

УДК 538.945+537.312.62

ВПЛИВ ВИСОКОГО ГІДРОСТАТИЧНОГО ТИСКУ НА ПЕРЕХІД МЕТАЛ-ДІЕЛЕКТРИК І ПСЕВДОЩІЛИНУ В НЕДОДОПОВАНИХ КИСНЕМ МОНОКРИСТАЛАХ $\text{Ho}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Р.В. Вовк, З.Ф. Назиров, А.А. Завгородній, М.О. Оболенський

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

Україна 61077 м. Харків-77 пл. Свободи 4

e-mail: Ruslan.V.Vovk@univer.kharkov.ua

Надійшла до редакції 20 вересня 2010 р.

У роботі досліджено вплив високого гідростатичного тиску на електроопір в аб-площині монокристалів $\text{Ho}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ з нестачею кисню. Встановлено, що індукований високим тиском перерозподіл лабільного кисню приводить до виникнення структурних релаксацийних процесів в об'ємі експериментальних зразків. При цьому відбувається істотне зміщення температурних ділянок, що відповідають переходам виду метал-діелектрик і режиму реалізації псевдощільної аномалії.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: монокристали HoBaCuO , гідростатичний тиск, лабільний кисень, псевдощільна аномалія, перехід метал-діелектрик, межі двійникування.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК И ПСЕВДОЩЕЛЬ В НЕДОДОПИРОВАННЫХ КИСЛОРОДОМ МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{Ho}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Р.В. Вовк, З.Ф. Назиров, А.А. Завгородній, М.А. Оболенський

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Украина 61077 г. Харьков-77 пл. Свободы 4

В работе исследовано влияние высокого гидростатического давления на электросопротивление в аб-плоскости монокристаллов $\text{Ho}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с недостатком кислорода. Установлено, что индуцируемое высоким давлением перераспределение лабильного кислорода приводит к возникновению структурных релаксационных процессов в объеме экспериментальных образцов. При этом происходит существенное смещение температурных участков, отвечающих переходам вида металл-диелектрик и режима реализации псевдощелевой аномалии.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: монокристаллы HoBaCuO , гидростатическое давление, лабильный кислород, псевдощелевая аномалия, переход металл-диелектрик, границы двойникования.

EFFECT OF HIGH HYDROSTATIC PRESSURE ON METAL-DIELECTRIK TRANSITION AND PSEUDOGAP IN OXYGEN UNDERDOPED $\text{Ho}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ SINGLE CRYSTALS

R.V. Vovk, Z.F. Nazirov, A.A. Zavgorodniy, M.A. Obolenskii

V.N. Karazin Kharkov National University

4, Svoboda sq., 61077, Kharkiv, Ukraine

In present work the effect of high hydrostatic pressure on electroresistance in an ab-plane of $\text{Ho}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals with an oxygen deficit is investigated. It is shown, that redistribution of labile oxygen induced by a high pressure leads to occurrence structural relaxation processes in volume of experimental samples. Thus there is a significant displacement of the temperature range that corresponds to metal-dielectric type transitions and the pseudo-gap anomaly.

KEYWORDS: HoBaCuO single crystals, hydrostatic pressure, labile oxygen, pseudo-gap anomaly, metal-dielectric transitions, twin boundaries.

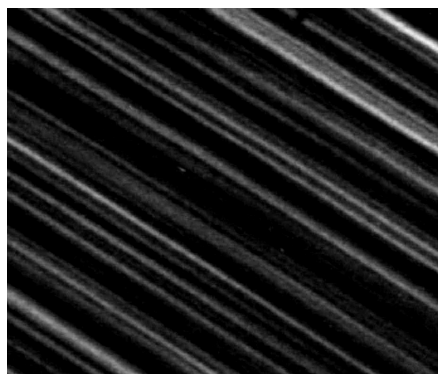
Важливою особливістю ВТНП-сполук системи 1-2-3 $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re}=\text{Y}$ або інший рідкоземельний іон) є можливість реалізації в них нерівноважного стану при певному ступені дефіциту кисню [1-3], який може бути індукований посередництвом зовнішніх чинників, наприклад температури [1] або високого тиску [3]. Цей стан супроводжується процесами перерозподілу лабільного кисню і структурної релаксації, що, у свою чергу, чинить значний вплив на електротранспортні параметри системи [1,3]. Важливу роль при цьому відіграє заміна ітрію його ізоелектронними рідкоземельними аналогами. Особливу цікавість, у цьому аспекті, представляє заміна ітрію на гольмій, який має досить великий (більше $10 \mu_B$) магнітний момент [4], що забезпечує парамагнетизм сполуки у нормальному стані. Проте, як і у разі інших рідкоземельних елементів, при здійсненні заміни Y на парамагнітні іони $\text{Re} = \text{Ho}, \text{Dy}$ надпровідні властивості оптимально допированих киснем сполук $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при $\delta \leq 0.1$, не змінюються істотним чином [4]. Вірогідно це пов'язано з локалізацією таких іонів оддалік від надпровідних площин, що, у свою чергу, перешкоджає утворенню дальнього магнітного порядку. В той же час відомо, що в зразках ВТНП-системи 1-2-3, нестехіометричного по кисню складу, рідкоземельний іон може слугувати в якості датчика, чутливого до локальної симетрії його оточення і розподілу густини заряду, оскільки їх зміна впливає на кристалічне поле, що формує електронну структуру такого іона [5]. Слід зазначити, що, незважаючи на досить значне число робіт, присвячених дослідженням релаксацийних процесів у системі 1-2-3 в умовах докладання високого тиску, багато аспектів цього явища, наприклад, таких як перенесення заряду і характер перерозподілу вакансійної підсистеми, залишаються все ще остаточно

нез'ясованими. Очевидно, певну роль тут відіграє той факт, що істотна частина експериментального матеріалу була отримана на керамічних та полікристалічних зразках з високим вмістом міжгранулярних зв'язків [2,6,7]. У разі монокристалічних зразків додаткову складність створює наявність меж двійникування (МД) [3], вплив яких на транспортні властивості в нормальному стані недостатньо вивчено, що пов'язано з експериментальними труднощами, які виникають при визначенні внеску цих дефектів.

Мета роботи - дослідження впливу високого гідростатичного тиску до 5 кбар на електротransпортні характеристики і структурну релаксацію в аб-площині монокристалічних зразків $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ зі зниженим вмістом кисню, при різній геометрії протікання транспортного струму: $I \parallel \text{МД}$, коли вплив двійників на процеси розсіювання носіїв мінімізовано, а також коли кут між I і МД складав 45° .

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ

Монокристали $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ вирощували розчин-розплавним методом у золотому тиглі за технологією аналогічною технології синтезу монокристалів $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [1,3]. Для насичення киснем кристалів до оптимальної концентрації $\delta \leq 0.15$ проводили їх відпалювання у потоці кисню при температурі $370 \div 410^\circ \text{C}$ протягом п'яти діб. Як відомо [3], така процедура супроводжується утворенням розвиненої системи двійникових меж, що мінімізують пружну енергію кристалічної решітки при тетра-орто переході.



1 μm

Рис. 1. Знімок ділянки поверхні з односпрямованими двійниками кристала K2. Масштаб позначений на рисунку.

Для проведення резистивних вимірювань з однієї ростової партії були відібрані монокристали розміром: K1 – $1,7 \times 1,2 \times 0,2 \text{ мм}^3$ та K2 – $1,9 \times 1,5 \times 0,3 \text{ мм}^3$ (найменший розмір відповідав напрямку вздовж осі c), у яких були ділянки з односпрямованою системою двійникових меж (див. рис.1). Виготовлені з відібраних монокристалів експериментальні зразки відрізнялися орієнтацією площин двійникування щодо напрямку транспортного струму в аб-площині ($I \parallel \text{МД}$ для K1 і 45° для кристала K2).

Для зменшення вмісту кисню зразки відпалювали протягом трьох - п'яти діб у потоці кисню при більш високих температурах. Електричні контакти виготовляли з срібних провідників, які під'єднували до кристалів за допомогою срібної пасти. Електроопір у аб-площині вимірювали на постійному струмі до 10 мА при двох протилежних напрямках струму за стандартною чотирьохконтактною методикою. Гідростатичний тиск створювали в автономній камері типу поршень-циліндр [3]. Величину тиску вимірювали за допомогою манганінового манометра, температуру - мідь-константовою термопарою, вмонтованої в зовнішню поверхню камери на рівні положення зразка.

Для визначення ступеня впливу структурної релаксації проводили вимірювання після закінчення декількох діб після прикладання-знімання тиску, по мірі завершення релаксаційних процесів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Як було нами встановлено у [1], зменшення вмісту кисню, крім зниження T_c (у випадку наших кристалів від ≈ 92 до $\approx 63 \text{ K}$), приводить до трансформації форми температурних залежностей електроопору у базисній аб-площині $\rho_{ab}(T)$, що виражається у переході від квазіметалевої поведінки кривих, характерної для оптимально допованих зразків, до залежностей з вираженим термоактиваційним прогином. На рис. 2 (а) і (б), ці залежності, виміряні для зразків K1 і K2 після прикладання-знімання високого гідростатичного тиску, наведені у координатах $\ln[\rho_{ab}/T] - 1/T$. Частина кривих на цьому і наступних рисунках не приведена, щоб не ускладнювати загальну картину. Аналіз кривих 1 показує, що абсолютна величина питомого електроопору при кімнатній температурі, виміряного при атмосферному тиску, виявилася приблизно на 7% меншою у разі геометрії експерименту $I \parallel \text{МД}$ у порівнянні з випадком, коли кут між I і МД становив 45° , що може свідчити про ефективність розсіювання нормальних носіїв струму на двійникових межах у сполуках $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Прикладання тиску призводить до зниження електроопору і зростання T_c зі швидкістю $dT_c/dP \approx 0,7 \text{ K-кбар}^{-1}$, що якісно узгоджується з літературними даними [3,6,7], отриманими для зразків $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ зі зниженим вмістом кисню. При цьому важливо відзначити, що зменшення величини електроопору відбувається не тільки в результаті впливу гідростатичного тиску, але і в процесі ізобаричної витримки зразка при кімнатній температурі безпосередньо після прикладання високого тиску. Так, наприклад, на рис.2 (а) і (б) кривим 2 і 3 відповідають залежності, виміряні для зразків K1 і K2 безпосередньо після прикладання тиску в 4,8 кбар, а також після ізобаричної витримки зразка при цьому ж тиску при кімнатній температурі протягом п'яти діб, відповідно.

Встановлено, що така витримка призводить до додаткового зменшення електроопору на $\approx 4 \div 5\%$. Якісно подібна поведінка кривих $\rho_{ab}(T)$ спостерігалася і після знімання високого тиску. Так, на цьому ж рисунку кривим 1 і 4 відповідають залежності, виміряні до прикладання та безпосередньо після знімання тиску.

Порівняння цих кривих показує, що результати вимірювання істотно залежать від часу витримки зразка при кімнатній температурі. Так, безпосередньо після знімання тиску, значення електроопору зразків при кімнатній температурі складало величину приблизно на 4% менше, ніж виміряна до прикладання тиску і надалі релаксувала протягом приблизно трьох діб до рівноважного значення. Після цього значення $\rho_{ab}(290\text{K})$ виходило на насичення, а залежності $\rho_{ab}(T)$ для обох кристалів практично повністю співпадали з вихідними кривими, виміряними до прикладання високого тиску. Це свідчить про оборотність процесу.

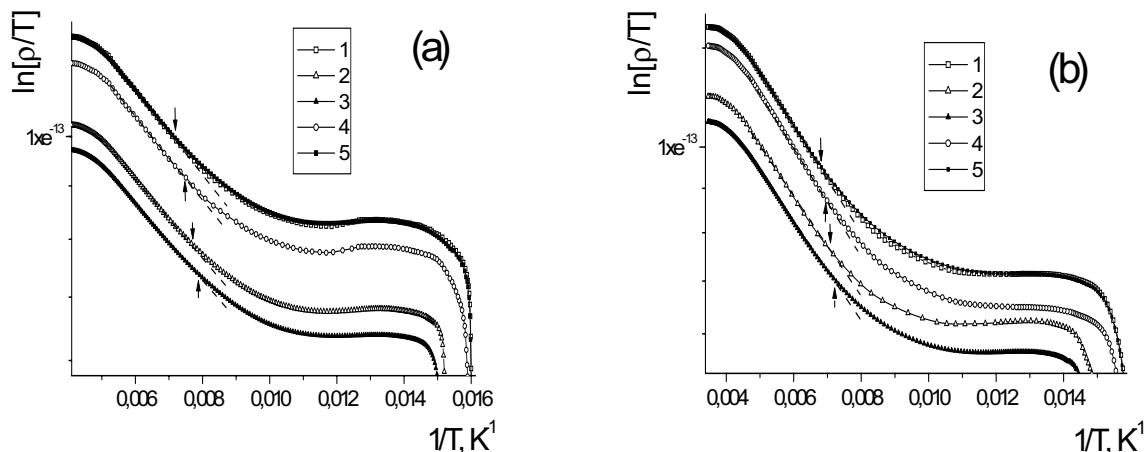


Рис. 2. Залежності $\ln(\rho_{ab}/T) - 1/T$ при різному тиску (а) - кристала K1 ($I||DG$) і (б) - кристала K1 (коли кут між I і DG становив 45°). Крива 1 - залежність виміряна до прикладання тиску; крива 2 виміряна безпосередньо після прикладання тиску 4,8 кбар; крива 3 - після витримки зразка при кімнатній температурі під тиском 4,8 кбар протягом тижня; крива 4 - безпосередньо після знімання тиску і крива 5 була виміряна після витримки зразка при нульовому тиску протягом трьох діб. Стрілки показують точки в яких починається систематичне відхилення кривих від лінійної залежності.

З рис.2 також видно, що в координатах $\ln[\rho_{ab}/T] - 1/T$ експериментальні криві $\rho_{ab}(T)$ мають вид прямих у досить широкому інтервалі температур $125\text{ K} \leq T \leq 240\text{ K}$, що відповідає їх описанню за допомогою аналітичного виразу:

$$\rho = AT \exp(\Delta/T), \quad (1)$$

де A - деяка константа, а Δ - енергія активації. При подальшому зниженні температури спостерігається більш швидке зниження $\rho_{ab}(T)$, що, згідно з класичним критерієм Мотта [8], може слугувати достовірною ознакою реалізації в системі переходу метал-діелектрик «андерсонівського» типу.

Дійсно, як показав проведений аналіз наших експериментальних даних (рис.3), в області температур, в якій спостерігається систематичне відхилення експериментальних точок від лінійної залежності в координатах $\ln[\rho_{ab}(T)] - 1/T$, наші криві добре описуються за допомогою асимптотичної залежності виду:

$$1/\rho \propto T^{1/3}. \quad (2)$$

Така поведінка залежностей $\rho(T)$ вже спостерігалася раніше експериментально для аморфних сплавів Gd-Sn [9]. Згідно [9] залежності виду (2) випливають зі скейлінгового описання околиці переходу метал-діелектрик у разі реалізації в системі, так званого, «критичного» режиму, при якому провідність носить в основному квантовий характер. У даній роботі ми не проводимо розгляд цього питання, залишаючи більш детальний аналіз для окремого повідомлення.

Як відомо з літератури [8], перехід Андерсона може відбуватися також і в речовинах які не є аморфними, але мають певний ступінь неупорядкованості. У сполуках системи 1-2-3 роль такого фактора може відігравати неупорядкованість лабільної компоненти [1-3]. Непрямим підтвердженням цього припущення може служити наявність залишкового зміщення температурного інтервалу реалізації переходу метал-діелектрик. Так, наприклад, порівняння кривих 1 і 2 на рис.3, отриманих при нульовому тиску до прикладання та безпосередньо після знімання тиску, показує, що на кривій 2 точка, що відповідає температурі початку переходу метал-діелектрик, виявляється зміщеною приблизно на $5 \div 6\text{ K}$ по температурі у порівнянні з відповідною точкою на кривій 1. При цьому слід ще раз підкреслити, що після витримки зразка при кімнатній температурі протягом трьох діб ця залежність $\rho_{ab}(T)$ повністю збігалася з виміряною до прикладання тиску, що ще раз свідчить про зворотність процесу.

У даному випадку нас цікавить питання, яким чином вищевказані особливості можуть бути пов'язані з проявом так званої псевдоциліндричної (ПЩ) аномалії (або мінімуму густини станів). Як вперше вказав Мотт [8], появу ПЩ можна очікувати у разі, якщо смуги провідності і валентності у сполучі слабо перекриваються. Така ситуація може реалізуватися, зокрема, у разі, коли змінюється середня відстань між атомами, склад або координаційне число, що супроводжують перехід метал-ізолятор [8]. Згідно з домішковою моделлю високотемпературної надпровідності [10], у ВТНП-сполуках подібна ситуація може реалізовуватися за рахунок існування в системі значного числа кисневих вакансій, які можуть захоплювати електрон у іона O^{2-} і разом з

сусіднім іоном О²⁻ утворювати дворівневу систему з локалізованою на ній парою електронів. При цьому розмір дворівневої системи є мінімальною довжиною когерентності, а критична температура визначається співвідношенням [10]: $T_c \propto \{E_1 - E_2 - 0,5(W_1 - W_2)\}/k_B$, де W_1 і W_2 - ширини смуг (зон), утворених при перекриванні хвильових функцій сукупності всіх електронів, що знаходяться на енергетичних рівнях E_1 і E_2 такої дворівневої системи. Куперівськими парами можуть бути пари електронів з протилежно спрямованими спінами на нижніх рівнях цих дворівневих систем [10], які когерентно рухаються при $T < T_c$. У той же час при $T > T_c$ щільна між смугами не зникає, що і пояснює появу псевдощільни.

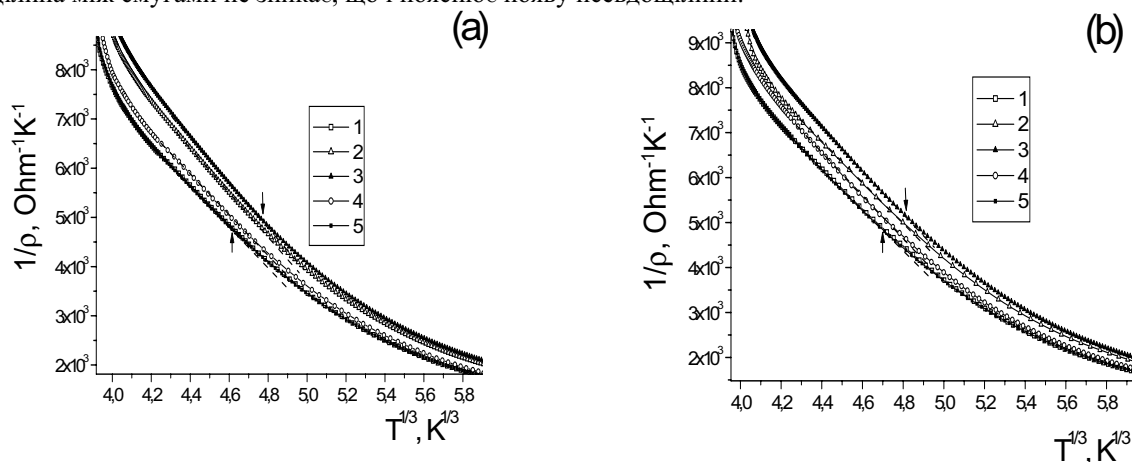


Рис.3. Залежності $1/\rho_{ab} - T^{-1/3}$ при різному тиску. Позначення кривих відповідають позначенням на рис.2. Стрілки показують точки в яких починається систематичне відхилення кривих від лінійної залежності.

Слід також відзначити, що всі характерні зміни форми температурних залежностей електроопору і абсолютних значень резистивних параметрів, які спостерігалися у процесі ізобаричного відпалювання зразків при кімнатних температурах у разі сполук $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ носили набагато більш яскраво виражений характер порівняно зі зразками $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Вірогідно це може бути зумовлено зміною взаємодії іонів кисню в CuO -площинах у наслідок заміни ітрія на іон елемента, що має значно більший іонний радіус [5,11].

ВИСНОВКИ

На закінчення стисло підсумуємо основні результати, отримані у даній роботі. Двійникові межі є ефективними центрами розсіювання нормальних носіїв струму в сполуках $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Зниження ступеня допування киснем монокристалів $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ приводить до переходу від квазіметалевої до термоактиваційної поведінки температурних залежностей електроопору $\rho_{ab}(T)$ у базисній ab -площині. При цьому заміна ітрію на гольмій істотно впливає на розподіл заряду і ефективну взаємодію в CuO -площинах, тим самим, стимулюючи неупорядкованість у кисневій підсистемі. Це, у свою чергу, викликає зміщення температурних ділянок, що відповідають псевдощільному режиму і переходу виду метал-діелектрик.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, I.L. Goulatis, V.I. Beletskii, A. Chreneos Structural relaxation, metal-to-insulator transition and pseudo-gap in oxygen deficient $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals // *Physica C*. – 2009. – Vol.469. – P. 203-206.
2. B.W. Veal, H. You, A.P. Paulikas et al. Time-dependent superconducting behavior of oxygen-deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$: Possible annealing of oxygen vacancies at 300 K // *Phys. Rev. B*. -1990. -Vol.42, № 3. -P.4770-4773.
3. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, A.V. Bondarenko, I.L. Goulatis, A.V. Samoilov, A.I. Chreneos Effect of high pressure on the fluctuation conductivity and the charge transfer of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – Vol.453. - P.69-74.
4. D.M. Ginsberg Physical properties high temperature superconductors I. - Word Scientific: Singapore, 1989.
5. H. Lutgemeier, H. Schmenn, P. Meuffels, O. Storz, Schollhorn R., Ch. Niedermayer, I. Heinmaa, Yu. Baikov A different type of oxygen order in $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ HT_c superconductors with different Re ionic radii // *Physica C*. - 1996. - Vol.267. - P.191-203.
6. A. Driessen, R. Griessen, N Koeman, E. Salomons, R. Brouwer, D.G. de Groot, K. Heeck, H. Hemmes, J. Rector Pressure dependence of the T_c of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ to 170kbar // *Phys. Rev.*- 1987. – Vol.B36. – P.5602-5607.
7. H.A. Borges, M.A. Continentino Pressure study of the paraconductivity of high T_c superconductors // *Solid State Commun.* - 1991. - Vol.80. -P.197-199.
8. N.F. Mott Metal-insulator transition. - Word Scientific: London, 1974.
9. В.Ф. Гантмахер, В.Т. Долгополов Квантовые фазовые переходы «локализованные-делокализованные электроны» // *УФН*. – 2008. -Т.178, №1. - С.3-24.
10. И.А. Чабан Сверхпроводящие кластеры в псевдощелевой области // *ФТТ*. -2008. -Т.50, №5. -С.769-773.
11. H.Shaked, B.W.Veal, J.Faber, R.L.Hitterman, U.Balachandran, G.Tomlins, H.Shi, L.Morss, and A.P.Paulikas Structural and superconducting properties of oxygen-deficient $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Phys. Rev. B*. -1990. -Vol.41, №7. -P.4173-4180.