колмогорова–Джонсона–Мела–Аврами (КДМА) [32,33]:

$$P = 1 - \exp(-kt^n), \quad (2)$$

где P — объемная доля образованной фазы, t — время изотермической выдержки, k, n — постоянные параметры уравнения. По величине показателя n можно определить характер процесса, контролирующего кинетику распада.

В частности, значение параметра $n < 1$ свидетельствует о том, что в материале доминируют главным образом процессы роста кластеров другой фазы, новые кластеры уже не образуются, реакция лимитируется диффузией, и чем больше отклонения n от единицы, тем значительнее влияние диффузионных процессов [34–38].

Таким образом, релаксация критической температуры сверхпроводящего перехода T_c после резких изменений давления вызвана контролируемым диффузионными процессами перераспределением лабильного кислорода в пределах плоскостей Cu-O причем характерное время под нагрузкой больше характерного времени при полной разгрузке. Отметим, что в [39] для кинетики ухода растворенного вещества из пересыщенной матрицы и роста случайно распределенных в ней зародышей при малых временах приводится, в частности, соотношение $c \sim \exp(t^{1/2}) \sim t^{1/2}$, которое связывают с выделением новой фазы в виде пленки или плоскости.

В этой связи представляет интерес выяснить, как релаксируют в таких условиях другие характеристики монокристалла $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

Мы исследовали временные зависимости релаксации сопротивления при постоянных температуре и давлении, $\rho(300 \text{ К}, t)$, полученные точно также в процессе отжига при комнатной температуре после применения давления ≈ 5 кбар. (см. рис. 1).

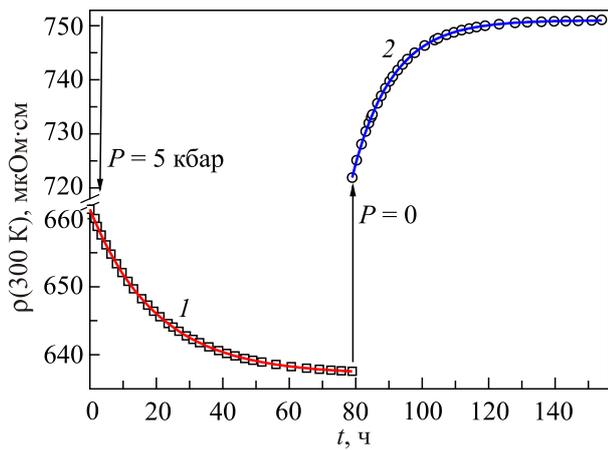


Рис. 1. Релаксационные кривые электросопротивления монокристалла $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при температуре 300 К под нагрузкой (1), при полной разгрузке (2). Точки — эксперимент, линии — аппроксимации согласно уравнению (3).

Обнаружено, что после достаточно быстрого приложения давления сопротивление уменьшается на 89,62 мкОм·см и далее релаксирует по закону

$$r(t) = r(\infty) + [r(0) - r(\infty)] \exp(-t/t_0), \quad (3)$$

где $\rho(0) > \rho(\infty)$ и время релаксации после приложения давления $t_{0\downarrow} \approx 20$ ч.

Скачок сопротивления непосредственно после приложения давления обусловлен так называемым «истинным» эффектом давления, вызванным непосредственным сжатием образца, т.е. с уменьшением объема элементарной ячейки [29,31]. Дальнейшая релаксация сопротивления обусловлена уже перераспределением кислорода.

После быстрого снятия давления сопротивление скачкообразно увеличивается на 84,34 мкОм·см («истинный» эффект разгрузки) и далее релаксирует по закону (3), где теперь $\rho(0) < \rho(\infty)$ и время релаксации после снятия давления, $t_{0\uparrow} \approx 12$ ч, $t_{0\downarrow}/t_{0\uparrow} \approx 1,67$.

Как следует из [31,32], релаксация $\sim \exp[-(t)^n]$, где $n \geq 1$, свидетельствует о том, что скорость реакции пропорциональна массе непрореагировавшего вещества. При высоких скоростях зарождения и больших временах [35,37,38] значение параметра $n \geq 1$ указывает на то, что в объеме образца кроме роста существующих кластеров идут и процессы зарождения новых кластеров, вероятно, на дефектах структуры.

В [40] мы связали релаксационную кинетику сопротивления в ВТСП купратах с коалесценцией кислородных вакансий, т.е. в плоскостях Cu-O протекают процессы роста «больших» вакансионных кластеров за счет «малых», новые кластеры уже не образуются, и реакция лимитируется диффузией кислорода.

В случае $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ также можно предположить, что релаксация высокотемпературного сопротивления

$\rho(300 \text{ K}, t)$ связана с коалесценцией кислородных вакансий, однако теперь мы наблюдаем коалесценцию вакансионных кластеров в объеме образца, связанную с процессами зарождения новых кластеров и ростом существующих кластеров.

Таким образом, коалесценция вакансионных кластеров является анизотропной: в плоскостях Cu-O преобладает рост вакансионных кластеров, что приводит к релаксации $T_c \sim \exp(t^{1/2})$; однако в объеме образца происходит как зарождение новых кластеров, так и рост существующих, что приводит к релаксации $\rho(300 \text{ K}, t) \sim \exp(t)$.

1. H. Lutgemeier, S. Schmenn, P. Meuffels, O. Storz, R. Schollhorn, Ch. Niedermayer, I. Heinmaa, Yu. Baikov, *Physica C* **267**, 191 (1996).
2. Р.В. Вовк, А.Л. Соловьев, *ФНТ* **44**, 111 (2018) [*Low Temp. Phys.* **44**, 81 (2018)].
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. A.L. Solovjov, L.V. Omelchenko, R.V. Vovk, O.V. Dobrovolskiy, Z.F. Nazzyrov, S.N. Kamchatnaya, and D.M. Sergeyev, *Physica B* **493**, 58 (2016).
5. R.V. Vovk, N.R. Vovk, and O.V. Dobrovolskiy. *J. Low Temp. Phys.* **175**, 614 (2014).
6. R.V. Vovk, Y.I. Boiko, V.V. Bogdanov, S.N. Kamchatnaya, I. L. Goulatis, and A. Chroneos, *Physica C* **536**, 26 (2017).
7. B. Martinez, F. Sandiumenge, S. Pinol, N. Vilalta, J. Fontcuberta, and X. Obradors, *App. Phys. Lett.* **66**, 772 (1995).
8. R.V. Vovk, N.R. Vovk, G.Ya. Khadzhai, O.V. Dobrovolskiy, and Z.F. Nazzyrov, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **25**, 5226 (2014).
9. D.A. Lotnyk, R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, J. Kováč, M. Kaňuchová, M. Šefčíková, V. Antal, P. Diko, A. Feher, and A. Chroneos, *J. Low Temp. Phys.* **161**, 387 (2010).
10. R. Menegotto Costa, F.T. Dias, P. Pureu, and X. Obradors, *Physica C* **495**, 202 (2013).
11. G.Y. Khadzhai, R.V. Vovk, N.R. Vovk, S.N. Kamchatnaya, and O.V. Dobrovolskiy, *Physica C* **545**, 14 (2018).
12. H.A. Borges and M.A. Continentino, *Solid State Commun.* **80**, 197 (1991).
13. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, I.L. Goulatis, and A.I. Chroneos, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **22**, 20 (2011).
14. M. Sarikaya, R. Kikuchi, and I.A. Aksay, *Physica C* **152**, 161 (1988).
15. А.В. Бондаренко, А.А. Продан, М.А. Оболенский, Р.В. Вовк, Т.Р. Ароури, *ФНТ* **27**, 463 (2001) [*Low Temp. Phys.* **27**, 339 (2001)].
16. R.V. Vovk, Z.F. Nazzyrov, M.A. Obolenskii, I.L. Goulatis, A. Chroneos, and V.M. Pinto Simoes, *J. Alloys Compd.* **509**, 4553 (2011).

17. K. Widder, A. Zibold, M. Merz, H.P. Geserich, A. Erb, and G. Müller-Vogt, *Physica C* **232**, 82 (1994).
18. R.V. Vovk, N.R. Vovk, G.Ya. Khadzhai, I.L. Goulatis, and A. Chroneos, *Physica B* **422**, 33 (2013)
19. O.V. Dobrovolskiy, M. Huth, V.A. Shklovskij, and R.V. Vovk, *Sci. Rep.* **7**, 13740 (2017).
20. O.V. Dobrovolskiy, R. Sachser, M. Huth, V.A. Shklovskij, R.V. Vovk, V.M. Bevez, and M. Tsindlekht, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 152601 (2018).
21. A.L. Solovyov, L.V. Omelchenko, V.B. Stepanov, R.V. Vovk, H.-U. Habermeier, P. Przyslupski, and K. Rogacki, *Phys Rev. B* **94**, 224505 (2016).
22. L. Mendonça Ferreira, P. Pureur, H.A. Borges, and P. Lejay, *Phys. Rev. B* **69**, 212505 (2004).
23. J.J. Ashkenazi, *Supercond. Nov. Magn.* **24**, 1281 (2011).
24. R. Griessen, *Phys. Rev. B* **36**, 5284 (1987).
25. R.V. Vovk, N.R. Vovk, G.Ya. Khadzhai, O.V. Dobrovolskiy, and Z.F. Nazzyrov, *Current Appl. Phys.* **14**, 1779 (2014).
26. R.V. Vovk, N.R. Vovk, G.Ya. Khadzhai, and O.V. Dobrovolskiy, *Solid State Commun.* **204**, 64 (2015).
27. P. Schlegel, W. Hardy, and B. Yang, *Physica C* **176**, 261 (1991).
28. A.L. Solovjov, M.A. Tkachenko, R.V. Vovk, and A. Chroneos, *Physica C* **501**, 24 (2014).
29. R.V. Vovk, Z.F. Nazzyrov, M.A. Obolenskii, I.L. Goulatis, A. Chroneos, and V.M. Pinto Simoes, *Philos. Mag.* **91**, 2291 (2011).
30. J.D. Jorgensen, S. Pei, P. Lightfoot, H. Shi, A.P. Paulikas, and B.W. Veal, *Physica C* **167**, 571 (1990).
31. М.А. Оболенский, Д.Д. Балла, А.В. Бондаренко, Р.В. Вовк, А.А. Продан, Т.Ф. Иванова, *ФНТ* **25**, 1259 (1999) [*Low Temp. Phys.* **25**, 1259 (1999)].
32. А.Н. Колмогоров, *К статической теории кристаллизации металлов*, *Известия АН СССР* (1937), т. 3, № 1, с. 355.
33. W.A. Johnson and R.F. Mehl, *Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth*, *Trans. AIME* **135**, 416 (1939).
34. Дж. Кристиан, *Теория превращений в металлах и сплавах. Термодинамика и общая кинетическая теория*, Мир, Москва (1978), ч. 1.
35. Н.В. Мелехин, В.Н. Чувильдеев, *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*, № 5, 55 (2011).
36. R.A. Nazipov, N.A. Zuzin, and A.V. Mitin, *arXiv:1010.5010v1 [cond-mat.mtrl-sci]* 24 Oct 2010.
37. J.W. Cahn, *Acta Metallurg.* **4**, 449 (1956).
38. В.Н. Чувильдеев, *Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения*. Физматлит, Москва (2004).
39. П. Шьюмон, *Диффузия в твердых телах*, изд.-во Металлургия, Москва (1966).
40. Ю.И. Бойко, В.В. Богданов, Р.В. Вовк, Г.Я. Хаджай, С.В. Савич, *ФНТ* **44**, 53 (2018) [*Low Temp. Phys.* **44**, 41 (2018)].

Индуквана високим тиском релаксація електричного опору слабкодопованих монокристалів HoBa₂Cu₃O_{7-x}

Г.Я. Хаджай, Р.В. Вовк

Досліджено релаксацію високотемпературного опору, $\rho(300\text{ K}, t)$, монокристалу HoBa₂Cu₃O_{7-x} після різкої зміни гідростатичного тиску. Зіставлення отриманого закону релаксації електроопору та релаксації критичної температури надпровідного переходу T_c для тих же умов експерименту свідчить про анізотропію коалесценції вакансійних кластерів: в площинах Cu–O переважає коалесценція вакансійних кластерів, проте в об'ємі зразка відбувається як зародження нових кластерів, так і коалесценція існуючих.

Ключові слова: ВТНП, електричний опір, релаксація, коалесценція.

High-pressure-induced relaxation of electrical resistance of low-doped HoBa₂Cu₃O_{7-x} single crystals

G.Ya. Khadzhai and R.V. Vovk

The relaxation of high-temperature resistance, $\rho(300\text{ K}, t)$, of HoBa₂Cu₃O_{7-x} single crystals after a sharp change in hydrostatic pressure was studied. A comparison of electrical resistance relaxation with T_c relaxation (T_c is critical temperature superconducting transition) indicates the anisotropy of relaxation of vacancy clusters: the coalescence of clusters prevails in the Cu–O planes, however, in the sample volume, both the nucleation of new clusters and the coalescence of existing ones occur.

Keywords: HTSC, electrical resistance, relaxation, coalescence.