

УДК 538.945+537.312.62

## ВПЛИВ ПЕРЕРОЗПОДІЛУ ЛАБІЛЬНОГО КИСНЮ НА ТЕМПЕРАТУРНУ ЗАЛЕЖНІСТЬ ПСЕВДОЩІЛИНИ В МОНОКРИСТАЛАХ $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ З ДЕФІЦИТОМ КИСНЮ

**А.А. Завгородній, Р.В. Вовк, М.А. Оболенський, О.В. Самойлов**

*Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна*

*Україна 61077 м. Харків-77, пл. Свободи 4*

*e-mail: [Ruslan.V.Vovk@univer.kharkov.ua](mailto:Ruslan.V.Vovk@univer.kharkov.ua)*

*Надійшла до редакції 12 травня 2010 р.*

У роботі досліджено вплив відпалювання при кімнатних температурах на надлишкову провідність монокристала  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  з відхиленням від стехіометрії по кисню. Виявлено, що у процесі відпалювання протягом до п'яти діб відбувається істотне розширення інтервалу лінійної залежності  $\rho_{ab}(T)$  і звуження температурної ділянки реалізації псевдощільного режиму. При цьому надлишкова провідність підкоряється експоненціальній температурній залежності у широкому інтервалі температур, а температурна залежність псевдощільності - задовільно описується в рамках теорії кросовера БКШ-БЕК.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** відпалювання, лабільний кисень, перерозподіл, монокристали  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , псевдощільний стан.

### ВЛИЯНИЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛАБИЛЬНОГО КИСЛОРОДА НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ПСЕВДОЩЕЛИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ С ДЕФИЦИТОМ КИСЛОРОДА

**А.А. Завгородній, Р.В. Вовк, М.А. Оболенський, А.В. Самойлов**

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина*

*Украина 61077 г. Харьков-77, пл. Свободы 4*

В работе исследовано влияние отжига при комнатных температурах на избыточную проводимость монокристалла  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с отклонением от стехиометрии по кислороду. Обнаружено, что в процессе отжига в течение до пяти суток происходит существенное расширение интервала линейной зависимости  $\rho_{ab}(T)$  и сужение температурного участка реализации псевдощелевого режима. При этом избыточная проводимость подчиняется экспоненциальной температурной зависимости в широком интервале температур, а температурная зависимость псевдощели - удовлетворительно описывается в рамках теории кросовера БКШ-БЭК.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** отжиг, лабильный кислород, перераспределение, монокристаллы  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , псевдощелевое состояние.

### EFFECT OF LABILE OXYGEN REDISTRIBUTION ON TEMPERATURE DEPENDENCE OF PSEUDOGAP IN OXYGEN DEFICIENT $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ SINGLE CRYSTALS

**A.A. Zavgorodniy, R.V. Vovk, M.A. Obolenskiy, A.V. Samoylov**

*V.N. Karazin Kharkov National University, 4, Svoboda sq.,*

*61077, Kharkiv, Ukraine*

Effect of annealing at room temperatures on excess conductivity of  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystal with deviation from oxygen stoichiometry. It is shown that in the process of five days annealing there is substantial expansion of linear interval of dependence  $\rho_{ab}(T)$  and narrowing of temperature area of the pseudogap regime. The excess conductivity submits exponential temperature dependence in the wide temperature interval. The temperature dependence of pseudogap satisfactorily described by BCSH-BEK theoretical model

**KEY WORDS:** annealing, labile oxygen, redistribution,  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals, pseudogap state.

Не дивлячись на те, що з моменту відкриття високотемпературної провідності (ВТНП) [1] пройшло вже більше двох десятиліть, мікроскопічна природа цього унікального явища все ще залишається остаточно не з'ясованою. Згідно з сучасними уявленнями ключем до розуміння природи ВТСП можуть слугувати фізичні явища, що спостерігаються в цих сполуках при температурах поблизу і вище критичної ( $T_c$ ). До останніх, зокрема, можна віднести низькотемпературні фазові переходи до флуктуаційного (ФП) [2] і псевдощільного (ПЩ) [3-5] режимів. При вимірюваннях електроопору перехід до ПЩ-режиму проявляється у більш швидкому ніж лінійне падінні величини електроопору в базисній площині  $\rho_{ab}(T)$  (появі так званої надлишкової провідності), при зниженні температури нижче за деяке характерне значення  $T^*$  [4,5]. Одним з найбільш відомих представників ВТНП є сполуки так званої системи 1-2-3  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Re}=\text{Y}$  або інший рідкоземельний іон), відмінною особливістю яких є можливість реалізації в них нерівноважного стану при певному ступені нестачі кисню [5], який може бути індукований посередництвом зовнішніх дій, наприклад температури [5] або високого тиску [6]. Цей стан супроводжується процесами перерозподілу лабільного кисню і структурної релаксації, що, у свою чергу, чинить значний вплив на параметри електротранспорту системи [5,6] і, зокрема, на температурні залежності електроопору. Наскільки нам відомо, до теперішнього часу в літературі практично не публікувалися результати експериментальних досліджень впливу перерозподілу лабільного кисню у нерівноважному стані (при фіксованій

концентрації кисню в зразку) на ПЩ-аномалію в системі 1-2-3. Враховуючи вищесказане, метою даної роботи було проведення досліджень впливу відпалювання при кімнатних температурах на надлишкову провідність монокристалу  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  з пониженим вмістом кисню.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ

Монокристали  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  вирощували розчин-розплавним методом в золотому тиглі за технологією аналогічною технології синтезу монокристалів  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [5,6]. Електричні контакти створювали по стандартній 4-х контактній схемі шляхом нанесення срібної пасти на поверхню кристала з подальшим під'єднанням срібних провідників діаметром 0,05 мм і тригодинним відпалюванням при температурі 200 °С у атмосфері кисню. Така процедура дозволяла отримувати перехідний опір контактів менше одного Ома і проводити резистивні вимірювання при транспортних струмах до 10 мА в  $ab$ -площині. Вимірювання проводили в режимі дрейфу температури при двох протилежних напрямках транспортного струму для виключення впливу паразитного сигналу. Температуру вимірювали платиновим терморезистором, напругу на зразку і зразковому опорі - нановольтметрами В2-38. Дані з вольтметрів через інтерфейс автоматично передавалися на комп'ютер.

Для зменшення вмісту кисню кристал відпалювали протягом доби при температурі 650 °С в атмосфері повітря. Після відпалювання кристал охолоджували до кімнатної температури протягом 2-3 хв., монтували у вимірювальному осередку і охолоджували до температури рідкого азоту протягом 10-15 хв., з подальшим охолодженням у парах рідкого гелію до температур 40-50 К. Всі вимірювання проводили на відігріві зразка. Для дослідження впливу відпалювання при кімнатній температурі зразок, після першого вимірювання  $\rho(T)$ , витримували протягом декількох годин при кімнатній температурі і проводили повторні вимірювання. Таку процедуру повторювали кілька разів. Остання серія вимірювань була проведена після додаткового витримання зразка при кімнатній температурі протягом 5 діб.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

На вставці (а) до рис.1 представлені температурні залежності електроопору в базисній площині  $\rho_{ab}(T)$ , виміряні безпосередньо після зниження вмісту кисню (крива 1), а також після поетапного відпалювання експериментального зразка при кімнатних температурах без зміни вмісту кисню в об'ємі кристала (криві 2,3).

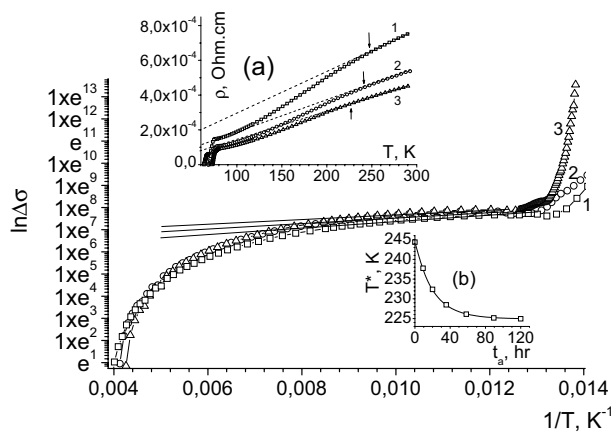


Рис. 1. Температурні залежності надлишкової провідності монокристалу  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  у координатах  $\ln \Delta \sigma - 1/T$ . Крива 1 отримана безпосередньо після зниження вмісту кисню, а криві 2 і 3 - після поетапного відпалювання експериментального зразка при кімнатних температурах протягом 20 годин і 5 діб, відповідно, без зміни вмісту кисню в об'ємі кристала. На вставці (а) показані температурні залежності електроопору  $\rho_{ab}(T)$ . Стрілками показані температури переходу в псевдоцілінний режим  $T^*$ . На вставці (б) показані часові залежності релаксації температури  $T^*$ , виміряні в процесі поетапного відпалювання монокристалу при кімнатній температурі. Суцільними лініями показані результати розрахунків за формулою (6).

$$\Delta \sigma = \sigma - \sigma_0, \quad (1)$$

де  $\sigma_0 = \rho_0^{-1} = (A + BT)^{-1}$  - провідність, що визначається екстраполяцією лінійної ділянки в нульове значення температури, а  $\sigma = \rho^{-1}$  - експериментальне значення провідності у нормальному стані. Одержані експериментальні залежності  $\Delta \sigma(T)$  представлені на рис.1 в координатах  $\ln \Delta \sigma - 1/T$ . Видно, що в достатньо

Частина кривих на малюнку не приведена, щоб не ускладнювати загальну картину. Видно, що по мірі збільшення часу відпалювання критична температура ( $T_c$ ) зразка зростає, електроопір зменшується, а також відбувається істотне розширення лінійної ділянки залежності  $\rho_{ab}(T)$  в області високих температур. Останнє відображається в зниженні величини температури  $T^*$ , при якій починається систематичне відхилення експериментальних точок вниз від лінійної залежності  $\rho_{ab}(T)$ . Як наголошувалося вище, згідно з сучасними уявленнями  $T^*$  відповідає температурі відкриття псевдоціліни [4,5].

Більш швидке, ніж лінійне, зменшення величини  $\rho_{ab}(T)$ , яке спостерігається в області температур  $T < T^*$ , свідчить про появу в кристалі, так званої, надлишкової провідності ( $\Delta \sigma$ ). Температурна залежність надлишкової провідності звичайно визначається з рівності:

широкому температурному інтервалі ці залежності мають вид прямих, що відповідає їх описанню експоненціальною залежністю виду:

$$\Delta\sigma \sim \exp(\Delta^*_{ab}/T), \quad (2)$$

де  $\Delta^*_{ab}$  – величина, що визначає деякий термоактиваційний процес через енергетичну щілину – «псевдощілину».

Експоненціальна залежність  $\Delta\sigma(T)$  вже спостерігалася раніше на плівкових зразках YBaCuO [4]. Як було показано в [4], апроксимація експериментальних даних може бути істотно розширена за допомогою введення співмножника  $(1-T/T^*)$ . У цьому випадку надлишкова провідність виявляється пропорційною густині надпровідних носіїв  $n_s \sim (1-T/T^*)$  і обернено пропорційною числу пар  $\sim \exp(-\Delta^*/kT)$ , зруйнованих тепловим рухом:

$$\Delta\sigma \sim (1-T/T^*) \exp(\Delta^*_{ab}/T). \quad (3)$$

При цьому  $T^*$  розглядається як середньопольова температура надпровідного переходу, а температурний інтервал  $T_c < T < T^*$ , в якому існує псевдоцилінний стан, визначається жорсткістю фази параметра порядку, що, в свою чергу, залежить від дефіциту кисню або концентрації допуючого елемента. Таким чином, використовуючи методику, запропоновану в [4], по експериментальній кривій  $\ln\Delta\sigma$  можна побудувати температурну залежність  $\Delta^*_{ab}(T)$  аж до  $T^*$ .

Температурні залежності псевдощілини були також отримані у теоретичній роботі [7] в рамках теорії кросовера БКШ-БЕК для випадків слабкого (4) і сильного (5) спаровування:

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \Delta(0) \sqrt{2\pi\Delta(0)T} \exp\left[-\frac{\Delta(0)}{T}\right], \quad (4)$$

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sqrt{-x_0} \left(\frac{\Delta(0)}{T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{\sqrt{\mu^2 + \Delta^2(0)}}{T}\right], \quad (5)$$

де  $x_0 = \mu/\Delta(0)$  ( $\mu$  – хімпотенціал системи носіїв;  $\Delta(0)$  – величина енергетичної щілини при  $T=0$ ).

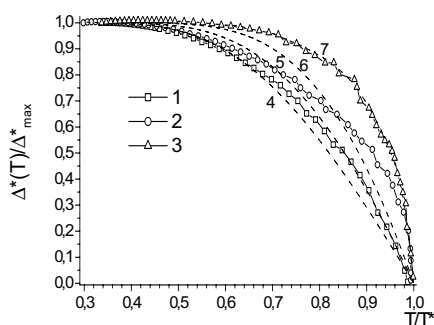


Рис.2. Температурні залежності псевдощілини монокристалу  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  у зведених координатах  $\Delta^*(T)/\Delta^*_{\text{max}} - T/T^*$  ( $\Delta^*_{\text{max}}$  – значення  $\Delta^*$  на плато оддалік  $T^*$ ). Нумерація кривих відповідає нумерації на рис. 1. Пунктирними лініями показані залежності  $\Delta^*(T)/\Delta(0)$  від  $T/T^*$ , розраховані згідно [7] для значень параметра кросовера  $\mu/\Delta(0)=10$  (межа БКШ), -2, -5, -10 (межа БЕК) – показані на рис.2 пунктирними лініями (4-7), відповідно

Таким чином, враховуючи деяку умовність визначення величини відкриття псевдощілини  $T^*$  по відхиленню залежності  $\rho(T)$  від лінійної поведінки, узгодження експерименту з теорією в нашому випадку можна вважати задовільним.

На вставці (b) до рис. 1 представлені результати вимірювань часових залежностей ізобаричної релаксації величини  $T^*(t)$ , отримані у процесі поетапного відпалювання при кімнатній температурі. Суцільними лініями показані результати апроксимації експериментальних кривих, згідно з методикою [9]:

$$T^*(t) = T^*(\infty) + [T^*(0) - T^*(\infty)] \exp[-(t/\tau)^{1/2}], \quad (6)$$

де  $T^*(\infty)$  і  $T^*(0)$  – рівноважне і початкове значення температури відкриття псевдощілини, відповідно;  $\tau$  – характерний термін релаксаційного процесу. Розрахунки, проведені згідно з (6), показали, що досягнення рівноважного значення  $T^*(\infty)$  у процесі поетапного відпалювання відбувається протягом 9,5 годин. Використовуючи значення  $\tau$ , отримані згідно (6) з наших експериментальних даних, ми можемо визначити енергію активації релаксаційного процесу [8] в наших зразках за допомогою закону Арреніуса:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right), \quad (7)$$

де  $\tau_0 = 1,4 \cdot 10^{-12}$  с – характерний період [10]. Отримані з наших даних значення  $E_A \approx 0,93$  eV є дещо нижчими за характерні значення отримані для сполук  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  зі зниженим вмістом кисню [8,10]. Тут також необхідно відзначити, що всі характерні зміни форми температурних залежностей електроопору і абсолютних значень резистивних параметрів, які спостерігалися у процесі відпалювання зразків при кімнатних температурах у разі сполук  $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  носили набагато більш яскраво виражений характер у порівнянні зі зразками  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Можливо, що у разі зразків сполук  $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  певний вплив на структурний порядок у системі відіграє заміна ітрію на гольмій, що має набагато більший іонний радіус, що, у свою чергу, приводить до зміни взаємодії іонів кисню у  $CuO$ -площинах. Дійсно, як відомо з літератури [11], при заміні ітрію на інші рідкоземельні елементи з великим іонним радіусом відбуваються значні якісні зміни в залежностях  $T_c(\delta)$ . При цьому характерна для  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  залежність  $T_c(\delta)$  з двома плато при 60 і 90 К вироджується у набагато різкішу монотонну залежність [11]. Таким чином, можна припустити, що у разі відхилення від стехіометрії по кисню сполуки  $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  повинні характеризуватися набагато більш розупорядкованою кисневою надструктурою у порівнянні з  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

### ВИСНОВКИ

На закінчення стисло підсумуємо основні результати, отримані у даній роботі. Відпалювання при кімнатних температурах монокристалів  $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  з дефіцитом кисню приводить до істотного розширення інтервалу лінійної залежності  $\rho_{ab}(T)$  і звуження температурної ділянки реалізації псевдощілинного режиму. При цьому надлишкова провідність підкоряється експоненціальній температурній залежності у широкому інтервалі температур, а температурна залежність псевдощільності – задовільно описується в рамках теорії кросовера БКШ-БЕК.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Bednorz J.G. Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba–La–Cu–O system / J.G. Bednorz and K.A. Muller // *Z. Phys. B.* -1986. -Vol.64, №2. –P.189-193.
2. Асламазов Л.Г., Ларкин А.И. Влияние флуктуаций на свойства сверхпроводников при температурах выше критической // ФТТ. – 1968. - Т.10, №4. - С. 1104-1111.
3. Садовский М.В. Псевдощель в высокотемпературных сверхпроводниках // УФН. -2001. -Т.171, №5. - С.539-564.
4. Прокофьев Д.Д., Волков М.П., Бойков Ю.А. Величина и температурная зависимость псевдощели в  $YBaCuO$ , полученные из резистивных измерений // ФТТ. - 2003. – Т.45, №7. - С.1168-1176.
5. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, I.L. Goulatis, V.I. Beletskii, A. Chroneos / Structural relaxation, metal-to-insulator transition and pseudo-gap in oxygen deficient  $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  single crystals // *Physica C.* – 2009. – Vol.469. – P. 203-206.
6. Vovk R.V., Obolenskii M.A., Zavgorodniy A.A., Bondarenko A.V., Goulatis I.L., Samoilov A.V., Chroneos A.I. Effect of high pressure on the fluctuation conductivity and the charge transfer of  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  single crystals // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2008. - Vol.453. - P.69-74.
7. Babaev E., Kleinert H. Nonperturbative XY-model approach to strong coupling superconductivity in two and three dimensions // *Phys. Rev. B.* – 1999. - Vol.59. – P.12083-12089.
8. Sadewasser S., Schilling J.S., Paulikas A.P., Veal B.M. Pressure dependence of  $T_c$  to 17 GPa with and without relaxation effects in superconducting  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  // *Phys. Rev. B.* -2000. -Vol.61, №1. -P.741-749.
9. Jorgensen D., Shiyon P., Lightfoot P., Shi H., Paulikas A.P., Veal B.M.W. Time-dependent structural phenomena at room temperature in quenched  $YBa_2Cu_3O_{6.41}$  // *Physica C.* -1990. -Vol.167, №3,4. -P.571-578.
10. Veal B.W., You H., Paulikas A.P. et al. Time-dependent superconducting behavior of oxygen-deficient  $YBa_2Cu_3O_x$ : Possible annealing of oxygen vacancies at 300 K // *Phys. Rev. B.* -1990. -Vol.42, № 3. -P.4770-4773.
11. Lutgemeier H., Schmenn S., Meuffels P., Storz O., Schollhorn R., Niedermayer Ch., Heinmaa I., Baikov Yu. A different type of oxygen order in  $ReBa_2Cu_3O_{6+x}$   $H T_c$  superconductors with different Re ionic radii // *Physica C.* - 1996. - Vol.267. - P.191-203.