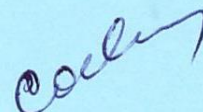


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В.Н. КАРАЗІНА

САВИЧ Сергій Володимирович



УДК 538.945

**СТРУКТУРНА РЕЛАКСАЦІЯ І ВПЛИВ СТАРІННЯ НА ПРОЦЕСИ
ПЕРЕНОСУ У ВТНП-СПОЛУКАХ СИСТЕМИ 1-2-3**

01.04.07– фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України, м. Харків.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Вовк Руслан Володимирович,
Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки
України, декан фізичного факультету, професор
кафедри фізики низьких температур.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Колесніченко Юрій Олексійович,
Фізико-технічний інститут низьких температур
імені Б.І. Веркіна Національної академії наук
України, завідувач відділу транспортних
властивостей провідних і надпровідних систем,
доктор фізико-математичних наук, старший
науковий співробітник;

доктор фізико-математичних наук, старший
науковий співробітник
Сухарева Тетяна Віталіївна,
Національний науковий центр «Харківський
фізико-технічний інститут» Національної академії
наук України, старший науковий співробітник.

Захист відбудеться «12» новоїми 2018 року об 16 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.03 Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України за адресою: 61022, м. Харків, пл. Свободи, 4.

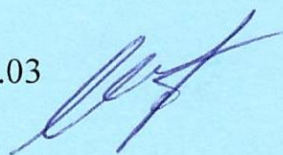
З дисертацією можна ознайомитися у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна за адресою: 61022, м. Харків, пл. Свободи, 4 та за посиланнями:

<http://dspace.univer.kharkov.ua/handle/123456789/10740>

http://physics.karazin.ua/ua/dis_zachyst.html

Автореферат розісланий «1» вересня 2018 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.051.03



Шурінова О.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Дослідження фізичних властивостей новітніх функціональних матеріалів і, зокрема, ВТНП-сполук, є актуальним завданням сучасної фізики твердого тіла.

Найбільш затребуваними з численного сімейства ВТНП-матеріалів 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). Це зумовлено не лише наявністю у них достатньо високих критичних параметрів (критичної температури ($T_c \approx 92 \text{ K}$), напруженості другого критичного магнітного поля (H_{c2}) та густини критичного транспортного струму ($j_c \approx 10^6 \text{ A/cm}^2$ для монокристалів $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$), але й відносною простотою їх синтезу та можливістю варіювання фізичних характеристик цих систем шляхом зміни вмісту кисню та повної або часткової заміни складових компонент. У той же час, присутність у цих сполуках лабільного кисню може сприяти виникненню в них нерівноважного стану, який проявляється при прикладанні високого тиску, при стрибкоподібній зміні температури або в процесі старіння при тривалому відпалюванні. Останнє має вирішальне значення з погляду практичного використання таких сполук.

Слід зазначити, що, не зважаючи на достатньо велику кількість наявних у літературі наукових праць, присвячених вивченню впливу дії зовнішніх екстремальних чинників на існування нерівноважного стану у ВТНП-системі 1-2-3, лише відносно невелика їх частина присвячена питанням впливу ефектів старіння ВТНП-сполук, яке приводить до деградації їх фізичних властивостей. Однак, дані, які наведені в літературних джерелах, є суперечливими. Слід також відзначити, що важливе значення, при цьому, має присутність в експериментальному зразку певного виду домішок або структурних дефектів. Так, наприклад, у низці наукових праць було встановлено, що часткова заміна міді на алюміній у складі ВТНП-матеріалу приводить до помітного (до 30%) уповільнення процесу деградації резистивних параметрів цієї сполуки. До подібного ефекту може приводити й легування сріблом. Враховуючи вищесказане, існує необхідність провести порівняльне дослідження впливу швидкого та тривалого відпалювання, що приводить до старіння, на характеристики процесів масопереносу та електротранспорту в монокристалах ReBaCuO ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$), а також впливу на ці характеристики високого гідростатичного тиску.

Як відомо, втрата лабільного кисню унаслідок відпалювання або внесення домішок, що не є ізоелектронними аналогами вихідних елементів, істотно впливає на формування в системі специфічних режимів провідності, що сприяють появі флуктуаційної та псевдоцілінної аномалій на температурних залежностях електроопору. Згідно з сучасними уявленнями саме ці незвичайні явища, які спостерігаються в області нормального (ненадпровідного) стану, є дуже важливими для розуміння мікроскопічного механізму ВТНП, який на теперішній час є ще нез'ясованим.

У зв'язку з вищесказаним, тема дисертаційної роботи, в якій проведені дослідження, що спрямовані на встановлення фізичних закономірностей та механізмів впливу структурної релаксації під дією високої температури, гідростатичного тиску, магнітного поля та тривалого старіння, на електро- та масопереніс у сполуках $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$), а також фазового розшарування та здійснення динамічних фазових переходів при легуванні гафнієм та цирконієм керамічних сполук $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Робота виконана на кафедрі фізики низьких температур Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Результати, які представлені в дисертаційній роботі, були отримані при проведенні досліджень в рамках виконання держбюджетних НДР:

1. "Розробка технології отримання новітніх нанокompatитних матеріалів та комплексне дослідження їхніх функціональних характеристик". № ДР 0115U000498;
2. "Еволюція властивостей матеріалів поліфункціонального призначення під впливом екстремальних зовнішніх чинників". № ДР 0116U000827;
3. "Транспортні властивості сильно корельованих анізотропних систем". № ДР 0111U010546.

Мета та завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є встановлення механізмів впливу процесів структурної релаксації, що виникає в умовах прикладання екстремальних зовнішніх чинників (високої температури, гідростатичного тиску, магнітного поля) та тривалого старіння на електро- та масопереніс у монокристалічних сполуках $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$), а також фазового розшарування та здійснення динамічних фазових переходів внаслідок легування гафнієм та цирконієм керамік $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Для досягнення поставленої мети було необхідно вирішити такі завдання:

1. Синтезувати монокристали та керамічні зразки системи 1-2-3 із заданою морфологією дефектної структури, а також зразки, леговані гафнієм та цирконієм.
2. Провести атестацію отриманих зразків шляхом проведення рентгеноструктурних та металографічних досліджень.
3. Виміряти температурні залежності резистивних характеристик зразків при різних значеннях гідростатичного тиску.
4. Дослідити кінетику лабільної компоненти в умовах прикладання зовнішніх екстремальних чинників.
5. Проаналізувати внесок різних механізмів дифузії при масопереносі в монокристалах $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$) при швидкому та тривалому відпалі.
6. Дослідити динаміку магнітного потоку в легованих гафнієм сполуках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на основі аналізу магнітоопору в широкому інтервалі температур.

7. Визначити область існування псевдощілинної та флуктуаційної аномалій на температурних залежностях електроопору легованих гафнієм сполук $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в інтервалі температур $T_c - 300K$.

8. Проаналізувати вплив легування гафнієм на умови виникнення 2D-3D кросовера в цих сполуках.

9. Проаналізувати вплив легування цирконієм на температурні залежності густини критичного струму в цих сполуках.

10. Вивчити механізми здійснення фазового розшарування в умовах тривалого старіння монокристалів $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Об'єкт дослідження: структурна релаксація, фазове розшарування та динаміка магнітного потоку в ВТНП-сполуках системи 1-2-3 із заданою морфологією дефектної структури під дією екстремальних зовнішніх чинників (високої температури, гідростатичного тиску, магнітного поля).

Предмет дослідження: процеси електро- та масопереносу в монокристалах $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($Re = Y, Ho$) та у керамічних зразках $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, легованих гафнієм та цирконієм.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань були використані експериментальні методи фізики твердого тіла та фізики низьких температур. Монокристали $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($Re = Y, Ho$) вирощували за розчин-розплавною методикою в золотому тиглі в умовах наявності слабкого температурного градієнта. Зразки кераміки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ були синтезовані методом твердофазного спікання сполук $Y_2O_3, BaCO_3, CuO$ (усі марки ОСЧ), взятих у відповідних молярних співвідношеннях. Для отримання зразків з добавкою гафнію або цирконію в початкову шихту додавали різну кількість вагових % Hf_2O_3 чи ZrO_2 , відповідно. Рентгенографічні дослідження структури та фазового складу експериментальних зразків були проведені на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 у фільтрованому $Cu-K_{\alpha}$ -випромінюванні. Концентрацію точкових дефектів (вакансій кисню) змінювали за допомогою варіювання температури відпалу кристалів в атмосфері кисню. Фазовий стан та динамічні властивості вихорової системи досліджували магнітотранспортним методом. Резистивні виміри проводили стандартним 4-х контактним методом. Вимірювання в умовах прикладання високого тиску проводили в мультиплікаторі типу поршень-циліндр. Тиск в робочій камері визначали манганіновим датчиком. Температуру експериментальних зразків вимірювали мідно-константовими термопарами, вугільним та платиновим термометрами електроопору. Спад електричної напруги вимірювали нановольтметрами В2-38. Обробку результатів здійснювали з використанням комп'ютерних програм Microcal Origin та Matlab.

Наукова новизна отриманих результатів.

У результаті виконання дисертаційної роботи були вперше отримані такі наукові результати:

1. Встановлено, що тривале старіння (17 років) на повітрі при кімнатній температурі оптимально допованого киснем монокристалу

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, призводить до розшарування зразка на фази з різними температурами переходу в нормальний стан, як вище, так і нижче початкової. При цьому ширина переходів значно збільшується, а температурні залежності електроопору в шарі зберігають свій металевий характер. Виявлені значні зміни характеристик розсіювання при старінні, тоді як температура Дебая змінюється слабо, а поперечна довжина когерентності залишається практично незмінною.

2. Встановлено, що в оксидних високотемпературних надпровідниках, зокрема, у сполуці $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, у структурному стані, що характеризується істотним дефіцитом кисню, процес перерозподілу кисню на початковому етапі може здійснюватися в режимі одноканальної дифузії. Структурна релаксація, яка виникає при заміні ітрію на гольмій, істотно впливає на перерозподіл заряду та ефективну взаємодію в CuO -площинах, тим самим, модифікуючи дифузійні механізми в кисневій підсистемі.

3. Встановлено, що зовнішній гідростатичний тиск $P \approx 5$ кбар істотно інтенсифікує процес дифузійної коалесценції кисневих кластерів, обумовлюючи зростання їх середнього розміру.

4. Показано, що внесення домішки гафнію в керамічну сполуку $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в кількості 0–55 ат. %, приводить до зростання числа ефективних центрів розсіяння нормальних носіїв. При цьому легування гафнієм приводить до значного розширення температурного інтервалу існування псевдоцілінної аномалії.

5. Показано, що внесення домішки цирконію в керамічну сполуку $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в кількості 0–47,5 ат.%, приводить до зростання критичної температури переходу, зменшення ΔT_c , та зростання густини критичного струму. Залежності $j_c(T)$ мають особливості при 35–50 К, що може бути наслідком фазових включень, що утворюються завдяки внесенню домішок цирконію та змінюють механізми пінінгу.

6. Встановлено, що прикладання постійного магнітного поля до зразків $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ з домішкою гафнію, на відміну від аналогічних, бездомішкових зразків, приводить до розмиття додаткового паракогерентного переходу на температурних залежностях надлишкової провідності в області резистивних переходів у нормальний стан.

Практичне значення отриманих результатів. Основні наукові результати роботи можуть бути використані для подальшого розвитку фізичних уявлень щодо мікроскопічної природи явища високотемпературної надпровідності. Основне практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що вони можуть бути використані для прогнозування струмонесучої здатності ВТНП матеріалів у магнітному полі при зміні концентрації точкових та плоских дефектів. Результати досліджень впливу процесів старіння на динаміку магнітного потоку та резистивні характеристики текстурованих зразків можуть бути використані при створенні постійних магнітів або акумуляторів енергії на основі ВТНП-сполук. Низка отриманих

результатів може бути використана при підготовці бакалаврів та магістрів, а саме при викладанні спецкурсів та проведенні лабораторних практикумів.

Особистий внесок здобувача. Здобувач брав безпосередню участь у постановці завдань дисертаційної роботи, розробці методики автоматичного визначення резистивних та магніторезистивних залежностей зразків у широкому інтервалі температур. Експериментальні дослідження флюктуаційної та псевдощільної аномалій, які проявляються при легуванні сполуки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ гафнієм, температурних залежностей густини критичного струму в сполуках, що були леговані цирконієм, виконані здобувачем особисто. Всі дослідження впливу швидкого та тривалого відпалу на процеси електро- та масопереносу на зразках $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($Re = Y, Ho$), у тому числі під дією гідростатичного тиску, проведені за безпосередньою участю здобувача. При підготовці всіх публікацій за темою дисертаційної роботи здобувач брав участь в аналізі, систематизації та узагальненні отриманих результатів.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях:

1. V Всеукраїнській студентській науковій конференції з міжнародною участю «ACADEMIC AND SCIENTIFIC CHALLENGES OF DIVERSE FIELDS OF KNOWLEDGE IN THE 21ST CENTURY», 26 лютого 2016 р., Україна, м. Харків, ХНУ імені В. Н. Каразіна;
2. Всеукраїнській науковій конференції «Сучасні тенденції розвитку української науки» 11-12 квітня 2017 р., Україна, м. Переяслав-Хмельницький;
3. XI Міжнародній науково-практичній конференції магістрантів і аспірантів, 18-21 квітня 2017 р., Україна, м. Харків, НТУ «ХПІ»;
4. 79-тій Міжнародній науково-технічній конференції «Розвиток наукової та інноваційної діяльності на транспорті», 25-27 квітня 2017 р., Україна, м. Харків, УкрДузт;
5. VIII International Conference for Professionals & Young Scientists "LOW TEMPERATURE PHYSICS", May 29 -June 2, 2017, Ukraine, Kharkiv, B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of The National Academy of Sciences of Ukraine;
6. XIII Міжнародній науковій конференції «Фізичні явища в твердих тілах», 5-8 грудня, 2017 р., Україна, м. Харків, ХНУ імені В. Н. Каразіна.

Публікації. За темою дисертації здобувачем у співавторстві опубліковано 12 наукових праць. Серед них 6 статей у наукових журналах та 6 тез доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, примітки, списку використаних джерел та 1 додатку. Обсяг загального тексту дисертації складає 138 сторінок, з них основного тексту 116 сторінок. Робота ілюстрована 31 рисунком та 5

таблицями. Список використаних джерел, викладений на 15 сторінках, містить 142 бібліографічні найменування.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, розкрито суть та стан досліджень за темою дисертації, визначено мету та завдання досліджень, а також методи їх досягнення, сформульовано основні результати роботи, їх наукова новизна та практичне значення, викладено основний внесок здобувача, наведено відомості про публікації за темою дисертації та апробацію роботи.

Перший розділ «Кристалічна структура, дефекти та магніторезистивні характеристики ВТНП-сполук системи 1-2-3» містить огляд літератури, в якій розглянуті результати експериментальних та теоретичних досліджень впливу структурних дефектів та дії зовнішніх екстремальних чинників на резистивні характеристики сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ у нормальному стані.

Розділ містить загальну інформацію про кристалічну будову сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ та структурні дефекти, що їй притаманні. Викладено інформацію щодо впливу вмісту кисню та домішок на транспортні властивості монокристалів 1-2-3.

Наведено опис фазової діаграми ВТНП-купратів, яка має лінію T^* – температуру відкриття псевдощільнини. При резистивних вимірюваннях псевдощільнинна аномалія проявляється у відхиленні значень питомого електричного опору в базисній площині $\rho_{ab}(T)$ від лінійної залежності при зниженні температури нижче за деяке характерне значення T^* ($T^* \gg T_c$), що свідчить про появу надлишкової провідності. Розглянуто різні теоретичні моделі цього явища. Також розглянуті теоретичні моделі Асламазова-Ларкіна та Макі-Томпсона для флуктуаційної провідності безпосередньо поблизу T_c ($T > T_c$) з урахуванням наявності магнітного поля.

Сукупність досліджень різних фізичних властивостей високотемпературних надпровідних сполук системи 1-2-3 на основі ітрію, показують наявність у таких структурах нерівноважного стану при деякій мірі нестачі кисню. Важливу роль при цьому відіграють зовнішні чинники, такі як температура, високий тиск або довготривалий відпал, що проводить до старіння, які індукують процеси перерозподілу лабільного кисню. Це, у свою чергу, впливає як на критичні параметри надпровідника так і на характеристики в нормальному стані. У розділі проаналізовані наявні експериментальні та теоретичні дані з цього питання. Підкреслена обмеженість та суперечливість даних присвячених саме питанням старіння.

Розглянуті можливі механізми дифузії лабільного кисню в монокристалах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, що знаходяться в нерівноважному стані. Наведені експериментальні факти, що свідчать на користь правильності гіпотези про дію механізму одноканальної дифузії іонів кисню в оксидному

надпровіднику $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на початковому етапі насичення, який в подальшому змінюється на класичний механізм дифузії іонів кисню.

У другому розділі «Об'єкти дослідження та методики проведення експериментів» описані методики синтезу монокристалів $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$) та керамік сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ з домішками гафнію та цирконію.

Монокристали вирощували розчин-розплавним методом за наявності градієнту температури. Метод включає такі процедури. Початкові компоненти (Y_2O_3 (або Ho_2O_3), CuO та BaCO_3 , всі марки ОСЧ) взяті в атомному співвідношенні $\text{Y}(\text{Ho}):\text{Ba}:\text{Cu} = 2:25:73$ перемішували та відпалювали при температурі 850°C протягом двох діб з метою декарбонізації та синтезу сполук $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ та BaCuO_2 . Потім нависки масою 10 г поміщували в золотий тигель та нагрівали в печі до температури 965°C . Розплав витримували при цій температурі протягом двох годин, а потім знижували температуру із швидкістю $2^\circ\text{C}/\text{год}$ до температури 870°C . При цьому градієнт температури здовж тигля складав біля $3^\circ\text{C}/\text{см}$. Отримані після вирощування та охолодження кристали мають тетрагональну структуру та дефіцит кисню $\delta > 0,2$. Для отримання орторомбічної фази із вмістом кисню, близьким до стехіометричного ($\delta < 0,1$), проводили їх відпалювання в потоці кисню при температурі 420°C протягом трьох діб. Після насичення киснем кристали мали орторомбічну кристалічну структуру з параметрами ґратки $a = 0,3833$ нм, $b = 0,3898$ нм та $c = 1,17$ нм, що було визначено рентгеноструктурними дослідженнями. Для отримання монокристалів із зниженим вмістом кисню, проводили їх додаткове відпалювання в атмосфері кисню або на повітрі при температурах $420\text{-}650^\circ\text{C}$, протягом двох-трьох діб. Вміст кисню δ визначали за часом та температурою відпалювання в потоці кисню, згідно відповідних градууювальних таблиць.

Зразки кераміки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ були синтезовані за методом твердофазного спікання сполук CuO , Y_2O_3 та BaCO_3 (всі марки ОСЧ), взятих у відповідних мольних співвідношеннях в інтервалі температур $750\text{-}900^\circ\text{C}$. Отриманий порошок пресували під тиском 4 т/см² в диски розміром 20×4 мм та запікали при температурі $950\text{-}970^\circ\text{C}$ протягом 5 год з подальшим охолодженням до кімнатної температури з проміжними витримками по 2-3 години при температурах 890 та 530°C . Після насичення киснем до оптимальних параметрів, отримані таблетки ставали надпровідною керамікою з ромбічною симетрією решітки та $T_c \sim 90$ К. Для отримання зразків із домішками у вихідну шихту додавали різну кількість вагових % Hf_2O_3 , HfO_2 або ZrO_2 . Для цих зразків режими виробництва та насичення киснем були такими ж, як і для нелегованих керамік.

У розділі викладено методику вимірювань резистивних характеристик зразків у широкому інтервалі температур та значень магнітного поля. Вимірювання проводилися на постійному струмі та імпульсним методом. Наведені блок-схеми відповідних експериментальних установок. Також наведена конструкція камери високого тиску, яка дозволяла отримувати дані

з впливу на електротранспортні характеристики гідростатичного тиску до 14 кбар в інтервалі температур 4,2-300 К.

У третьому розділі «Структурна релаксація в монокристаллах $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$) у процесі швидкого та тривалого відпалу та одноканальна дифузія» у підрозділі 3.1 «Вплив тривалого відпалу на електротранспорт у монокристалі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ » обговорюються експериментальні дані, що були отримані при вимірюванні температурних залежностей електроопору оптимально допованого киснем монокристала $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ після довготривалої витримки (6 та 17 років) на повітрі при кімнатній температурі в ab -площині.

Показано, що при збереженні металевого характеру залежностей, абсолютні значення питомого електроопору суттєво збільшуються з часом витримки (рис.1). Також спостерігається збільшення ширини переходу в нормальний стан, та зміна його виду з монотонного на ступінчастий. Резистивні переходи показані на рис.2 в координатах $d\rho_{ab}/dT$.

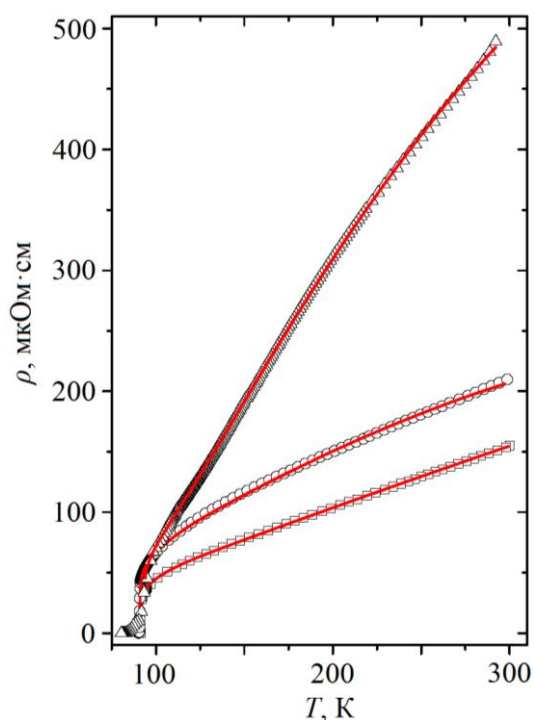


Рис. 1. Температурні залежності питомого електроопору в ab -площині оптимально допованого киснем монокристала $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: 1 – вихідний стан; 2 – через 6 років; 3 – через 17 років. Точки – експериментальні дані, лінії – теоретичні криві.

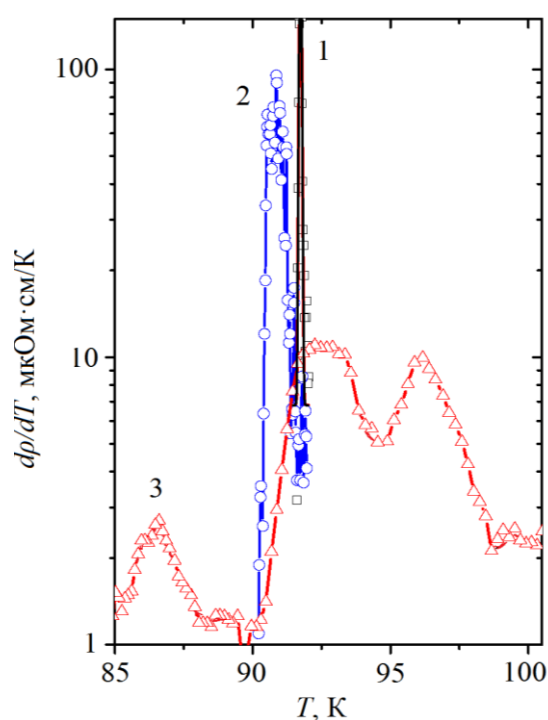


Рис. 2. Температурні залежності похідних $d\rho_{ab}/dT$ монокристала $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в області переходу в нормальний стан: 1 – вихідний стан; 2 – через 6 років; 3 – через 17 років. Точки – експериментальні дані, лінії – теоретичні криві.

У вихідному стані спостерігається одна фаза (один максимум $d\rho_{ab}/dT$), після 6 років витримки цей максимум розширюється, що свідчить про зниження ступеня однорідності фази, а після 17 років видно три максимуми $d\rho_{ab}/dT$, тобто три фази, які відрізняються, очевидно, величиною відхилення від кисневої стехіометрії. Таким чином, має місце старіння, яке приводить до фазового розшарування зразка, причому високотемпературні фази не шунтують одна одну, тобто ці фази мають макроскопічні розміри (співмірні з розмірами зразка) та розташовані послідовно. Ширина максимумів $d\rho_{ab}/dT$ при тривалому старінні значно збільшилася, що означає погіршення однорідності усередині фаз.

Оскільки температурні залежності опору $\rho_{ab}(T)$, в нормальному стані (рис.1) мають металевий характер, їх можна аналізувати в термінах розсіювання електронів на фонах та дефектах структури з урахуванням флуктуаційної провідності поблизу T_c згідно моделі Асламазова-Ларкіна. Аналізуючи зміни підгінних параметрів для теоретичних кривих, що апроксимують експериментальні дані, з часом витримки, показано, що параметри ґратки та міжатомна взаємодія при старінні змінюються несуттєво, а резистивні характеристики змінюються за рахунок розшарування зразка на фази, які мають кластерну структуру, та зміни електронної структури цих кластерів при старінні.

У підрозділі 3.2 «Релаксація електричного опору в монокристалах $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$) при кімнатній температурі на повітрі» наведені дані з вимірювань електричного опору в залежності від часу для монокристалів $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$) з різним відхиленням від стехіометрії за киснем.

Для проведення резистивних вимірювань були відібрані чотири кристали К1 ($T_c \approx 90$ К), К2 ($T_c \approx 48$ К), К3 ($T_c \approx 42$ К) – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ та К4 ($T_c \approx 73$ К) – $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Вимірювання проводили одразу після їх відпалу (для отримання дефіциту кисню) протягом декількох діб. Отримані результати показали двохстадійність процесу зменшення електричного опору з часом, яка найбільш явно проявлялася для зразків із більшим дефіцитом кисню та для зразка $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Було зроблене припущення, що оскільки кристал $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta = 0,6$) є звичайним напівпровідником, то збільшення концентрації іонів кисню в ньому зумовлює збільшення електричної провідності та відповідне зменшення питомого електричного опору ρ . При цьому, зміна концентрації кисню в кристалі від часу t описується тим же законом, що й середнє зміщення іонів кисню, які дифундують у кристалі: $\langle L \rangle = (2Dt)^{1/2}$ (D – коефіцієнт дифузії). Отже, за залежністю $(1/\rho^2) = f(t)$ можна робити висновки про часову залежність середньоквадратичного зміщення іонів кисню в процесі їх дифузійного переміщення $\langle L^2 \rangle = f(t)$. У свою чергу, вид залежності $\langle L^2 \rangle = f(t)$ визначає механізм дифузії іонів: залежність $\langle L^2 \rangle \sim t^{1/2}$ відповідає одноканальній дифузії, а залежність $\langle L^2 \rangle \sim t$ відповідає класичній дифузії.

Отримані дані резистивних вимірювань обробили, побудувавши залежність $(1/\rho^2) = f(t)$ (див. рис.3).

Показано, що початкова стадія процесу релаксації контролюється механізмом одноканальної дифузії, а на завершальному етапі цей процес відбувається за механізмом класичної дифузії іонів кисню. Найбільш яскраво це проявляється у зразка з мінімальною $T_c \approx 42$ К (та відповідно з максимальним дефіцитом кисню). У разі кристала $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, не зважаючи на відносно високу $T_c \sim 73$ К, домінуючим є також режим одноканальної дифузії.

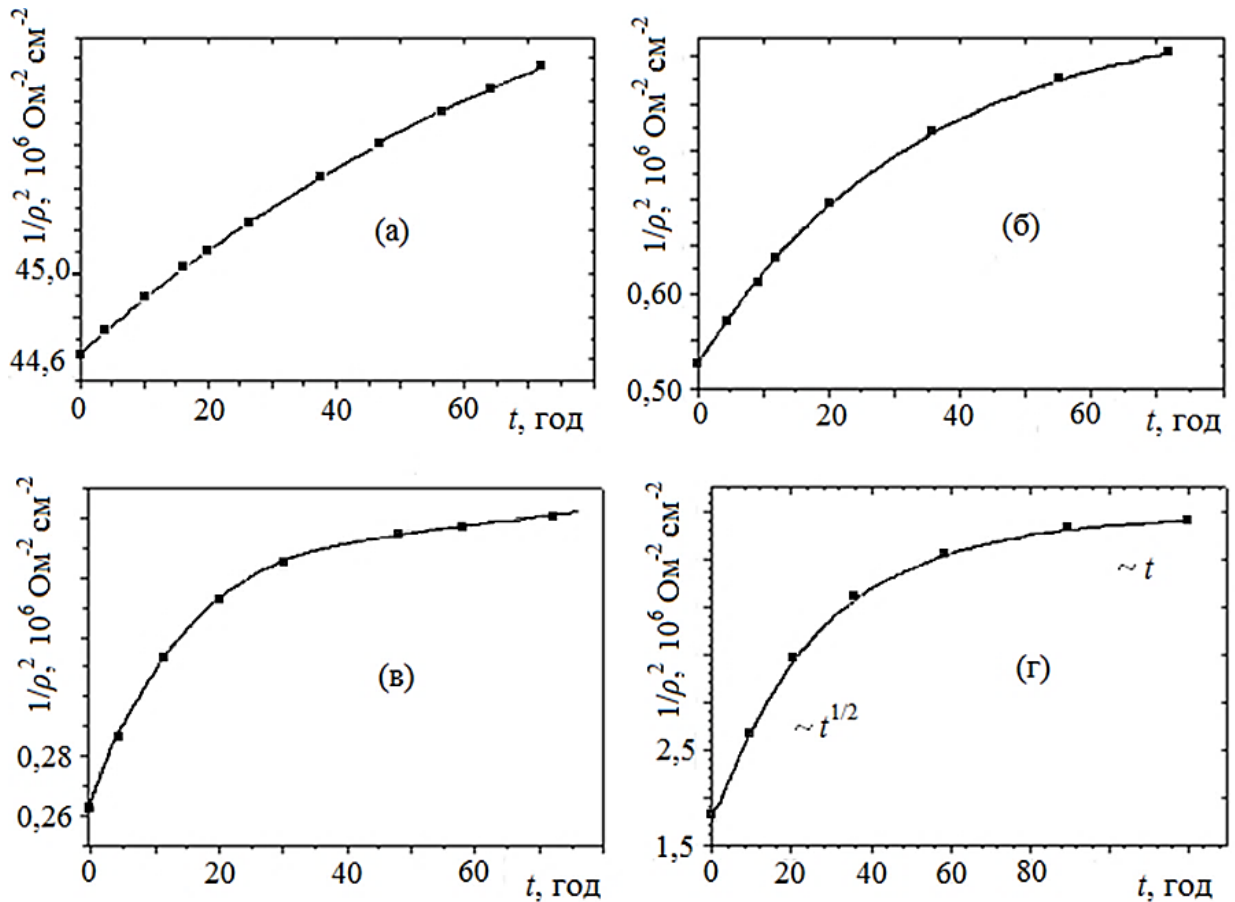


Рис. 3. Залежність $1/\rho^2 = f(t)$ для монокристалів К1–К4 (криві (а) – (г) відповідно).

Встановлено, що при заміні ітрію на гольмій відбувається істотне зміщення часових інтервалів, які відповідають механізмам одноканальної та класичної дифузії іонів кисню.

Вірогідно, у разі зразків сполуки $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ певний вплив на структурний порядок у системі може мати заміна ітрію на гольмій, який має набагато більший іонний радіус, що, у свою чергу, приводить до зміни взаємодії іонів кисню в CuO -площинах. Тому можна припустити, що у разі відхилення від стехіометрії по кисню сполука $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ повинна характеризуватися набагато більш нестійкою кисневою надструктурою в порівнянні з $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Це, у свою чергу, може чинити помітний вплив на

механізми та характер протікання дифузійних процесів в експериментальних зразках.

Четвертий розділ «Структурна релаксація в монокристалі $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в процесі прикладання-зняття високого гідростатичного тиску та дифузійна коалесценція» присвячений аналізу експериментальних даних зі зміни виду температурних залежностей електричного опору під дією високого гідростатичного тиску та після його зняття і розгляду можливого механізму перерозподілу лабільного кисню під дією тиску – дифузійної коалесценції.

У підрозділі 4.1 «Вплив тиску на температурну залежність електричного опору зразка та його фазовий склад» наведені експериментальні дані з вимірювання електроопору монокристала $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \approx 0,35$, $T_c \approx 63$ К) при прикладанні гідростатичного тиску до 4,8 кбар, після витримки під тиском, та після його зняття (див.рис.4.)

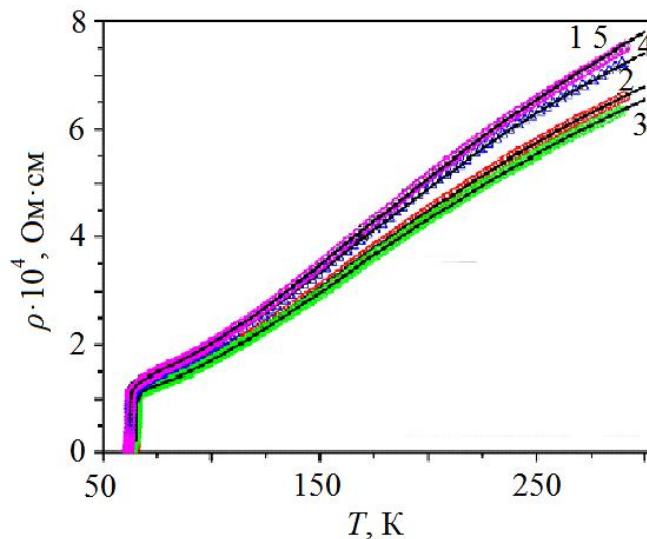


Рис. 4. Температурні залежності електроопору в ab -площині паралельно ДГ для монокристала $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Крива 1 – вихідний стан ($P = 0$); 2 – після прикладання тиску $P = 4,8$ кбар; 3 – після витримки при $P = 4,8$ кбар протягом тижня; 4 – після зняття тиску ($P = 0$); 5 – після витримки при $P = 0$ впродовж трьох діб. Точки – експериментальні дані, лінії – апроксимації згідно виразів (1) – (3).

Показано, що прикладання гідростатичного тиску приводить до загального зниження електроопору внаслідок, ймовірно, збільшення густини речовини (та, відповідно, густини носіїв заряду) та до зростання T_c , яке пов'язане, ймовірно, зі зміною параметрів кристалічної ґратки, електрон-фононою взаємодією, зв'язками між шарами, тощо – так званий "істинний" ефект тиску. При цьому змінюється вид переходу – він стає немонотонним, і ця особливість стає більш вираженою з часом витримки під тиском (див. рис. 5). Останнє може бути пов'язано з виникненням двох фаз з різною температурою переходу в нормальний стан, яке викликане перерозподілом лабільного кисню ("релаксаційний" ефект).

Припушено, що при 4,8 кбар кисень мігрує у фазу з більшою T_c , де концентрація кисню більша, тобто має місце висхідна дифузія. При $P = 0$ кисень мігрує у фазу з меншою T_c , тобто вміст кисню в зразку вирівнюється внаслідок звичайної дифузії та, зрештою, в зразку залишається одна фаза.

Відзначено, що величина "істинного" ефекту тиску не залежить від того, чи зростає тиск, чи зменшується, а величина "релаксаційного" ефекту не залежить від тиску, при якому відбувається релаксація (0 або 4,8 кбар). Тому зміни T_c в дослідженому інтервалі тисків носять зворотний характер.

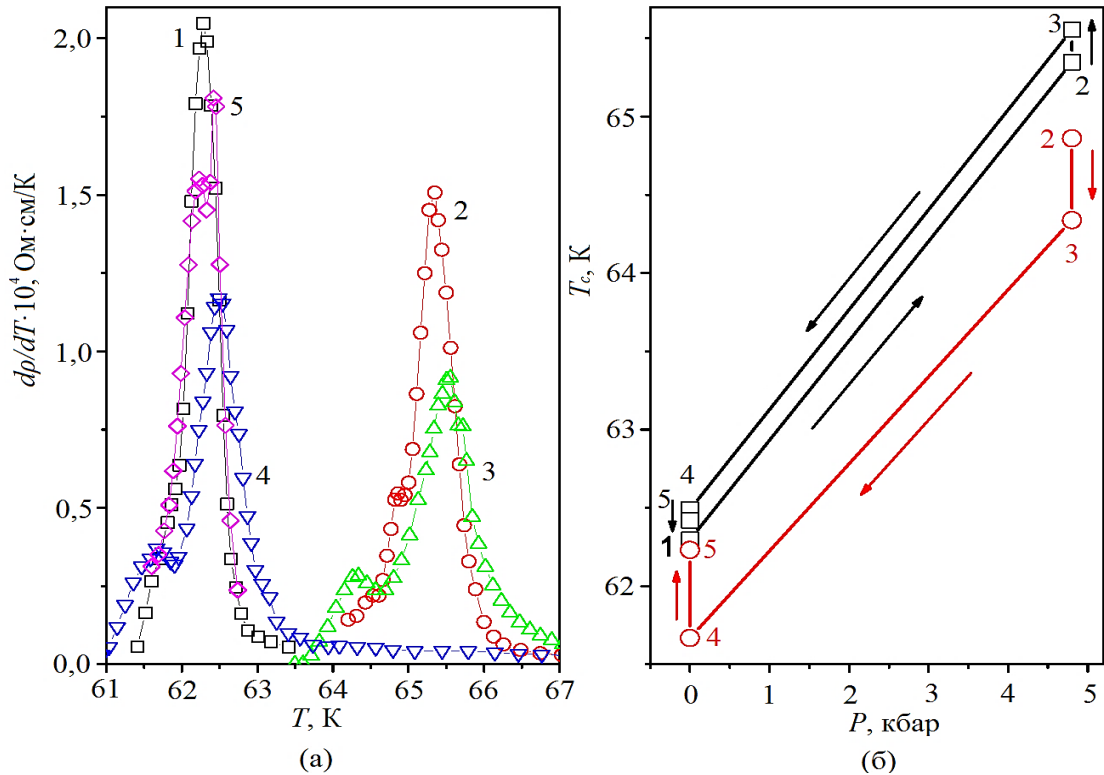


Рис. 5. Вплив тиску на фазовий склад монокристалу $\text{NbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. (а) – температурна залежність похідних dp/dT в області переходу в нормальний стан; (б) – зміни T_c при змінах тиску: \square – високотемпературна фаза; \circ – низькотемпературна фаза. Нумерація кривих (а) та станів (б) та ж, що й на рис. 4.

У підрозділі 4.2 «Перерозподіл іонів кисню в монокристалі $\text{NbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta = 0,35$) та інтенсифікація цього процесу зовнішнім гідростатичним тиском» показана можливість перерозподілу лабільних іонів кисню в недодопованих ВТНП-сполуках у рамках теорії дифузійної коалесценції виділень сторонньої фази з пересиченого розчину та вплив на цей процес гідростатичного тиску.

Із виразу для дифузійного потоку речовини пересиченої фази (у нашому випадку потік вакансій) на одиничну поверхню скупчення, з урахуванням того, що в нашому випадку «пересичення» вакансіями в кристалі характеризується параметром δ , який можна представити як $(C - C_0)/C_0$ – зведену концентрацію вакансій, слідує, що для кожного параметра

$\delta > 0$, існують скупчення вакансій, які знаходяться в рівноважному стані. Ці скупчення вакансій характеризуються деяким критичним розміром L^* :

$$L^* = \alpha / \delta,$$

де $\alpha = 2\gamma\Omega/k_B T$ (γ – питома поверхнева енергія, k_B – стала Больцмана, T – температура, Ω – об'єм, який припадає на одну вакансію).

Існування критичного розміру L^* означає, що при $L > L^*$ (де L – ефективний розмір скупчення вакансій) у зв'язку з прагненням системи встановити рівноважний стан, скупчення вакансій збільшує свій розмір, а при $L < L^*$ зменшує його, тобто розчиняється. Відзначено, що величина «пересичення», яка характеризується параметром δ , та, відповідно, величина L^* змінюються з часом й по мірі наближення до рівноваги, коли $\delta \rightarrow 0$, $L^* \rightarrow \infty$. Таким чином, в рівноважному стані всі наявні в кристалі скупчення нестехіометричних вакансій кисню повинні зникнути дифузійним шляхом завдяки виходу на поверхню кристалу.

Якщо до кристала прикладений всебічний (гідростатичний) тиск P величина критичного розміру скупчення L^* збільшується. Показано, що між критичним розміром скупчення за відсутності тиску (L^*) і при його наявності (L_P^*) існує зв'язок:

$$L_P^* = L^* / (1 - \beta P),$$

де $\beta = L^* / 2\gamma$.

Звідси слідує, що під впливом тиску, скупчення вакансій «надкритичного» розміру ($L > L^*$) переходять в розряд «підкритичних» ($L < L_P^*$), тобто таких що розчиняються.

Таким чином, тиск інтенсифікує процес розчинення скупчень вакансій у кристалі. З іншого боку, потік вакансій в будь-якому напрямку обумовлює потік іонів кисню в протилежному напрямку: $J_v = -J_o$, тому процес коалесценції скупчень вакансій (процес їх розчинення аж до повного зникнення) одночасно означає коалесценцію кисневих кластерів, тобто по мірі наближення кристала до рівноважного стану кисневі кластери повинні збільшувати свої розміри (зростати).

Таким чином показано, що гідростатичний тиск сприяє процесу коалесценції кисневих кластерів.

У підрозділі 4.3 «Апроксимація температурної залежності електроопору в інтервалі $T_c - 300$ К» показано, що оскільки залежність $\rho(T)$ для монокристалічних зразків $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ має металевий характер, її можна описати стандартною формулою Блоха-Грюнайзена, що враховує розсіяння носіїв заряду на фонах, тобто ефекти електрон-фононої взаємодії (ЕФВ), та дефектах. Також слід врахувати виникнення флуктуаційної провідності поблизу T_c . Для останньої найменшу похибку дає використання 3D-моделі Асламазова-Ларкіна. Тому загальний вираз для провідності має вигляд:

$$\sigma = \rho_{met}^{-1} + \Delta\sigma_{AL}, \quad (1)$$

де

$$\rho_{met}(T) = \frac{(\rho_0 + \rho_{ph})}{1 + C_0 \exp\left(-\frac{T_1}{T}\right)},$$

а

$$\rho_{ph} = C_n \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^n \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^n e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (2)$$

$$\Delta\sigma_{AL} = \frac{e^2}{16\hbar\xi(0)\sqrt{2\varepsilon_0 \sinh\left(\frac{2\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)}} \quad (3)$$

У (2) ρ_0 – залишковий питомий електричний опір; ρ_{ph} – питомий електроопір, обумовлений розсіянням електронів на фонах, у нашому випадку $n = 3$, що відповідає міжзонному ($s-d$) розсіянню; θ_D – температура Дебая; множник $[1 + C_0 \exp(-T_1/T)]^{-1}$ описує відхилення залежності $\rho_{met}(T)$ від лінійного ходу при високих температурах.

Вираз для флуктуаційної провідності в площині шарів (3) вибраний для обмеження області її впливу, $\varepsilon = \ln(T/T_c)$ – зведена температура, T_c – критична температура в наближенні середнього поля, $T > T_c$, ξ_c – поперечна довжина когерентності, ε_0 визначає температурний інтервал існування флуктуаційної провідності – $\varepsilon_0 = \ln(T_{fluct}/T_c)$, T_{fluct} – характеристична температура, вище за яку флуктуації відсутні.

Варіюючи параметри виразів (1) – (3), можна мінімізувати середню похибку апроксимації до рівня, близького до похибки експерименту $\sim 0.5 \div 0.9\%$. Таким чином, для кожної експериментальної залежності $\rho(T)$ був отриманий набір параметрів апроксимації по (1). Суцільні лінії на рис. 4. проведені відповідно до виразів (1) – (3).

У підрозділі. 4.4 «Вплив тиску на параметри температурної залежності електроопору в нормальному стані» проаналізовані зміни параметрів апроксимації, що були отримані в підрозділі 4.3 з рівняння Блоха-Грюнайзена, під дією гідростатичного тиску до 4,8 кбар, та вплив на ці параметри релаксаційних процесів під час витримки зразка під тиском та після його зняття.

На рис. 6 представлені графіки змін параметрів апроксимації температурної залежності нормального електроопору (див. (рис. 4.)) при зміні тиску.

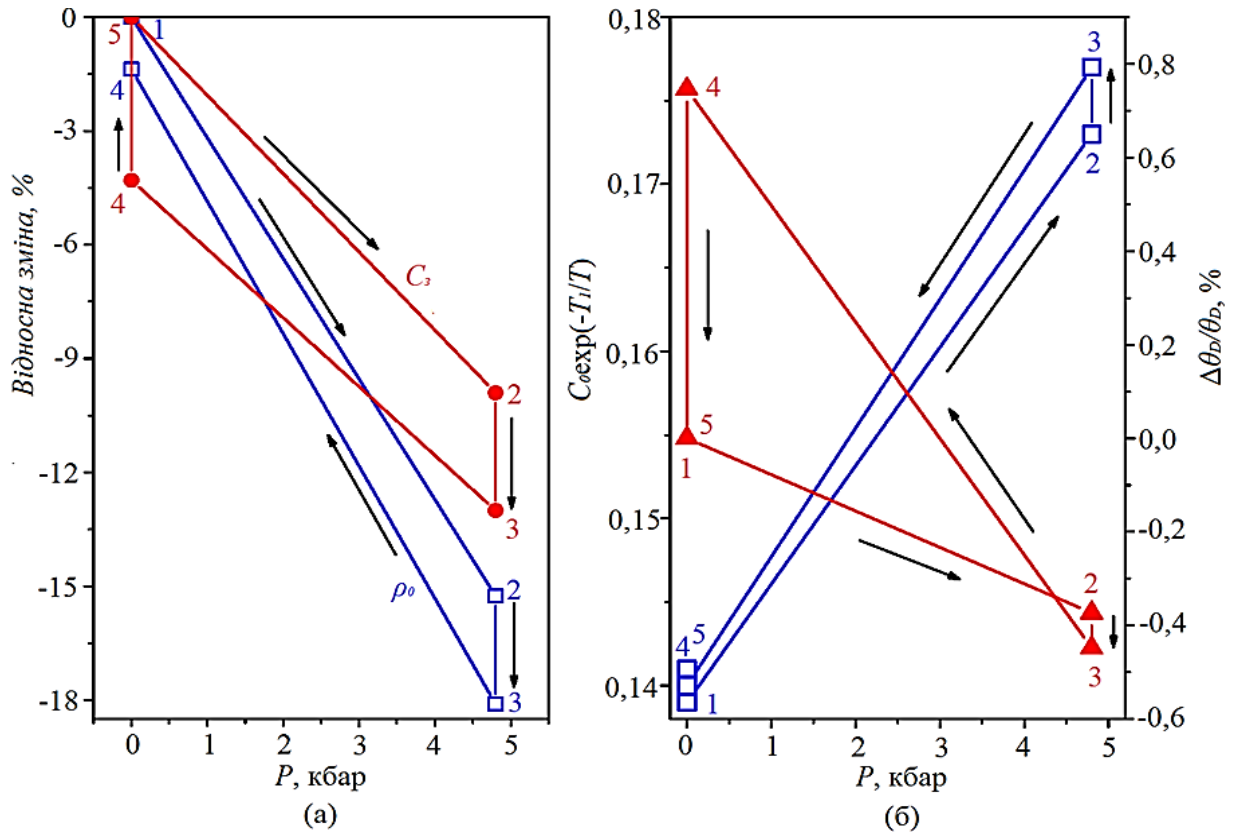


Рис. 6. Вплив тиску на параметри апроксимації температурної залежності електричного опору в нормальному стані сполуки $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. (а) – відносні зміни: залишкового електроопору ρ_0 – \square та параметра міжзонного ($s-d$) розсіяння, C_3 – \bullet ; (б) – відхилення залежності $\rho_{me}(T)$ від лінійного ходу при високих температурах, $C_0 \cdot \exp(-T_1/T)$ – \square (ліва шкала); відносні зміни температури Дебая θ_D – \blacktriangle (права шкала).

У підрозділі 4.5 «Вплив тиску на параметри флуктуаційної провідності» проаналізовані зміни величини поперечної довжини когерентності $\xi_c(0)$ та температурного інтервалу існування флуктуаційної провідності $\Delta T_{fluct} = T_{fluct} - T_c$.

Встановлено, що при усіх змінах тиску $\xi_c(0)$ зменшується і тільки витримка при $P = 0$ викликає збільшення $\xi_c(0)$, проте час такої витримки – 3 доби – виявився недостатнім для повної релаксації $\xi_c(0)$ до початкового стану – відмінність між станами складає біля 20%. Припущено, що така поведінка $\xi_c(0)$ пов'язана з тим, що на усіх етапах зміни тиску фазовий склад зразка не був рівноважним.

Що стосується температурного інтервалу існування надпровідних флуктуацій, показано, що для $\Delta T_{fluct} = T_{fluct} - T_c$ "істинний" ефект істотно перевершує "релаксаційний", тобто часи протікання процесів, що викликають виникнення псевдощільни досить малі.

У розділі 5 «Вплив легування гафнієм та цирконієм на магніторезистивні властивості керамічних сполук $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ » у підрозділі 5.1 «Вплив домішок гафнію на псевдощільнинний стан,

флуктуаційну провідність та критичну температуру оптимально допованих киснем сполук $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ проаналізований фазовий склад та температурні залежності зведеного електроопору $R(T)/R_{300}$ керамічних зразків $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ з різною концентрацією домішок гафнію (0; 5; 10; 15; 20; 37,5 ат. % Hf для зразків К1–К6 відповідно).

Встановлено, що при зниженні температури нижче деякого характерного значення T^* відбувається відхилення $R(T)/R_{300}$ від лінійної залежності, що свідчить про появу надлишкової провідності, яка, згідно з сучасними уявленнями, обумовлена переходом до псевдоцілінного режиму (ПЩ) (рис. 7).

У даний час в літературі інтенсивно дискутуються два основні механізми виникнення псевдоцілінної аномалії в ВТНП-системах. Відповідно до першого механізму, виникнення ПЩ пов'язане з флуктуаціями ближнього порядку «діелектричного» типу, що мають місце в недодопованих складах. Другий механізм передбачає формування пар носіїв заряду вже при температурах істотно вище критичної $T^* \gg T_c$ з подальшим встановленням їх фазової когерентності при $T < T_c$.

Встановлено, що зі збільшенням домішки гафнію область лінійної залежності $R(T)$ істотно звужується в порівнянні з бездомішковим зразком, а температура T^* зміщується в область високих температур до 100 К. Це, у свою чергу, свідчить про відповідне розширення температурного інтервалу існування надлишкової провідності.

Показано, також, що в досить широкому температурному інтервалі надлишкова провідність $\Delta\sigma$ описується експоненційною залежністю:

$$\Delta\sigma \sim \exp(\Delta^*/k_B T),$$

де Δ^* – величина, що визначає деякий термоактиваційний процес через енергетичну щілину – "псевдощілину".

З наближенням до T_c відбувається різке зростання величини $\Delta\sigma$. Відомо, що поблизу T_c надлишкова провідність обумовлена процесами флуктуаційного спаровування носіїв, яка може бути описана ступеневою залежністю отриманою в теоретичній моделі Лоуренца-Доніаха:

$$\Delta\sigma = \left[\frac{e^2}{16\hbar d} \right] \varepsilon^{-1} \{1 + J\varepsilon^{-1}\}^{-1/2},$$

(де $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$, де T_c – критична температура в наближенні середнього поля; $J = (2\xi_c(0)/d)^2$ – стала міжплощинного спаровування; e – заряд електрона; $\xi_c(0)$ – довжина когерентності уздовж осі c при $T \rightarrow 0$; d – характерний розмір двовимірного шару), яка в граничних випадках, коли $\xi_c \ll d$ (2D-режим), або $\xi_c \gg d$ (3D-режим), трансформується у відповідні вирази з теорії Асламазова-Ларкіна:

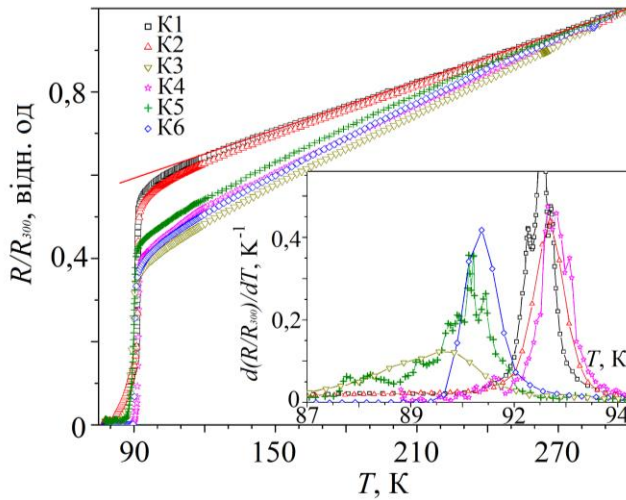


Рис. 7. Залежності зведеного електроопору $R(T)/R_{300}$ зразків керамік з домішкою гафнію К1–К6 від абсолютної температури.

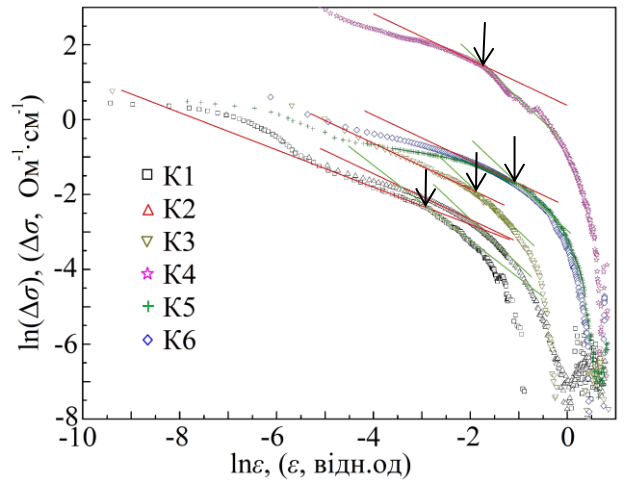


Рис. 8. Температурні залежності надлишкової провідності для зразків К1–К6 в координатах $\ln(\Delta\sigma) - \ln\varepsilon$. Стрілками показані точки 2D-3D кросовера.

$$\Delta\sigma_{2D} = \frac{e^2}{16\hbar d} \varepsilon^{-1}. \quad (4)$$

$$\Delta\sigma_{3D} = \frac{e^2}{32\hbar\xi_c(0)} \varepsilon^{-1/2}, \quad (5)$$

T_c визначається в точці максимуму на залежностях $(dR(T)/R_{300})/dT$ в області переходу в нормальний стан.

Як слідує з (4) та (5), в точці 2D-3D кросовера:

$$\xi_c(0)\varepsilon_0^{-1/2} = d/2.$$

У цьому випадку, визначивши значення ε_0 та d , можна обчислити значення $\xi_c(0)$. Встановлено, що із внесенням домішки Hf, відбувається зміна величини довжини когерентності від $\xi_c(0) = 1,39 \text{ \AA}$ у «чистому» YBaCuO до $\xi_c(0) = 3,44 \text{ \AA}$ у зразків, легованих Hf на 37,5 ат.%, а також значно зміщується по температурі точка 3D-2D кросовера (рис.8).

Підрозділ 5.2 «Магнітоопір та пригнічення переходу порядок-безпорядок у сполуках YBa₂Cu₃O_{7-δ}» присвячений аналізу температурних залежностей електричного опору керамічного зразка YBa₂Cu₃O_{7-δ}, легованого 37,5 ат.% Hf, виміряних в магнітних полях до 12 Т (рис. 9).

Показано, що прикладання магнітного поля не впливає на хід температурної залежності $R = f(T)$ при температурах, вище за критичну, одночасно призводячи до значного розширення переходу в нормальний стан, у порівнянні з досить різким ($\Delta T_c \approx 1,5 \text{ К}$) переходом, що спостерігається при $H = 0$.

При цьому зазначено, що є істотна відмінність у формі самих резистивних переходів у нормальний стан. Для бездомішкових зразків на «хвості» переходів зазвичай спостерігається різкий "кінк", а у випадку зразка з домішкою гафнію відбувається монотонне згладжування резистивного переходу. Останнє відбивається у фактичному зникненні піку на температурних залежностях похідної $dR(T)/dT$ (рис. 10).

Для дослідження переходів у нормальний стан був використаний метод Коувель-Фішера, основою якого є аналіз величини:

$$\chi = \frac{-d(\ln \Delta\sigma)}{dT}, \quad (6)$$

де $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0$ – деяка поправка до провідності, яка виникає в підсистемі, що проводить, внаслідок флуктуаційного спаровування носіїв при $T > T_c$ та визначається фазовим станом вихорової матерії при $T < T_c$. Тут $\sigma = \rho^{-1}$ – значення експериментально вимірюваної провідності, а $\sigma_0 = \rho_0^{-1} = (A + BT)^{-1}$ – доданок, що регулярно віднімається, та визначається екстраполяцією високотемпературної лінійної ділянки до області переходу. Припускаючи, що $\Delta\sigma$ розходиться як $\Delta\sigma \sim (T - T_c)^{-\beta}$ при $T \approx T_c$, з похідної (6) слідує, що $\chi^{-1} = \beta^{-1}(T - T_c)$, де β – деякий показник, що залежить від розмірності та фазового стану флуктуаційної та вихорової підсистем

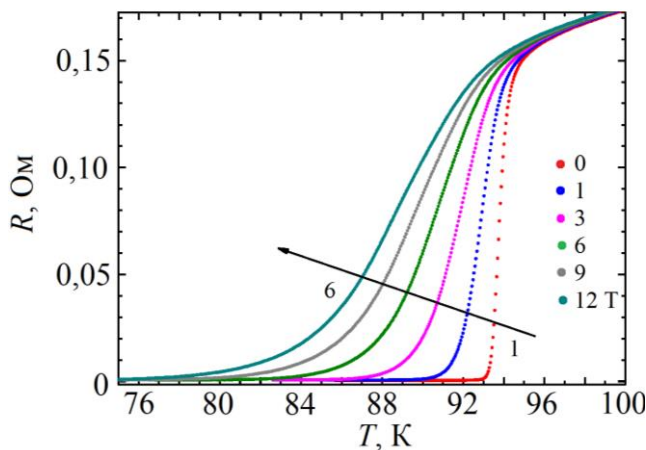


Рис. 9. Температурні залежності електроопору $R(T)$ сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ з домішкою гафнію для для $H = 0, 1, 3, 6, 9, 12$ Т – криві 1-6, відповідно.

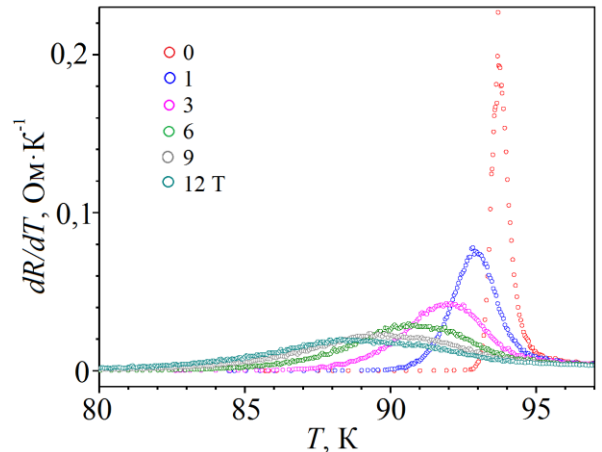


Рис. 10. Резистивні переходи в нормальний стан сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ з домішкою гафнію в координатах $dR/dT - T$.

Показані резистивні переходи в нормальний стан у координатах $\left[\frac{-d(\ln \Delta\sigma)}{dT} \right]^{-1} - T$. (рис. 11) з яких видно, що у високотемпературній області переходу на всіх кривих спостерігається досить протяжна лінійна ділянка з кутом нахилу $\beta \approx 0,5$, що свідчить про виникнення в системі тривимірного (3D) режиму існування флуктуаційних носіїв. При цьому ділянка, що відповідає 3D режиму, є істотно нестійкою в магнітному полі, що

узгоджується з літературними даними. При подальшому віддаленні від T_c у бік вищих температур відбувається збільшення абсолютного значення β , що може свідчити про існування в системі 3D-2D кросовера.

Відзначено, що до ефекту розширення та розмивання резистивного переходу при прикладанні магнітного поля може приводити присутність у системі сильних центрів пінінгу, що сприяють розмиванню вищезгаданого кінка та переходу від фази впорядкованої вихорової ґратки до фази, так званого "вихорового" або "бреггівського" скла, що обумовлено акомодациєю вихорової системи до хаотичного потенціалу пінінгу, обумовленого домішками гафнію. Іншими словами, хаотичний потенціал пінінгу порушує дальній порядок вихорової ґратки, тим самим пригнічуючи фазовий перехід першого роду та стимулюючи виникнення склоподібного стану вихорів. При цьому на резистивних переходах з'являються протяжні "хвости".

Відзначено, що на залежностях $\chi^{-1}(T)$ спостерігається скейлінг у зведених координатах $\chi^{-1}(T_c - T_{c0}) - (T - T_{c0}) / (T_c - T_{c0})$, де T_{c0} – критична температура кінця переходу в паракогерентну область, яка визначається в точці перетину лінійної ділянки, що апроксимує, так звану, паракогерентну область, з віссю температур, а T_c – температура, що відповідає середньопольовій критичній температурі, та визначається в точці максимуму на залежностях $dR(T)/dT$. При цьому, як видно з рис. 12, на експериментальних кривих найкращий скейлінг спостерігається в паракогерентній області при $T < T_c$.

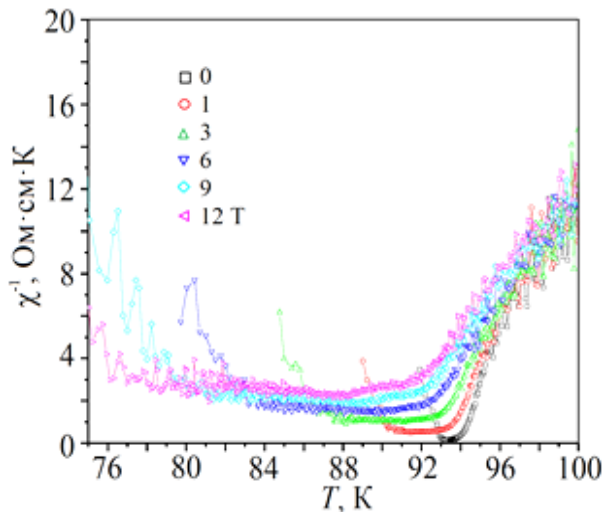


Рис. 11. Резистивні переходи в нормальний стан сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + 37,5$ ат. % Hf у координатах $\left[\frac{-d(\ln \Delta \sigma)}{dT} \right]^{-1} - T$.

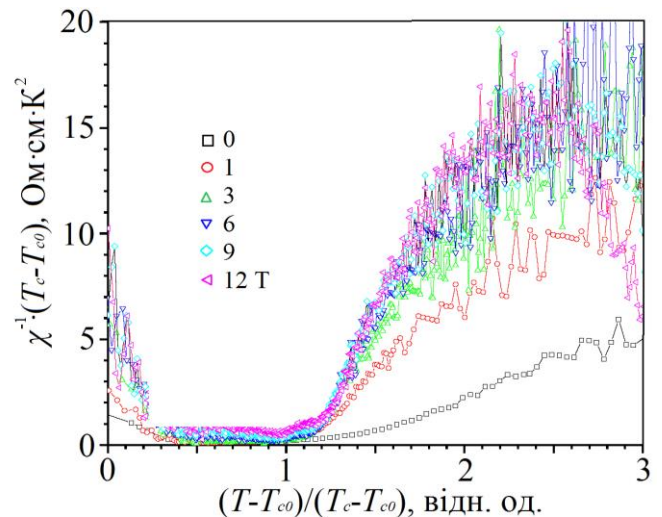


Рис. 12. Резистивні переходи в нормальний стан сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + 37,5$ ат. % Hf у зведених координатах $\chi^{-1}(T_c - T_{c0}) - (T - T_{c0}) / (T_c - T_{c0})$.

При більш високих температурах розкид кривих стає істотнішим, вірогідно унаслідок впливу пінінгу флуктуацій на фазових включеннях.

Згідно з літературними даними це вказує на здійснення в системі стану "бреггівського скла".

У підрозділі 5.3 «Вплив домішок цирконію на температурні залежності густини критичного струму оптимально допованих киснем сполук $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ » розглянуті температурні залежності густини критичного струму сполук $(1-x)\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}+x\text{ZrO}_2$, де $x = 0 \div 0,475$ в інтервалі температур $4,2 \text{ K} - T_c$, що виміряні імпульсним методом.

Встановлено, що в системі $(1-x)\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}+x\text{ZrO}_2$ із зростанням концентрації x збільшується T_c при цьому ширина переходу ΔT зменшується, а величина j_c також зростає.

Для кераміки з малим значенням x поблизу T_c (до 65 К при $x = 0,1$ та 85 К для $x = 0,2$) зміна, критичного струму добре апроксимується виразом $j_c(T) = A(1-T/T_c)^2$ (рис. 13, б), що узгоджується з літературними даними. При подальшому зростанні x залежність $j_c(T)$ поблизу T_c стає близькою до лінійної. Починаючи з $x = 0,35$ на температурній залежності j_c в інтервалі 35-50 К проявляється особливість, що полягає в зниженні швидкості зростання критичного струму зі зниженням температури. Зі збільшенням параметра x ця особливість стає чіткіше вираженою, а для $x = 0,475$ має місце різкий максимум при $T = 45 \text{ K}$ та слабка зміна $j_c(T)$ при нижчих температурах.

Така поведінка $j_c(T)$ пов'язується з можливою зміною механізмів пінінгу магнітних вихорів для різних ділянок температур.

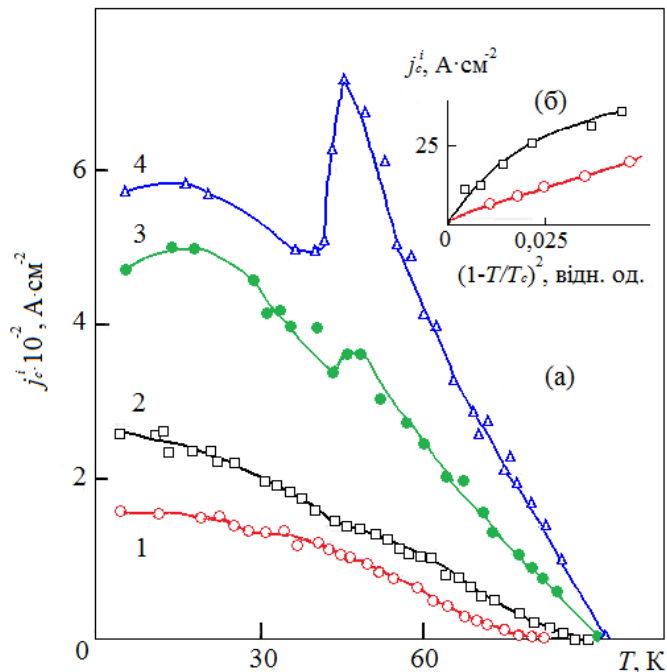


Рис. 13. Залежність критичного струму від температури в інтервалі $4,2 \text{ K} - T_c$ (а) та поблизу T_c (б) ітрієвої кераміки з концентрацією оксиду цирконію x відн. од.: 1 – 0,1; 2 – 0,3; 3 – 0,375; 4 – 0,475.

ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи була досягнута поставлена мета і встановлені механізми впливу процесів структурної релаксації, що виникає в умовах прикладання екстремальних зовнішніх чинників (високої температури, гідростатичного тиску, магнітного поля) та тривалого старіння на електро- та масопереніс у монокристалічних сполуках $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$), а також фазового розшарування та здійснення динамічних фазових переходів внаслідок легування гафнієм та цирконієм керамік $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, та отримані такі наукові та практичні результати:

1. Встановлено зміну електроопору в базисній площині оптимально допованого киснем монокристала YBaCuO , яка відбувається в процесі тривалого старіння (до 17 років) на повітрі при кімнатній температурі. У результаті старіння здійснюється розшарування зразка на фази з різними температурами переходу в нормальний стан. Ширина переходів у цих фазах значно збільшилася. Температурні залежності електричного опору зберегли металевий характер при значній зміні характеристик розсіювання, тоді як температура Дебая змінилася слабо, а поперечна довжина когерентності залишилася сталою.

2. Показано, що прискорений транспорт іонів кисню в монокристалах $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$) з різною мірою відхилення від кисневої стехіометрії на початковій стадії процесу упродовження здійснюється уздовж одновимірних скупчень нестехіометричних вакансій у режимі одноканальної дифузії (single file diffusion). Завершальний етап упродовження іонів кисню в досліджувану сполуку описується класичним механізмом дифузії іонів.

3. Встановлено, що структурна релаксація при заміні ітрію на гольмій істотно впливає на перерозподіл заряду та ефективну взаємодію в CuO -площинах, тим самим, модифікуючи дифузійні механізми в кисневій підсистемі. При цьому відбувається істотне зміщення часових інтервалів, що відповідають механізмам одноканальної та класичної дифузії іонів кисню.

4. Встановлено, що в процесі структурної релаксації, яка виникає при прикладанні зовнішнього гідростатичного тиску $P \approx 5$ кбар істотно інтенсифікується процес дифузійної коалесценції кисневих кластерів, тобто відбувається зростання їх середнього розміру.

5. Показано, що надлишкова провідність $\Delta\sigma(T)$ зразків YBaCuO , легуваних Hf, у широкому інтервалі температур $T_c < T < T^*$ описується експоненціальною температурною залежністю, а в разі наближення до T_c – задовільно описується в рамках теоретичної моделі Лоуренса-Доніаха. Легування керамічних зразків YBaCuO гафнієм приводить до розширення температурного інтервалу існування ПЩ-режиму, тим самим, звужуючи область лінійної залежності $R(T)$.

6. Показано, що прикладання постійного магнітного поля до зразків $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ з домішкою гафнію, на відміну від аналогічних, бездомішкових зразків, приводить до розмивання додаткового паракогерентного переходу на температурних залежностях надлишкової провідності в області резистивних переходів у нормальний стан. Це може бути наслідком впливу об'ємного пінінгу, зумовленого наявністю в структурі експериментального зразка фазових включень, що формуються при внесенні домішок гафнію. Внаслідок цього, при температурах нижче критичної $T < T_c$, відбувається пригнічення динамічного фазового переходу виду вихорова рідина – вихорова ґратка та здійснення в системі переходу виду вихорова рідина – вихорове "бреггівське" скло.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці у наукових фахових виданнях України

1. **Savich S.V.** Structural relaxation of $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals with a reduced oxygen content in the process of application and removal of hydrostatic pressure / **S.V. Savich**, Yu.I. Boyko, G.Ya. Khadzhay, M.G. Revyakina, R.V. Vovk, O.Ye. Avramchuk, Jacek Gralowski // Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, серія «Фізика». – 2017. – Вип. 27. – С. 59-67. (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації результатів, написання статті).

2. Бойко Ю.И. Одноканальная диффузия ионов кислорода в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ / Ю.И. Бойко, В.В. Богданов, Г.Я. Хаджай, **С.В. Савич**, Р.В. Вовк // Low Temperature Physics / Физика низких температур. – 2016. – Т. 42, № 10. – С. 1192-1197. (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації результатів). (Видання входить до міжнародних наукометричних баз Web of Science та Scopus).

3. Бойко Ю.И. Перераспределение ионов кислорода в монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, обусловленное внешним гидростатическим давлением / Ю.И. Бойко, В.В. Богданов, Р.В. Вовк, Г.Я. Хаджай, **С.В. Савич** // Low Temperature Physics / Физика низких температур. – 2018. – Т. 44, № 1. – С. 53-58. (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації результатів). (Видання входить до міжнародних наукометричних баз Web of Science та Scopus).

Наукові праці у зарубіжних наукових фахових виданнях

4. Лебедев В.П. Измерение критических параметров сверхпроводника в импульсном режиме / В.П. Лебедев, **С.В.Савич**, В.С. Крыловский, В.М. Пинто Симоес // Известия Академии наук (РАН),

Серия физическая. – 1995. – Т. 59, № 10. – С. 116-120. (Особистий внесок здобувача: розробка установки для досліджень, проведення експерименту, участь в обговоренні та інтерпретації результатів).

5. **Savich S.V.** Excess conductivity and the pseudogap state in Hf-doped $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ceramics / **S.V. Savich**, A.V. Samoilo, R.V. Vovk, O.V. Dobrovolskiy S.N. Kamchatna, Ya.V. Dolgoplova, O.A. Chernovol-Tkachenko // *Modern Phys. Let. B.* – 2016. – V. 30. – P. 1650034-1 - 1650034-9. (Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, проведення експерименту, участь в обговоренні та інтерпретації результатів, написання статті). (Видання входить до міжнародних наукометричних баз Web of Science та Scopus).

6. **Savich S.V.** Effect of Hafnium Impurities on the Magnetoresistance of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / **S.V. Savich**, A.V. Samoylov, S. N. Kamchatnaya, I.L. Goulatis, R. V. Vovk, A. Chronos, A.L. Solovjov, L.V. Omelchenko // *Journal of Low Temperature Physics.* – 2017. – V.186. – P. 285-293. (Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, проведення експерименту, участь в обговоренні та інтерпретації результатів, написання статті). (Видання входить до міжнародних наукометричних баз Web of Science та Scopus).

Наукові праці апробаційного характеру (тези доповідей на наукових конференціях)

7. **Savich S.V.** Paraconductivity of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}+HfO_2$ compounds / **S. V. Savich**, A. V. Samoylov, K.V. Tiutierieva // *Academic and Scientific Challenges of Diverse Fields of Knowledge in the 21st Century: V* всеукраїнська студентська наукова конференція з міжнародною участю, 26 лютого 2016 р. : матеріали доп. / Відповід. за вип. Чорновол-Ткаченко О.А. – Харків, 2016. – С. 255-257. (Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, проведення експерименту, участь в обговоренні та інтерпретації результатів, написання статті).

Виступ із стендовою доповіддю.

8. Процессы старения в монокристаллах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / **С.В. Савич**, Р.В. Вовк, А.В. Самойлов, К.В. Тютерева // XI Міжнародна науково-практична конференція магістрантів і аспірантів, 18-21 квітня 2017 р., Харків. Частина 1 / Відповід. за вип. к.т.н., доц. Томашевський Р.С. – Харків, 2017. – С. 178-179. (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації результатів, написання статті)

Виступ перед учасниками конференції на пленарному засіданні секції.

9. Різні механізми дифузії кисню в монокристалах $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Re = Y, Ho) при кімнатній температурі / **С.В. Савич**, Ю.І. Бойко, В.В. Богданов, Р.В. Вовк // *Сучасні тенденції розвитку української науки : Всеукраїнська наукова конференція, 11-12 квітня 2017 р., Переяслав-Хмельницький. Вип. 1 / під. ред. д.іст.н., проф. Коцури В.П.* – Переяслав-Хмельницький, 2017. – С. 148-156. (Особистий внесок здобувача: участь у

проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації результатів, написання статті).

Заочна конференція.

10. Вплив високого гідростатичного тиску на провідність монокристалів YBaCuO з односпрямованими двійниковими межами / К.В. Тютєрева, **С.В. Савич**, О.В. Самойлов, Р.В. Вовк // Розвиток наукової та інноваційної діяльності на транспорті : зб. наук. пр. 79-та Міжнародна наук.-техн. конф., 25-27 квітня 2017 р., Харків. Вип. 169 (додатковий) / під ред. Буранова Н.В., Еткало О.О., Решетилова В.В. – Харків, 2017. – С. 44-45. (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та інтерпретації результатів).

Виступ із стендовою доповіддю.

11. Suppression of order-disorder transition in Hf-doped YBaCuO compounds / **S.V. Savich**, A.V. Samoylov, R.V. Vovk, Z.F. Nazyrov, K.V. Tiutierieva // VIII International Conference for Professionals & Young Scientists "LOW TEMPERATURE PHYSICS", May 29 - June 2, 2017 : book of abstracts. – Kharkiv, 2017. – P. 68. (Особистий внесок здобувача: проведення експерименту, участь в обговоренні та інтерпретації результатів, написання статті).

Виступ із стендовою доповіддю.

12. Влияние примеси TiO_2 на магнитосопротивление керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / **С.В. Савич**, А.В. Самойлов, С.Н. Камчатная, [та ін.] // Фізичні явища в твердих тілах : матеріали конф. XIII міжнародна наукова конф., 5-8 грудня 2017 р., Харків / Відповід. за вип. Криловський В.С., Пойда В.П. – Харків, 2017. – С. 92. (Особистий внесок здобувача: проведення експерименту, участь в обговоренні та інтерпретації результатів, написання статті).

Виступ перед учасниками конференції на пленарному засіданні секції.

АНОТАЦІЯ

Савич С. В. Структурна релаксація і вплив старіння на процеси переносу у ВТНП-сполуках системи 1-2-3. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Харків, 2018.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню актуальної наукової задачі, спрямованої на встановлення механізмів впливу процесів структурної релаксації, що виникає в умовах прикладання екстремальних зовнішніх чинників (високої температури, гідростатичного тиску, магнітного поля) та тривалого старіння на електро- та масопереніс у монокристалічних сполуках $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$), а також фазового розшарування та здійснення

динамічних фазових переходів внаслідок легування гафнієм та цирконієм керамік $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

У роботі проведені експериментальні дослідження впливу тривалого відпалу (17 років) при кімнатній температурі оптимально допованого киснем монокристалу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Виявлено розшарування зразка на фази з різними температурами переходу в нормальний стан.

Проаналізовані механізми перерозподілу лабільних іонів кисню в процесі швидкого відпалу при кімнатній температурі монокристалічних зразків $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$) з різним ступенем нестехіометричності кисневої підсистеми. Встановлено двохстадійність процесу перерозподілу. На початковому етапі переміщення іонів кисню відбувається в режимі одноканальної дифузії, який з часом змінюється класичним механізмом дифузії іонів.

Досліджено вплив на структурну релаксацію слабодопованого киснем монокристалу $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta = 0,35$) гідростатичного тиску 4,8 кбар. Зміни резистивних характеристик монокристалу проаналізовані в рамках моделі дифузійної коалесценції кисневих кластерів під дією високого тиску.

У роботі експериментально досліджено вплив легування керамічних зразків сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ домішками гафнію на резистивні характеристики в широкому інтервалі температур та значень магнітного поля. Встановлено, що легування суттєво впливає на параметри псевдоцілинної та флуктуаційної аномалій, а у разі прикладання магнітного поля, сприяє пригніченню динамічного фазового переходу виду вихорова рідина – вихорова ґратка та здійсненню в системі переходу виду вихорова рідина – вихорове "бреггівське" скло.

Ключові слова: монокристали ВТНП, одноканальна дифузія, дифузійна коалесценція, кисневі кластери, надлишкова провідність, псевдоцілинна аномалія, флуктуаційна провідність, динамічні фазові переходи.

ABSTRACT

Savich S.V. "Structural Relaxation and the Impact of Aging on Transport Processes in HTSC Compounds of 1-2-3 System". – Qualification scientific paper, manuscript.

Thesis for Candidate of science degree in physics and mathematics on speciality 01.04.07 – solid state physics. – V.N Karazin Kharkiv National University, the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2018.

The thesis is devoted to the solution of the actual scientific problem on the establishment of the mechanisms of the influence of structural relaxation processes arising under the conditions of application of extreme external factors (high temperature, hydrostatic pressure, magnetic field) and prolonged aging for electro- and mass transfer in single-crystal $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ compounds ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$), as well

as phase separation and the appearance of dynamic phase transitions as a result of doping with hafnium and zirconium of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramics.

The experimental studies of the effect of prolonged annealing (17 years) at room temperature of an optimally doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystal by oxygen were carried out. A stratification of the sample into phases with different transition temperatures to the normal state is revealed.

Mechanisms of redistribution of labile oxygen ions in the process of fast annealing at room temperature of single-crystal $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ samples ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$) with different degree of non-stoichiometry of the oxygen subsystem are analyzed. The two-stage process of redistribution is established. At the initial stage of the movement of oxygen ions occurs in the regime of single-channel diffusion, which over time is replaced by the classical mechanism of ion diffusion.

The influence of hydrostatic pressure 4.8 kbar on the structural relaxation of a $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystal ($\delta = 0.35$), which is low-doped with oxygen. The changes in the resistive characteristics of a single crystal were analyzed within the framework of the diffusion coalescence model of oxygen clusters under the influence of high pressure.

The influence of doping of ceramic samples of compound $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ by impurities of hafnium on resistive characteristics over a wide range of temperatures and magnetic field values is experimentally investigated. It has been established that doping significantly affects the parameters of the pseudogap and fluctuation anomalies, and in the case of application of the magnetic field, the vortex liquid-vortex lattice suppresses the dynamic phase transition and the vortex-vortex "Bragg" glass forms in the transition system.

Keywords: single crystals of high-temperature superconductors, single file diffusion, diffuse coalescence, oxygen clusters, excess conductivity, pseudogap anomaly, fluctuation conductivity, dynamic phase transitions.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0.9. Тир. 100 прим. Зам. № 391-18.
Підписано до друку 28.08.2018. Папір офсетний.

Надруковано з макету замовника у ФОП Бровін О.В.
61022, м. Харків, вул. Трінклера, 2, корп.1, к.19. Т. (057) 758-01-08, (066) 822-71-30
Свідоцтво про внесення суб'єкта до Державного реєстру
видавців та виготовників видавничої продукції серія ДК 3587 від 23.09.09 р.