

ЭВОЛЮЦИЯ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ПО МЕРЕ УДАЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ПУТЕМ ТЕРМООБРАБОТКИ

В.Ф.Гантмахер, Д.В.Шовкун

Изучено изменение температурной зависимости $R(T)$ сопротивления керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ по мере удаления кислорода из исследуемого образца. Температура сверхпроводящего перехода при этом постепенно сдвигалась в область низких температур без значительного уширения перехода. Линейная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ с постепенно увеличивающимся наклоном имеет место только при $T > 400$ К. Высказано предположение, что при $T \approx 400$ К происходит конденсация кислорода на $Cu - O$ цепочках.

Из многочисленных измерений формы кривых сверхпроводящего перехода керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в зависимости от содержания кислорода можно выделить три основных сценария. Два из них приведены в обзоре ¹. Согласно первому, узкий переход при $x \approx 0$ с $T_c \approx 90$ К по мере роста x сначала расширяется в интервале от 90 К до 60 К, затем сужается при $T_c \approx 60$ К и, наконец, снова становится очень широким в области $T < 60$ К ^{2, 3}. Согласно второму, при $x > 0$ переход имеет двухступенчатый характер с $T_{c1} \approx 90$ К и $T_{c2} \approx 60$ К ¹. Согласно третьему сценарию, переход возможен при любой $T_c \leq 90$ К, причем ширина его мало зависит от T_c ^{4, 5}.

В попытке разобраться в причинах такого многообразия и связать форму кривых перехода с транспортными свойствами в нормальном состоянии, мы предприняли серию измерений на одном образце, подвергая его поочередно отжигу при $T \approx 700 \div 800$ К и измерению электросопротивления в интервале температур от 700 К до 4 К. В данном сообщении приводятся первые результаты этих экспериментов.

Эксперимент. Образец размерами $3 \times 3 \times 10$ мм с воженными серебряными контактами находился в герметичной ампуле, к которой был присоединен буферный объем, превышавший объем образца более чем на 4 порядка. Благодаря этому, давление кислорода, выделявшегося из образца, на всех этапах эксперимента было незначительным. В ампуле имелось небольшое количество гелия для теплообмена.

Основным критерием, по которому регулировался отжиг, было изменение сопротивления образца R . Отжиг, проходивший при постоянной температуре T_{max} и занимавший около 1 ÷ 2 часов, прекращался, когда R увеличивалось примерно на 10 – 15 %. Подъем температуры от комнатной до T_{max} и охлаждение после отжига занимали тоже примерно по 2 ч. Всего было проделано около 20 циклов отжига. В первых циклах T_{max} было около 720 К, в последующих его приходилось постепенно увеличивать до 800 К. В каждый цикл входило измерение $R(T)$. Для контроля воспроизводимости измерения R проводились и при понижении и при подъеме температуры.

Удельное сопротивление исходного образца при комнатной температуре $\rho \approx 2 \cdot 10^{-3}$ Ом·см, плотность 5,3 г/см³, средний размер зерна 5 мкм.

Результаты. Часть полученных зависимостей $R(T)$ представлена на рис. 1. Если в исходном состоянии линейный ход $R(T)$ имел место в широком температурном интервале вплоть до T_c , то вскоре на кривых появляется "полупроводниковый" участок, а высокотемпературный линейный ход довольно резко обрывается при $T \approx 350 \div 400$ К (излом, отмеченный стрелками).

Зависимость $R(T)$ в диапазоне температур 400 ÷ 600 К обсуждалась сравнительно редко. Внимание большинства исследований сосредотачивалось либо на температурах ниже комнатных, либо на высоких температурах, где устанавливается динамическое равновесие кислорода ^{6, 7}. Между тем, хотя 400 ÷ 600 К – температуры достаточно высокие, но при них

концентрация кислорода в образце еще не меняется. Представим в этой области $R(T)$ в виде:

$$R(T) = R_0 + DT, \quad D = dR/dT \big|_{400\text{K}} \quad (1)$$

(см. пунктир на рис. 1) и сравним изменения R_0 и D (рис. 2). Особый интерес представляет наличие интервала состояний, где $R_0 = \text{const}$ при растущем D .

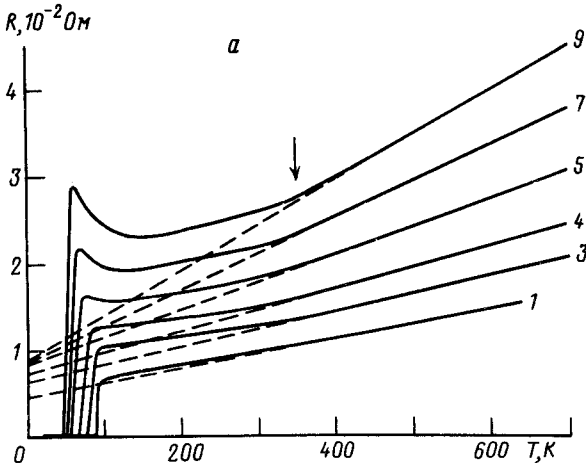
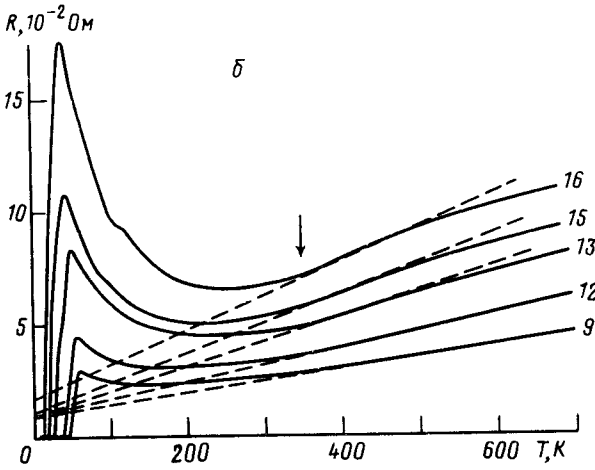


Рис. 1 (а, б). Зависимость сопротивления образца R от температуры T . Номера кривых соответствуют номерам циклов отжига

Поскольку все изменения велись на одном образце, при сравнении кривых исключается влияние изначального разброса параметров образцов и неопределенности расположения контактов. Однако, могло бы оказаться, что удаление кислорода при отжиге сопровождается развитием пространственной неоднородности образца. Это могло бы изменять форму токовых каналов в образце. т.е. изменять геометрический фактор φ в соотношении

$$R = \rho\varphi \quad (2)$$

Изменения φ при неизменном ρ приводят к пропорциональности $R \propto D$.

Таким образом, постоянство R_0 при росте D оказывается центральным экспериментальным фактом, позволяющим утверждать, что в соответствующем интервале состояний образца фактор $\varphi = \text{const}$, т. е. что удаление кислорода происходит равномерно по образцу. Отсюда немедленно вытекает, что в этом интервале $\rho_0 = \text{const}$.

В рамках обычного описания металлического состояния

$$\rho = \rho_0 + \rho_1(T) = (p_F / ne^2) (l_0^{-1} + l_1^{-1})$$

(p_F — импульс Ферми, l_0 и $l_1 = l(T) - l_0$ — остаточная и температурозависящие части длины свободного пробега l). Тогда из $\rho_0 = \text{const}$, следует, что либо $n = \text{const}$ и $l_0 = \text{const}$, либо $l_0 \propto n^{-1}$. В последнем случае число рассеивающих центров совпадает с числом носителей.

Второй вывод, который позволяет сделать постоянство φ , можно сформулировать так: с уменьшением x происходит рост $d\rho/dT$. В сочетании с уменьшением T_c (рис. 2) это указывает на то, что D не есть мера электрон-фононного взаимодействия, обуславливающая сверхпроводящий переход в теории БКШ.

Как видно из рис. 1, на последних циклах линейный участок $R(T)$ сокращается и со стороны высоких температур, сменяясь там тенденцией к насыщению. Это сильно напоминает насыщение сопротивления при достижении длины пробега l естественного предела, равного размеру элементарной ячейки⁸. Поэтому это можно считать еще одним, хотя и косвенным, свидетельством в пользу того, что $R(D) \propto \rho(D)$.

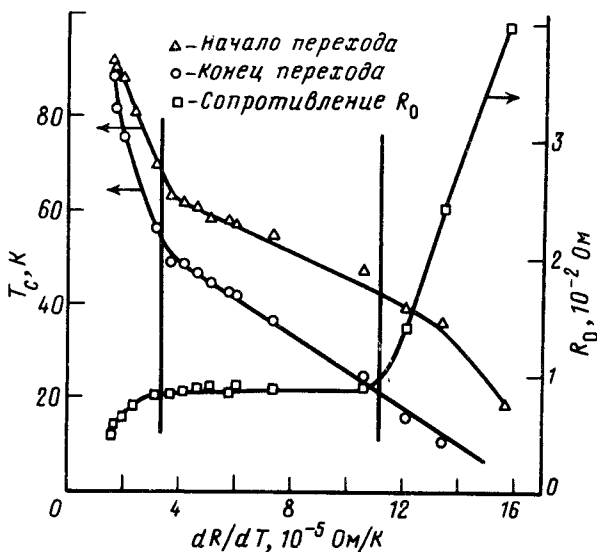


Рис. 2. Температура сверхпроводящего перехода и остаточное сопротивление R_0 как функция наклона dR/dT

На рис. 3 показано постепенное смещение кривой сверхпроводящего перехода. Видно, что начало и конец перехода отнюдь не привязаны ни к 90 К, ни к 60 К, и что ширина перехода, увеличившись после первых циклов, в дальнейшем мало меняется (см. также кривые $T_c^{(0)}(D)$ и $T_c^{(f)}(D)$ на рис. 2). Это третий из сценариев, описанных выше. Расщепление перехода происходит лишь при $T_c \lesssim 50$ К, но положение ступеней, по-видимому, не привязано к определенным температурам (ср. с³).

Обсуждение. Многочисленные исследования расположения атомов кислорода в цепочках $\text{Cu} - \text{O}$ сходятся на том, что кислород в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ демонстрирует тенденцию к конденсации, заполняя соседние позиции в цепочках^{9, 10}. При этом 90К-фаза (фаза орто-I) соответствует $x = 0$ и полному заполнению всех цепочек, а 60 К — фаза (орто-II) — $x = 0,5$ и чередованию пустых и заполненных цепочек^{4, 5}. Температура конденсации T_2 заведомо ниже температуры "тетра-орто"-перехода T_1 . Согласно¹¹, $T_2 = T_2(x)$ и меняется в интервале $200 \div 600$ К. Мы полагаем, что изломы, отмеченные стрелками на рис. 1, как раз являются проявлением процесса конденсации. В наших опытах $T_2 \approx 350 \div 400$ К.

Столь низкая температура позволяет объяснить наличие различных сценариев эволюции кривых сверхпроводящего перехода. Действительно, в монокристаллах или крупнозерни-

той керамике с малым количеством дефектов при $0 < x < 0,5$ происходит разбиение материала на 90 К- и 60 К- домены¹², а переход в сверхпроводящее состояние становится двухступенчатым¹. Как всегда, домены имеют некоторый равновесный размер Q . Наличие такого параметра обуславливает в мелкозернистом материале иной вариант структуры. Из-за низкой температуры T_2 кислород при конденсации не может преодолевать такие барьеры, как границы зерен. Поэтому, если размеры зерен меньше Q , то разбиение невозможно и упорядочение устанавливается лишь на низшем уровне: заполненные и пустые цепочки чередуются более или менее регулярно в пропорции, зависящей от x ¹³⁻¹⁵. В таком материале T_c может принимать любые значения между 90 К и 60 К.

По-видимому, аналогичные варианты структуры имеют место и при $x > 0,5$ ^{13, 16}, хотя этот вопрос еще мало изучен.

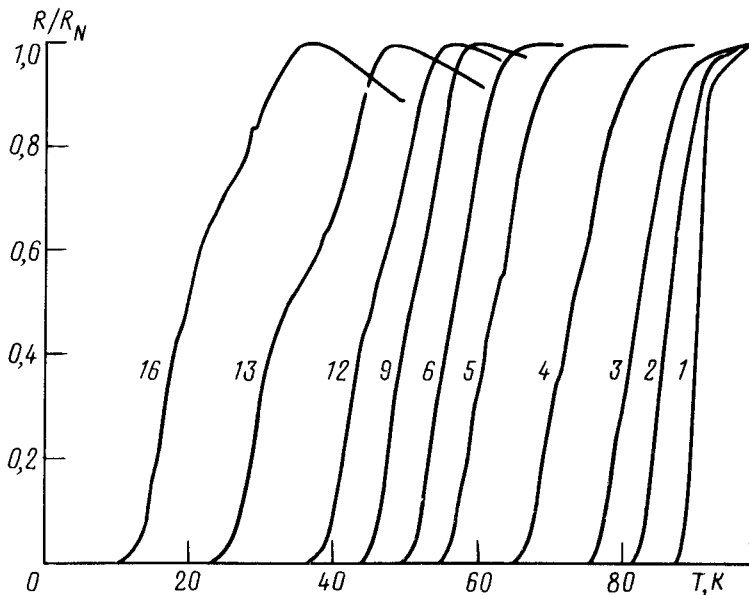


Рис. 3. Зависимость $R(T)$ вблизи сверхпроводящего перехода, нормированная на сопротивление в нормальном состоянии. Номера кривых соответствуют номерам циклов отжига

Заключение. В работе описан экспериментально наблюдавшийся вариант эволюции транспортных свойств и кривых сверхпроводящего перехода керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ по мере ухода кислорода из образца. Для объяснения наличия различных сценариев эволюции привлекается анализ вариантов упорядочения кислорода. Предполагается, что конденсация кислорода на цепочках происходит при столь низкой температуре T^2 , что разбиение на домены реализуется только в бездефектном материале, а в мелкозернистом осуществляется лишь локальное упорядочение.

Авторы благодарны Л.П.Горькову, А.М.Неминскому и Г.М.Элиашбергу за обсуждение результатов.

Литература

1. Greene L.H., Bagley B.G. In: Physical Properties of High Temperature Superconductors II. Ed. D. M. Grinberg. Singapore, World Scien Press, 1990.
2. Tarascon J.M. et al. In: Novel Superconductivity. (Eds. S.A. Wolf, V.Z. Kresin) Plenum, 1989, p. 705.
3. Mazaki A. et al. Jap. J. Appl. Phys., 1989, 28, L368.
4. Kubo Y. et al. Phys. Rev. B, 1988, 37, 7858.

5. *Nakazawa Y., Ishikawa M.* Physica C, 1989, **158**, 381.
6. *Fiory A.T. et al.* Phys. Rev. B, 1987, **28**, 7262.
7. *Yamaguchi S. et al.* Jap. J. Appl. Phys., 1988, **27**, L220.
8. *Gurvitch M.* Phys. Rev. B, 1983, **28**, 544.
9. *Ichihashi T. et al.* Jap. J. Appl. Phys., 1988, **27**, L1187.
10. *Tendeloo G. V. et al.* Sol. State. Commun., 1987, **63**, 603.
11. *Kubo Y., Igarashi H.* Phys. Rev. B, 1989, **39**, 725.
12. *Молчанов В.Н. и др.* Письма в ЖЭТФ, 1989, **49**, 222.
13. *Khachaturyan A.G., Morris J.W.* Phys. Rev. Lett., 1988, **61**, 215.
14. *Bartelt N.C. et al.* Phys. Rev. B, 1989, **40**, 10759.
15. *Fontaine D. et al.* Phys. Rev. Lett., 1989, **63**, 1300.
16. *Vazhenov A.V., Timofeev V.B.* Physica C, 1989, **162 – 164**, 1247.

Институт физики твердого тела
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
23 марта 1990 г.