

ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК И ТЕМПЕРАТУРА ОТКРЫТИЯ ПСЕВДОЩЕЛИ В НЕДОДОПИРОВАННЫХ КИСЛОРОДОМ МОНОКРИСТАЛЛАХ $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$: ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Вовк Р.В., Оболенский М.А., Завгородний А.А.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

г. Харьков

Ruslan.V.Vovk@univer.kharkov.ua

В работе исследовано влияние высокого гидростатического давления на электросопротивление в ab-плоскости монокристаллов $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ с недостатком кислорода. Установлено, что индуцируемое высоким давлением перераспределение лабильного кислорода приводит к усилению фазового расслоения, которые сопровождаются процессами структурной релаксации и восходящей диффузии в объеме экспериментального образца. При этом происходит существенное смещение температурных участков, отвечающих переходам вида металл-диэлектрик и режима реализации псевдощелевой аномалии.

Исследование структурного состояния и резистивных свойств высокотемпературных сверхпроводящих купратов (ВТСП) [1] является одним из важных направлений физики твердого тела. Существенная анизотропия и достаточная сложность кристаллической структуры [2], неоднородность распределения дефектов, наличие кластерных включений и релаксационных явлений [3], - вот некоторые из характерных особенностей, свойственных этим соединениям, которые, в свою очередь, определяют появление целого ряда интересных физических эффектов. Среди электротранспортных свойств к их числу прежде всего можно отнести возникновение у ВТСП широкого температурного участка избыточной парапроводимости в базисной ab-плоскости [3], некогерентного поперечного электротранспорта [2], переходов вида металл-диэлектрик [3], псевдощелевой аномалии (ПЩ) и т.д. Все вышеперечисленные явления являются чрезвычайно важными для решения одной из основных прикладных и фундаментальных задач физики твердого тела - создания новых функциональных материалов с высокой токонесущей способностью. В этом аспекте особое значение приобретает использование экспериментальных методов и внешних факторов, которые не только дают возможность установить параметры ВТСП, которые наиболее существенно влияют на их физические характеристики, но и проверить адекватность тех или иных теоретических моделей. Среди этих важнейших методов особое место занимает использование воздействия на ВТСП высокого гидростатического давления [4]. Как известно, приложение давления к высокотемпературному сверхпроводнику $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ нестехиометрического по кислороду состава может приводить к возникновению неравновесного состояния, сопровождаемого процессами перераспределения лабильной компоненты [4]. Это, в свою очередь, должно изменять транспортные характеристики образца в нормальном и сверхпроводящем состоянии, в том числе и в области реализации псевдощелевого режима. Анализ весьма обширного литературного материала по изучению ПЩ в системе 1-2-3 показывает, что к настоящему времени имеется достаточно незначительное количество работ, в которых исследовалось влияние давления на ПЩ [5] оптимально допированных кислородом образцов. В данной работе исследуется влияние высокого гидростатического давления до 14 кбар на проводимость в базисной плоскости монокристаллов $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ с недостатком кислорода.

Монокристаллы $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ выращивали по раствор-расплавной технологии в золотом тигле, согласно методики [3,4]. Для проведения резистивных исследований отбирали кристаллы прямоугольной формы с характерными размерами $3 \times 0.5 \times 0.03$ мм³. Минимальный размер кристалла отвечал направлению вдоль оси с. Для получения образцов с оптимальным содержанием кислорода отобранные кристаллы отжигали в потоке кислорода при

температуре 400°С на протяжении пяти суток. Для уменьшения содержания кислорода проводили их дополнительный отжиг на протяжении суток в атмосфере воздуха при температуре 600 оС с последующей закалкой. Электроконтакты создавали по стандартной 4-х зондовой схеме с помощью нанесения серебряной пасты на поверхность кристалла и подсоединения золотых проводников диаметром 0.05 мм с последующим трехчасовым отжигом при температуре 200 оС в атмосфере кислорода. Такая процедура позволяла получать переходное сопротивление контактов менее одного Ома и проводить резистивные измерения при транспортных токах до 10 мА в ab-плоскости. Гидростатическое давление создавали в автономной камере типа поршень-цилиндр [4]. Величину давления измеряли с помощью манганинового манометра, температуру - медь-константановой термопарой, вмонтированной во внешнюю поверхность камеры на уровне расположения образца. Для определения влияния перераспределения кислорода проводили измерения по окончании трех-семи суток после приложения-снятия давления, по мере завершения релаксационных процессов.

Как показал анализ полученных экспериментальных результатов, по мере увеличения величины приложенного давления критическая температура (T_c) образца растет, электросопротивление уменьшается, а также происходит существенное расширение линейного участка зависимости $\rho_{ab}(T)$ в области высоких температур. Последнее отражается в понижении величины температуры T^* , при которой начинается систематическое отклонение экспериментальных точек вниз от линейной зависимости. Согласно современным представлениям T^* отвечает температуре открытия псевдощели [2,3]. При этом важно отметить, что вышеперечисленные изменения происходят не только в результате воздействия гидростатического давления, но и в процессе изобарической выдержки образца при комнатной температуре непосредственно после приложения-снятия высокого давления. Так, например, сравнение кривых, отвечающих зависимостям, измеренным до приложения и непосредственно после снятия давления показывает, что результаты измерений существенно зависят от времени выдержки образца при комнатной температуре. Так, непосредственно после снятия давления, значение электросопротивления образца при комнатной температуре составило величину приблизительно на 5 % меньше, чем измеренная до приложения давления и в дальнейшем релаксировало на протяжении трех суток к равновесному значению. После этого зависимость $\rho_{ab}(T)$ полностью совпадала с измеренной до приложения давления. Это свидетельствует об обратимости процесса, о чем более детально будет сказано ниже.

Следует отметить, что уменьшение содержания кислорода, кроме понижения T_c (от 92 к 50 К), приводит к трансформации формы зависимостей $\rho_{ab}(T)$, которая выражается в переходе от квазиметаллического поведения кривых, характерного для оптимально допированных образцов [2], к зависимостям с характерным термоактивационным прогибом. Эти экспериментальные зависимости в координатах $\ln[\rho_{ab}(T)] - 1/T$ имеют вид прямых в достаточно широком интервале температур $115 \text{ K} \leq T \leq 255 \text{ K}$, что отвечает их описанию при помощи аналитического выражения:

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

где A – некоторая константа, а Δ – энергия активации. При последующем понижении температуры наблюдается более быстрое снижение $\rho_{ab}(T)$, что, согласно классическим критериям Мотта [6], может служить достоверным признаком реализации в системе перехода металл-диэлектрик (МД) «андерсоновского» типа.

Действительно, как показал проведенный анализ наших экспериментальных данных, в области температур, в которой наблюдается систематическое отклонение экспериментальных точек от линейной зависимости в координатах $\ln[\rho_{ab}(T)] - 1/T$, наши кривые хорошо описываются с помощью асимптотической зависимости вида:

$$1/R \propto T^{1/3}, \quad (2)$$

Такое поведение зависимостей $\rho(T)$ уже наблюдалось ранее экспериментально для аморфных сплавов Gd-Sn [7]. Согласно [7] зависимости вида (2) следуют из скейлингового описания окрестности перехода металл-диэлектрик в случае реализации в системе, так называемого, «критического» режима, при котором проводимость носит в основном квантовый характер [8]. В данной работе мы не проводим подробное рассмотрение этого вопроса, оставляя детальный анализ для отдельного сообщения.

Как известно из литературы [6], переход Андерсона может происходить также и в веществах которые не являются аморфными, но обладающих определенной степенью неупорядоченности. В соединениях системы 1-2-3 роль такого фактора может играть разупорядочение лабильной компоненты [3,4]. Косвенным подтверждением этого предположения может служить наличие остаточного смещения температурного интервала реализации МД-перехода. Так, например, сравнение кривых, полученных при нулевом давлении до приложения и непосредственно после снятия давления, показывает, что на второй кривой точка, отвечающая температуре начала МД-перехода, оказывается смещенной приблизительно на 5 К по температуре по сравнению с соответствующей точкой на первой кривой. При этом важной особенностью является тот факт, что после выдержки образца при комнатной температуре на протяжении трех суток эта зависимость $\rho(T)$ полностью совпадала с измеренной до приложения давления, что свидетельствует об обратимости процесса. Как было показано в [4], такие процессы обусловлены индуцированным высоким давлением перераспределением лабильного кислорода.

В данном случае нас интересует вопрос, каким образом вышеупомянутые особенности могут быть связаны с проявлением ПЩ-аномалии, о которой шла речь во вступительной части работы. Как впервые указал Мотт [6], появление ПЩ (или минимума плотности состояний) можно ожидать в случае, когда полосы проводимости и валентная в соединении слабо перекрываются. Такая ситуация может реализоваться, в частности, в случае, когда изменяется среднее расстояние между атомами, состав или координационное число, что сопровождается переходом металл-изолятор [6].

Следует отметить, что в последние годы одной из доминирующих версий возникновения ПЩ-аномалии является, так называемая, кластерная модель [9-11]. Среди недавних теоретических работ, которые отстаивают такой механизм формирования псевдощели можно отметить модель NUC (негативных U центров) [9], примесный механизм высокотемпературной сверхпроводимости [10], перколяционную теорию псевдощели Абрикосова [11] и другие. Согласно примесной модели высокотемпературной сверхпроводимости [10], возникновение ПЩ-аномалии в ВТСП-соединениях может реализовываться за счет существования в системе значительного числа кислородных вакансий, которые могут захватывать электрон у иона O-2 и вместе с соседним ионом O-образовывать двухуровневую систему с локализованной на ней парой электронов. При этом размер двухуровневой системы является минимальной длиной когерентности, а критическая температура определяется соотношением [11]: $T_c \propto \{E_1 - E_2 - 0.5(W_1 - W_2)\} / k_B$, где W_1 и W_2 – ширины полос (зон), образуемых при перекрытии волновых функций совокупности всех электронов, которые находятся на энергетических уровнях E_1 и E_2 такой двухуровневой системы. Куперовскими парами являются пары электронов с противоположно направленными спинами на нижних уровнях этих двухуровневых систем, которые когерентно двигаются при $T < T_c$. В то же время при $T > T_c$ щель между полосами не исчезает, что и объясняет появление псевдощели [11].

Как было показано в [10,11], температура открытия псевдощели T^* однозначным образом связана с размерами сверхпроводящих кластеров, образуемых ионами кислорода. Очевидно, что индуцируемое высоким давлением перераспределение лабильного кислорода должно

определенным образом отражаться на размерах кластеров, которые могут быть отдельными сверхпроводящими фазами, а также на достижении порога перколяции. Это, в свою очередь, должно отражаться на зависимостях $\rho_{ab}(T)$. Действительно, как следует из наших кривых, выдержка образца при комнатных температурах в процессе приложения-снятия высокого давления оказывает существенное влияние на ширину и форму сверхпроводящего перехода. Характерной особенностью влияния такой выдержки на протяжении 3-5 суток является существенное, до $\Delta T_c \approx 2$ К, смещение пика на зависимостях $d\rho_{ab}(T)/dT$ (согласно [12], температура, отвечающая этому максимуму равняется T_c) вверх-вниз по температуре, которое указывает на изменение путей протекания транспортного тока. Это, в свою очередь, возможно в случае фазового расслоения нестехиометрических по кислороду образцов при изменении пространственного распределения и размеров кластеров низко- и высокотемпературной фаз [3]. Последнее требует диффузионного перемещения кислорода на расстояние порядка размеров кластеров.

Согласно [14,15], величина критической температуры в соединении $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ связана с числом носителей в плоскости CuO_2 с помощью универсальной параболической зависимости:

$$T_c = T_c^{\max} \left[1 - 82.6(n - n_{opt})^2 \right], \quad (3)$$

где $T_{c\max}$ - максимальная критическая температура, а $n_{opt}=0.25$ – оптимальное значение числа дырок на плоскость для этого соединения. Расчеты, проведенные с учетом этого соотношения, показывают, что с увеличением давления, в процессе выдержки при комнатной температуре, число носителей для низкотемпературной фазы уменьшается приблизительно на 2-3 %, тогда как для высокотемпературной фазы происходит обратный процесс увеличения их количества. Это подтверждает высказанное ранее предположение о том, что приложение высокого гидростатического давления приводит к диффузионному перемещению лабильной компоненты из фазы с более низкой T_c в высокотемпературную фазу (восходящая диффузия), сопровождаемое процессами образования-распада кластеров различного размера, что также может служить дополнительным подтверждением взаимосвязи структурных и электротранспортных аномалий в системе.

В заключение кратко просуммируем основные результаты, полученные в данной работе. Индуцируемое высоким давлением перераспределение лабильного кислорода приводит к усилению фазового расслоения образца монокристалла $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ и стимуляции в нем процессов восходящей диффузии между сверхпроводящими кластерами с различной степенью отклонения от кислородной стехиометрии. Это, в свою очередь, вызывает существенное смещение температурных участков, отвечающих переходам вида металл-диэлектрик и режима реализации псевдощелевой аномалии.

Литература

1. *Krekels T., Zou H., Van Tendeloo G., Wagener D., Buchgeister M., Hosseini S. M. and Herzog P. // Physica C 196, 363 (1992).*
2. *Obolenskii M. A., Vovk R. V., Bondarenko A. V. and Chebotaev N. N. // Low Temp. Phys. 32, 571 (2006).*
3. *Vovk R. V., Obolenskii M. A., Zavgorodniy A. A., Goulatis I. L., Beletskii V. I., Chroneos A. // Physica C. – 2009. – V.469. – P. 203-206.*
4. *Vovk R. V., Obolenskii M. A., Zavgorodniy A. A., Bondarenko A. V., Goulatis I. L., Samoilov A. V. and Chroneos A., Alloys J. // Compds 453, 69 (2008).*
5. *E. V. L. de Mello et. al. // Phys. Rev. B 66 (2002) P. 092504 (1-4).*
6. *Mott N. F. // Metal-insulator transition, World Scientific, London (1974).*
7. *Imry Y., Appl J. // Phys. 52, 1817 (1981).*

8. Гантмахер В.Ф. и др. // ЖЭТФ 103, №4, с.1460-1475 (1993).
9. Mitsen K. V. and Ivanenko O. M. // JETP Lett. 82, 129 (2005).
10. Chaban I. A. // Physics of the Solid State 50, 803 (2008).
11. Abrikosov A. A. // Phys. Rev. B 74, 180505(R) (2006).
12. Mendonça Ferreira L., Pureur P., Borges H. A. and Lejay P. // Phys. Rev. B 69, 212505 (2004).
13. Косевич А.М. // УФН 114, 3, 507 (1974).
14. Presland M.R., Tallon J.L., Buckley R.G., Liu R.S., Flower N.D. // Physica C 176, 96 (1991)
15. Tallon J.L., Berbhard C., Shaked H., Hitterman R.L., Jorgensen J.D. // Phys. Rev. B 51, 12911 (1995)
16. Киренков И.И. // Метрологические основы оптической пирометрии. - М.: Изд-во стандартов, 1976.
17. Дукарский С.М. // Теория радиационного пирометра со светопроводом - Теплофизика высоких температур. 1969. №4. С.1160-1167.