

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Міністерство освіти і науки України

*Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису*

Савич Сергій Володимирович

УДК 538.945

ДИСЕРТАЦІЯ

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

Спеціальність 01.04.07– «Фізика твердого тіла»

Подається на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.



(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник Вовк Руслан Володимирович, доктор фізико-математичних наук, професор.

Харків – 2018

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, Міністерство освіти і науки України, Харків, 2018.

Дисертаційна робота присвячена розв'язанню наукового завдання, яке полягає у встановленні фізичних закономірностей та 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 сполуках $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$), у широкому інтервалі температур, а також фазового розшарування та здійснення динамічних фазових переходів при легуванні цих сполук гафнієм та цирконієм. Дослідження проведені за допомогою вивчення температурних особливостей опору і надлишкової провідності і вилучення, у рамках сучасних модельних уявлень, інформації про зміну щільності носіїв заряду і її відповідності можливим змінам кристалічної структури зразків.

З огляду на широку перспективу практичного застосування ВТНП-сполук, проблема підвищення стабільності технологічних характеристик є одним з найважливіших напрямків сучасної фізики твердого тіла. І саме 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), є найбільш затребуваними в аспекті фундаментального та практичного застосування. 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 відносно 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.

Не зважаючи на достатньо велику кількість наявних у літературі наукових праць, присвячених вивченню впливу зовнішніх екстремальних чинників на здійснення нерівноважного стану у ВТНП-системі 1-2-3, лише відносно невелика їх частина присвячена питанням впливу ефектів старіння. При цьому дані, що наводяться, є суперечливими. Слід також відзначити, що важливе значення, при цьому, має присутність в експериментальному зразку певного виду домішок або структурних дефектів. Враховуючи вищесказане, у цій роботі було проведено порівняльне дослідження впливу швидкого та тривалого відпалювання, що приводить до старіння, на характеристики масопереносу та електротранспорту в монокристалах $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$), а також впливу на ці ж характеристики високого гідростатичного тиску. Транспортні характеристики в широкому інтервалі температур та магнітних полів вивчались на керамічних зразках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, легуваних гафнієм та цирконієм.

Внаслідок проведення дослідження за темою дисертаційної роботи одержані такі наукові результати:

1. Виявлена зміна електричного опору в базисній площині оптимально допованого киснем монокристалу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в процесі тривалого старіння (до 17 років) на повітрі при кімнатній температурі. У результаті старіння відбувається розшарування зразка на фази з різними температурами переходу в нормальний стан. Ширина переходів у цих фазах значно збільшилася. Температурні залежності опору зберегли металевий характер. Отримані експериментальні дані проаналізовані в термінах

розсіювання електронів на фононах та дефектах структури з урахуванням флуктуаційної провідності поблизу T_c згідно моделі Асламазова-Ларкіна.

2. Показано, що в сполучі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, в структурному стані, що характеризується істотним дефіцитом кисню, процес його упровадження та перерозподілу на початковому етапі насичення сполуки киснем здійснюється в режимі одноканальної дифузії, а на завершальному етапі цей процес відбувається за механізмом класичної дифузії іонів. Заміна 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 значне зміщення часових інтервалів, що відповідають різним механізмам дифузії іонів лабільного кисню.

3. Встановлено, що зовнішній тиск $P \approx 5$ кбар істотною інтенсифікує процес дифузійної коалесценції кисневих кластерів, що обумовлює зростання їх середнього розміру. Це, в свою чергу, обумовлює зміну виду залежностей $R(T)$, $T_c(t)$ та $R(t)$. Експериментальні дані проаналізовані в рамках моделі Блоха-Грюнайзена з урахуванням флуктуаційної провідності поблизу T_c згідно моделі Асламазова-Ларкіна.

4. Показано, що внесення домішки гафнію в керамічну сполуку $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ приводить до зростання числа ефективних центрів розсіювання нормальних носіїв. При цьому добавка Hf приводить до значного розширення температурного інтервалу існування псевдощільної аномалії, зменшення абсолютної величини псевдощільності та суттєвого зростання довжини когерентності. Показано, також, що в досить широкому температурному інтервалі надлишкова провідність $\Delta\sigma$ описується експоненційною залежністю, а поблизу T_c може бути описана ступеневою залежністю отриманою в теоретичній моделі Лоуренса-Доніаха.

5. Прикладання постійного магнітного поля до легованих гафнієм сполук не змінює характер температурної залежності надлишкової провідності в інтервалі $T > T_c$. Але на відміну від аналогічних, бездомішкових зразків, приводить до розмивання додаткового паракогерентного переходу на

температурних залежностях надлишкової провідності в області резистивних переходів у нормальний стан. 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 скло.

б. Показано, що внесення домішки цирконію приводить до зростання критичної температури переходу, зменшення ΔT_c , та зростання густини критичного току. Залежності $j_c(T)$ мають особливості при 35-50 К, що полягають в зниженні швидкості зростання критичного струму зі зниженням температури, а для зразка з домішкою 47,5 ат. % цирконію має місце різкий максимум при $T = 45$ К та слабка зміна $j_c(T)$ при нижчих температурах. Це може бути наслідком фазових включень, що утворюються завдяки внесенню домішок цирконію та змінюють механізми пінінгу.

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.

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

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.

Ключові слова: високотемпературні надпровідники, старіння, одноканальна дифузія, дифузійна коалесценція, надлишкова провідність, псевдощільна, флуктуаційна провідність, пінінг, 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 dissertation is devoted to the solution of the scientific problem, which consists in establishing the physical laws and mechanisms of influence of the processes of structural relaxation, which arises in the conditions of applying extreme external factors (high temperature, hydrostatic pressure, magnetic field) and prolonged aging on the electro- and mass transfer in the compounds $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$) over a wide range of temperatures as well as phase bundle and the implementation of dynamic phase transitions when doping these compounds with hafnium and zirconium. The research was carried out by studying the temperature characteristics of resistance and excessive conductivity and extraction, in the framework of modern model representations, information on the change in the density of charge carriers and its correspondence with possible changes in the crystal structure of samples.

Given the broad perspective of the practical application of HTSC-compounds, the problem of increasing the stability of technological characteristics is one of the most important directions of modern solid-state physics. And the very compounds of the so-called system 1-2-3: $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}$ or other rare earth ion) are most in demand in the aspect of fundamental and practical applications. This is due not only to the presence of sufficiently high critical parameters (critical temperature ($T_c \approx 92$ K), intensity of the second critical magnetic field (H_{c2}) and the critical transport current density ($j_c \approx 10^6 \text{A/cm}^2$ for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$)), but also the relative simplicity of their synthesis and the ability to vary the physical characteristics of these systems by changing the content of

oxygen and the complete or partial replacement of component components. At the same time, the presence of labile oxygen in these compounds may contribute to the emergence of a nonequilibrium state in them, which manifests itself at the application of high pressure, with a spin-like change in temperature or during aging with prolonged during annealing.

Despite the sufficiently large number of scientific works available in the literature devoted to the study of the influence of external extreme factors on the implementation of the nonequilibrium state in the HTSC system 1-2-3, only a relatively small part of them is devoted to the effects of aging effects. The given data is contradictory. It should also be noted that it is important, in this case, that there is a certain type of impurities or structural defects in the experimental sample. Taking into account the foregoing, a comparative study of the effect of rapid and prolonged annealing that leads to aging on the characteristics of mass transfer and electric transport in $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$) single crystals and the effect on these same high-pressure hydrostatic characteristics was performed in this work. The transport characteristics in a wide range of temperatures and magnetic fields were studied on ceramic samples $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, doped with hafnium and zirconium.

As a result of the research on the topic of the dissertation, the following scientific results were obtained:

1. A change in the electric resistivity in the base plane of the optimally oxygen-doped YBaCuO single crystal in the process of prolonged aging (up to 17 years) in air at room temperature was detected. As a result of aging, the stratification of the sample occurs in a phase with different temperatures of transition to a normal state. The width of the transitions in these phases has increased significantly. The temperature dependence of the resistance retained the metallic character. The experimental data obtained are analyzed in terms of the scattering of electrons by phonons and defects, taking into account fluctuation conductivity near T_c , in accordance with the Aslamazov-Larkin model.

2. It was shown, that in the compound of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, in a structural state characterized by a significant oxygen deficit, the process of its introduction and redistribution at the initial stage of saturation of the compound by oxygen is carried out in the mode of single-channel diffusion, and at the final stage this process takes place according to the mechanism of classical diffusion of ions. The replacement of yttrium on holmium significantly affects the redistribution of charge and effective interaction in CuO-planes, thereby modifying the diffusion mechanisms in the oxygen subsystem. At the same time, there is a significant shift of time intervals that correspond to different mechanisms of diffusion of labile oxygen ions.

3. It was established, that the external pressure $P \approx 5$ kbar significantly intensifies the process of diffusion coalescence of oxygen clusters, which causes an increase in their average size. This, in turn, causes the change in the type of dependencies $R(T)$, $T_c(t)$ and $R(t)$. Experimental data are analyzed in the framework of the Bloch-Gruneisen model with allowance for fluctuation conductivity near T_c according to the Aslamazov-Larkin model.

4. It is shown that the addition of hafnium to the ceramic compound $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ leads to an increase in the number of effective scattering centers of normal carriers. In this case, the additive Hf leads to a significant expansion of the temperature interval of the existence of the pseudogap anomaly, a decrease in the absolute value of the pseudogap and a significant increase of the length of the coherence. It is also shown that, in a rather broad temperature interval, the excess conductivity $\Delta\sigma$ is described by an exponential dependence, and near T_c can be described by the degree dependence obtained in the theoretical model of Lawrence-Doniach.

5. The attachment of a constant magnetic field to doped hafnium compounds does not change the nature of the temperature dependence of excess conductivity in the interval $T > T_c$. But unlike analogous, homeless samples, it leads to the erosion of an additional paracoherent transition on the temperature dependences of excess conductivity in the field of resistive transitions to a normal

state. At temperatures below the critical $T < T_c$, there is a suppression of the dynamic phase transition of the species vortex fluid – vortex lattice and the implementation of a transition system of the species vortex fluid – vortex glass.

6. It is shown that the introduction of zirconium impurity leads to an increase in the critical transition temperature, a decrease in ΔT_c , and an increase in the critical current density. The dependencies $j_c(T)$ have peculiarities at 35-50 K, which consist in reducing the rate of growth of the critical current with a decrease in temperature, and for a specimen with an admixture of 47.5 at. % zirconium has a sharp maximum at $T=45$ K and a slight change in $j_c(T)$ at lower temperatures. This may be due to the phase inclusions formed by the introduction of zirconium impurities and changing the pinning mechanisms.

The main scientific results of work can be used for the further development of physical representations about the microscopic nature of the phenomenon of high-temperature superconductivity. The main practical value of the obtained results is that they can be used to predict the current carrying capacity of the HTS materials in a magnetic field when the concentration of point and plane defects is changed. The results of research on the influence of aging processes on the dynamics of the magnetic flux and the resistive characteristics of the textured samples can be used in the creation of permanent magnets or energy accumulators on the basis of HTSC compounds. A number of the obtained results can be used in the preparation of bachelors and masters, especially in the teaching of special courses and conducting laboratory workshops.

On the theme of the dissertation, the author has co-authored 12 scientific works. Among them, 6 articles in scientific journals and 6 abstracts at scientific conferences.

Thesis consists of introduction, 5 sections, conclusions, notes, list of used sources and 1 supplement. The content of the research is presented on 116 pages, including 31 drawings and 5 tables. List of used sources, presented in 15 pages, contains 142 bibliographic names.

Keywords: high-temperature superconductors, aging, single file diffusion, diffusion coalescence, excess conductivity, pseudogap, fluctuation conductivity, pinning, dynamic phase transitions.

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 Gralewski // 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramics / **S.V. Savich**, A.V. Samoilov, R.V. Vovk, O.V. Dobrovolskiy S.N. Kamchatna, Ya.V. Dolgopolova, 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / **S.V. Savich**, A.V. Samoylov, S. N. Kamchatnaya, I.L. Goulatis, R. V. Vovk, A. Chroneos, 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}+\text{HfO}_2$ 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. Процеси старення в монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / **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 $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$) 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. Тютерева, **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. Nazurov, 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 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / **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

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1 КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, ДЕФЕКТИ ТА МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВТНП-СПОЛУК СИСТЕМИ 1-2-3 (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)	15
1.1 Кристалічна структура сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	15
1.1.1 Елементарна комірка	15
1.1.2 Структурні дефекти в сполуці $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	17
1.1.3 Вплив дефектів на нормальний електротранспорт сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	18
1.2 Фазова діаграма	20
1.3 Вплив магнітного поля на надлишкову парапровідність.....	23
1.4 Нерівноважний стан	24
1.4.1 Вплив температури на нерівноважний стан.....	24
1.4.2 Вплив тиску на нерівноважний стан	26
1.4.3 Старіння	27
1.5 Одноканальна дифузія.....	28
1.6 Експериментальні факти, що свідчать на користь гіпотези про дію механізму одноканальної дифузії іонів кисню в оксидному надпровіднику $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	32
1.7 Постановка завдання до дисертаційної роботи	39
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ	41
2.1 Вирощування ВТНП – монокристалів системи 1-2-3 та приготування зразків для резистивних досліджень	42
2.1.1 Методика вирощування монокристалів $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ без домішок	42
2.1.2 Приготування зразків з різним ступенем відхилення від	

кисневої стехіометрії.....	45
2.1.3 Методика синтезу керамічних зразків $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, легованих домішками Hf та Zr.....	45
2.1.4 Структурні дослідження сполук $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	45
2.2 Вимірювальні методики.....	47
2.2.1 Методика дослідження електротранспорту та динаміки магнітного потоку.	49
2.2.2 Методика проведення вимірювань при високому гідростатичному тиску	51
2.2.2.1 Камера високого тиску до 14 кбар	51
2.2.2.2 Визначення величини тиску в мультиплікаторі	53
2.2.3 Імпульсний метод вимірювання критичного струму.....	53
2.2.4 Точність вимірювань та обробка експериментальних даних	53
Висновки до розділу 2.....	57
РОЗДІЛ 3 СТРУКТУРНА РЕЛАКСАЦІЯ В МОНОКРИСТАЛАХ $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Re = Y, Ho) У ПРОЦЕСІ ШВИДКОГО ТА ТРИВАЛОГО ВІДПАЛУ ТА ОДНОКАНАЛЬНА ДИФУЗІЯ.....	58
3.1 Вплив тривалого відпалу на електротранспорт у монокристалі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	58
3.2 Релаксація електричного опору в монокристалах $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Re = Y, Ho) при кімнатній температурі на повітрі	66
Висновки до розділу 3.....	73
РОЗДІЛ 4 СТРУКТУРНА РЕЛАКСАЦІЯ В МОНОКРИСТАЛІ $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ В ПРОЦЕСІ ПРИКЛАДАННЯ-ЗНЯТТЯ ВИСОКОГО ГІДРОСТАТИЧНОГО ТИСКУ ТА ДИФУЗІЙНА КОАЛЕСЦЕНЦІЯ	74
4.1 Вплив тиску на температурну залежність електричного опору зразка та його фазовий склад	75
4.2 Перерозподіл іонів кисню в монокристалі $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta = 0,35$) та інтенсифікація цього процесу зовнішнім гідростатичним тиском	80

4.3 Апроксимація температурної залежності електричного опору в інтервалі T_c-300 К	85
4.4 Вплив тиску на параметри температурної залежності електроопору в нормальному стані	87
4.5 Вплив тиску на параметри флуктуаційної провідності	89
Висновки до розділу 4.....	92
РОЗДІЛ 5 ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ ГАФНІЄМ ТА ЦИРКОНІЄМ НА МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІЧНИХ СПОЛУК $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	
93	
5.1 Вплив домішок гафнію на псевдощільний стан, флуктуаційну провідність та критичну температуру оптимально допованих киснем сполук $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	94
5.2 Магнітоопір та пригнічення переходу порядок-безпорядок у сполуках $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	103
5.3 Вплив домішок цирконію на температурні залежності густини критичного струму оптимально допованих киснем сполук $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$...	111
Висновки до розділу 5.....	114
ВИСНОВКИ.	115
ПРИМІТКА.....	117
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	118
Додаток А	135

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

- АЛ – теорія Асламазова-Ларкіна
 БЕК – бозе-ейнштейнівська конденсація
 БКШ – теорія Бардіна-Купера-Шріфера
 ХСГ – хвиля спінової густини
 ХЗГ – хвиля зарядової густини
 НП – надпровідність
 ВТНП – високотемпературна надпровідність
 ДГ – двійникові границі
 МТ – теорія Макі-Томпсона
 ЛД – теорія Лоуренца-Доніаха
 ПЩ – псевдощілинний стан
 ФП – флуктуаційна провідність
 ЯМР – ядерний магнітний резонанс
 ARPES – фотоемісія з кутовим розподілом
 NAFL – теорія «nearly antiferromagnetic Fermi liquid»
 RVB – теорія резонуючих валентних зон
 H – напруженість магнітного поля
 H_{c2} – напруженість другого критичного магнітного поля
 d – товщина двовимірного шару
 J – транспортний струм
 J_c – критичний транспортний струм
 j – густина транспортного струму
 j_c – густина критичного транспортного струму
 k_B – константа Больцмана
 $N(E_F)$ – густина станів на рівні Фермі
 $N(E)$ – тривимірна густина станів
 T_c^{max} – максимальне значення T_c
 n^{max} – максимальна кількість дірок на площину CuO(2)

n^{min} – мінімальна кількість дірок на площину $\text{CuO}(2)$

n^{opt} – кількість дірок на площину $\text{CuO}(2)$, при якій $T_c = T_c^{max}$

$R(\infty)$ та $R(0)$ – рівноважне та початкове значення електроопору, відповідно

T_c – критична температура

T^* – температура відкриття псевдощілини

T_{fluct} – характеристична температура, вище за яку надпровідні флуктуації відсутні.

$t_f = (T_{fluct} - T_c) / T_c$ – відносна протяжність реалізації ФП-режиму

$t^* = (T^* - T_{fluct}) / T_f$ – відносна протяжність реалізації ПЩ-режиму

$\Delta\sigma$ – надлишкова провідність

$\varepsilon = (T - T_c) / T_c$ – зведена температура

Δ – енергія активації

Δ^* – величина, що визначає деякий термоактиваційний процес через енергетичну щілину – «псевдощілину»

δ – дефіцит кисню

ε_0 – зведена температура в точці 2D-3D кросовера

λ – константа електрон-фононої взаємодії

ξ_{ab} та ξ_c – довжина когерентності вздовж і впоперек шарів, відповідно

λ_c, λ_{ab} – глибина проникнення вздовж та впоперек шарів, відповідно

ρ_{ab} – питомий електроопір в ab -площині

ρ_c – питомий електроопір уздовж вісі c

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження.

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: $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Re = Y або інший рідкоземельний іон). Це зумовлено не лише наявністю у них достатньо високих критичних параметрів (критичної температури ($T_c \approx 92$ 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 псевдощілинної 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, темами та грантами. 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 у рамках виконання держбюджетних НДР:

1. "Розробка технології отримання новітніх нанокompозитних 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.

Здобувач брав участь у виконанні цих науково-дослідницьких роботах як виконавець – аспірант.

Мета та основні 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в інтервалі температур $T_c-300\text{K}$.

8. Проаналізувати вплив легування гафнієм на умови реалізації 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

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 $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$) та в керамічних зразках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, легованих гафнієм та цирконієм.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань були використані експериментальні методи фізики твердого тіла та фізики низьких температур. Монокристали $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$) вирощували за розчин-розплавною методикою в золотому тиглі в умовах слабкого температурного градієнта. Зразки кераміки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ були синтезовані методом твердофазного спікання сполук Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO (усі марки ОСЧ), узятих у відповідних молярних співвідношеннях. Для отримання зразків з добавкою гафнію або цирконію в початкову шихту додавали різну кількість вагових % Hf_2O_3 , HfO_2 чи ZrO_2 , відповідно. Рентгенографічні дослідження структури та фазового складу експериментальних зразків були проведені на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 у фільтрованому Cu-K_α -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 вимірювання проводили стандартним 4-х контактним методом. Вимірювання в умовах прикладання високого тиску проводили в мультиплікаторі типу поршень-циліндр. Тиск у робочій камері визначали манганіновим датчиком. Температуру експериментальних зразків вимірювали мідно-константановими термопарами, вугільним та платиновим термометрами електроопору. Падіння 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 псевдощільної аномалії.

5. Показано, що внесення домішки цирконію в керамічну сполуку $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ у 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 псевдощілинної аномалій, які проявляються при легуванні сполук $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 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 $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$) 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, на основі яких він спільно з науковим керівником сформулював висновки дисертаційної роботи.

Дисертації співавторів, у яких було використано результати спільних робіт:

Омельченко Л. В. Надлишкова провідність в купратних високотемпературних надпровідниках $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Pr}$): дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук: 01.04.07 / Омельченко Людмила Валеріївна – Харків, 2017. – 120 с.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях: 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; Всеукраїнській науковій конференції «Сучасні тенденції розвитку української науки» 11-12 квітня 2017 р., Україна, м. Переяслав-Хмельницький; XI Міжнародна

науково-практична конференція магістрантів і аспірантів, 18-21 квітня 2017 р., Україна, м. Харків, НТУ «ХП»; 79-тій Міжнародній науково-технічній конференції «Розвиток наукової та інноваційної діяльності на транспорті», 25-27 квітня 2017 р., Україна, м. Харків, УкрДузт; 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; 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.

РОЗДІЛ 1
КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, ДЕФЕКТИ ТА МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ВТНП-СПОЛУК СИСТЕМИ 1-2-3
(ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

Як відомо з численних теоретичних та експериментальних досліджень, магніторезистивні характеристики кожного конкретного експериментального зразка ВТНП істотним чином залежать від даного інтервалу температур та магнітних полів, від топології, розмірів, просторового розподілу та концентрації дефектів кристалічної структури, а в анізотропних надпровідниках – ще й від орієнтації зовнішнього магнітного поля відносно кристалографічних осей кристалу. У цьому огляді наведений стислий аналіз наявних теоретичних та експериментальних результатів, що отримані при дослідженнях магніторезистивних характеристик у ВТНП-сполуках системи 1-2-3. Наведені дані про кристалічну структуру та особливості дефектного ансамблю таких сполук, а також виділені основні питання, що не знайшли свого теоретичного та експериментального розв'язання.

1.1 Кристалічна структура сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

1.1.1 Елементарна комірка. Структура та властивості сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ безпосередньо пов'язані з індексом δ , що характеризує вміст вакансій кисню. Методами рентгенівської та нейтронної дифракції [1, 2] встановлено, що в межах зміни кисневої стехіометрії $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ існують дві фази [2]. На рисунку 1.1 (а) та (б) показані елементарні осередки для складів з мінімальним та максимальним вмістом кисню ($\delta = 0$ та $\delta = 1$). Елементарна комірка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ є ромбічна ($Pmmm$), а елементарна комірка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ – тетрагональна ($P4/mmm$).

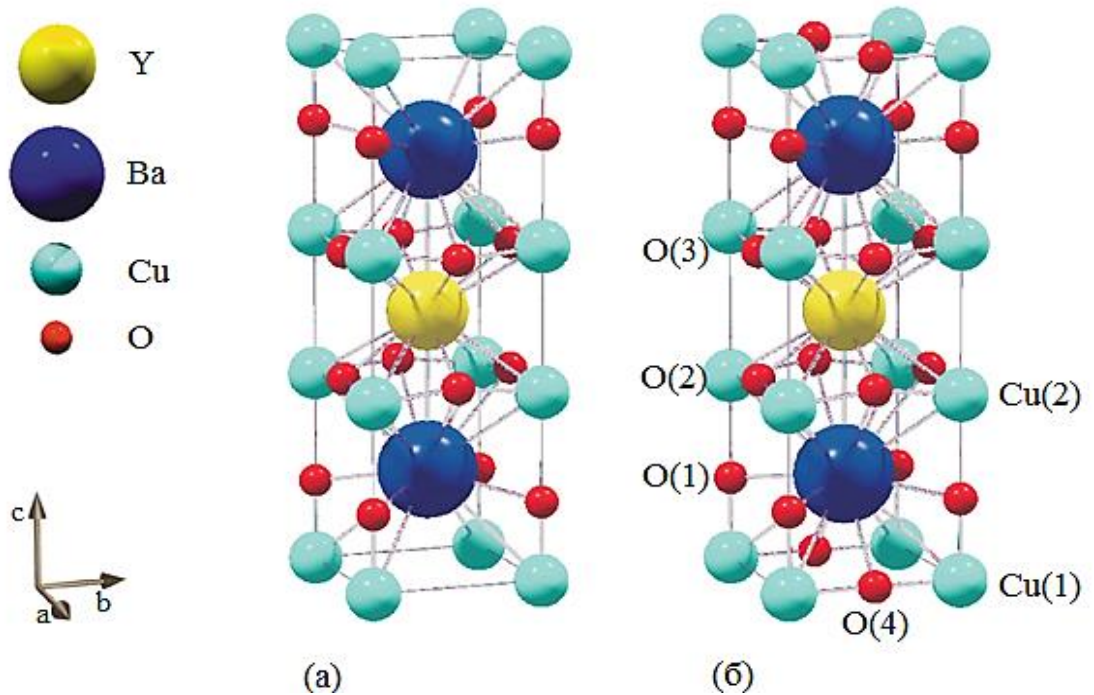


Рис. 1.1. Кристалічна ґратка сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [2]

а) сполука $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, б) сполука $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

В обох випадках структура є похідною від структури перовскіта з потрійним, за рахунок впорядкування катіонів по типу Ва-У-Ва, значенням періоду c . Дві третини атомів міді (позиція $\text{Cu}(2)$) знаходяться в пірамідальній координації (4+1) тетрагона атомів кисню, причому останні зміщені з базисної площини пірамід приблизно на $0,3 \text{ \AA}$ уздовж осі c . Одна третина атомів міді ($\text{Cu}(1)$) знаходиться в базисній площині та має змінну координацію по кисню (рис. 1.1). У структурі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (координаційне число $\text{Cu}(1)$ дорівнює 4) можна виділити лінійні ланцюжки, утворені плоскими квадратами $\text{Cu}(1)$ та атомами кисню $\text{O}(4)$, витягнутими уздовж осі b . У разі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ в базисній площині атоми кисню відсутні повністю тому атоми $\text{Cu}(1)$ мають координаційне число по кисню рівне двом. Заселеність кисневих позицій у базисній площині визначає, таким чином, кисневу нестехіометрію $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [3].

1.1.2 Структурні дефекти в сполучі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. У монокристалах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, що не мають домішок, у залежності від дефіциту кисню та технології їх синтезу, спостерігаються такі структурні дефекти: точкові дефекти типу вакансій (вакансії кисню), які формуються в площині CuO , планарні дефекти типу (001), границі двійників, дислокації та так звані $2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$ структури [4], що спостерігаються при дефіциті кисню, коли $\delta = 0,2 - 0,1$

Плоскими дефектами є площини двійникування, які утворюються при "тетра-орто" переході та мінімізують пружну енергію кристала. Границі двійників мають тетрагональну структуру, як результат присутності шарів, які містять вакансії кисню, що розташовані уздовж границі двійника [5]. Дослідження на електронному мікроскопі показали [5], що на початковій стадії переходу від тетрагональної ґратки до орторомбічної утворюються зародки доменів, у яких формуються два види когерентних поверхонь розділу (110) та (110). Це може служити причиною утворення структури типу "твіду" при перекритті близьких мікродвійників. Період такої структури залежить від вмісту кисню та може змінюватися при легуванні трьох валентним металом. У праці [6] досліджено вплив на параметри структури легування алюмінієм. На початковій стадії формування мікродоменів формування ДГ відбувається за допомогою процесу дифузії структурних вакансій в CuO шарах. Поширення ДГ здійснюється завдяки руху двійникових дислокацій під дією механічних напружень.

Лінійні дефекти (дислокації) більше характерні для текстурованих зразків та епітаксціальних плівок. Джерелом цього типу дефектів можуть служити дислокації невідповідності, що породжуються границею розділу плівка-підкладка в плівкових зразках, та дислокації невідповідності, що породжуються на границі розділу фаз $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ та $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ у плавлених текстурованих зразках. У плівках значення густини дислокацій становить близько $1,4 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ [7].

Висока густина дислокацій в монокристалах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ може бути отримана при вирощуванні кристалів у процесі протікання перитектичної реакції [7], що, ймовірно, пов'язано з наявністю дрібних включень фази $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$. У кристалах же, що вирощуються розчин-розплавним методом густина дислокацій складає близько $5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ [8]. Відзначимо, що густина дислокацій може бути значно збільшена при термічній або механічній обробці матеріалів [9].

Нестехіометричність за вмістом кисню приводить до того, що точкові дефекти (вакансії кисню) присутні у всіх зразках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. При цьому коефіцієнт заповнення близький до одиниці для всіх кисневих позицій, за винятком $\text{CuO}(4)$. Можливе утворення надструктур при періодичному розподілі вакансій кисню, у залежності від дефіциту кисню. Густина вакансій кисню досить велика й при $\delta = 0,03$ складає близько 10^{26} м^{-3} [4].

Точкові дефекти можуть бути отримані за рахунок вакансій інших складових сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. У праці [10] є повідомлення про систематичний дефіцит міді в площинах CuO , який може досягати значень 0,09. Точкові дефекти також можуть бути отримані при легуванні. Найчастіше, елементи, якими легують сполуку $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, упроваджуються у позиції $\text{Cu}(1)$, за винятком рідкоземельних елементів та Sr [4, 10]. Як правило, Sr упроваджується у позиції атомів Ba , іони ж рідкоземельних елементів та K заміщають атоми ітрію.

Додаткові дефекти можуть бути створені при опромінюванні [11, 12]. Залежно від типу частинок та їх енергії, можуть бути створені як точкові, так і лінійні дефекти (треки важких частинок з високою енергією) [13].

1.1.3 Вплив дефектів на електротранспорт сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ у нормальному стані. Наявність домішок [14] та нестехіометрія за вмістом кисню [4], суттєво впливають на транспортні властивості ВТНП-матеріалів. Так, питомий електроопір при кімнатній температурі монокристалів $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ із вмістом кисню близьким до стехіометричного становить $\rho_{ab} =$

200 мкОм·см в ab -площині та $\rho_c = 10$ мОм·см уздовж осі c [4]. У досконалих монокристалах електропровідність має металевий характер у всіх кристалографічних напрямках [15]. Однак, навіть незначне відхилення від стехіометрії при $\delta \leq 0,1$ приводить до залежності $\rho_c(T)$ напівпровідникового характеру, при збереженні металевого характеру залежності $\rho_{ab}(T)$. При подальшому зменшенні вмісту кисню зменшується густина носіїв струму та, відповідно, зменшуються електро- та теплопровідні характеристики надпровідника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, а при дефіциті кисню $\delta \geq 0,6$ спостерігається перехід метал-ізолятор [4]. Допування монокристалів $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ елементами металів, за винятком випадків наведених вище, приводить до заміщення атомів міді у площинах CuO . При цьому дані про ступінь впливу такої заміни значною мірою суперечливі. Наприклад, у статті [16] повідомляється, що згідно даних різних авторів, зростання величини питомого електроопору ρ_{ab} в кристалах $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-z}\text{Al}_z\text{O}_{7-\delta}$ при $z = 0,1$ може бути менше 10%, або вона може збільшуватися в два рази при тій же концентрації Al . До такої розбіжності, ймовірно, приводять технологічні особливості вирощування монокристалів у корундових тиглях. При цьому упродовження Al відбувається неконтрольованим чином і виникає неоднорідний розподіл Al по об'єму кристалів. Зокрема, про неоднорідність розподілу Al свідчать широкі переходи в нормальний стан ($\Delta T_c \approx 2$ К). В параметрах надпровідного стану є також істотні розбіжності.

Легування $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, що приводить до заміщення ітрію іонами рідкоземельних елементів, практично не змінює транспортні характеристики нормального та надпровідного стану [17]. Виняток становить заміна атомів ітрію на празеодим. В області концентрацій $y \leq 0,05$ концентрація носіїв струму та ρ_{ab} в надпровіднику $\text{Y}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ слабо залежить від концентрації Pr [17,18]. При $y \approx 0,5$ спостерігається різке зменшення концентрації носіїв струму, а при $y > 0,5$ спостерігається залежність $\rho(T)$, яка характерна для напівпровідників [18].

Як вже зазначалося вище, у монокристалах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ є плоскі дефекти – границі двійників. В праці [19] досліджували вплив цих дефектів на транспортні властивості в нормальному стані, та було показано, що двійники є ефективними центрами розсіювання носіїв струму. Згідно з [19], довжина вільного пробігу електронів у монокристалах дорівнює 0,1 мкм, що на порядок менше відстані між двійниками, тому максимальне відносне збільшення електричного опору за рахунок розсіювання на двійниках може складати до 10%. Приблизно таке ж збільшення електроопору спостерігали при протіканні струму впоперек двійників, у порівнянні з електроопором при протіканні струму вздовж двійників [20].

1.2 Фазова діаграма

У високотемпературних надпровідниках, як видно з їх фазової діаграми (рис. 1.2), при зміні кисневого індексу діелектрична антиферромагнітна фаза змінюється на металеву, а потім й на надпровідну [21].

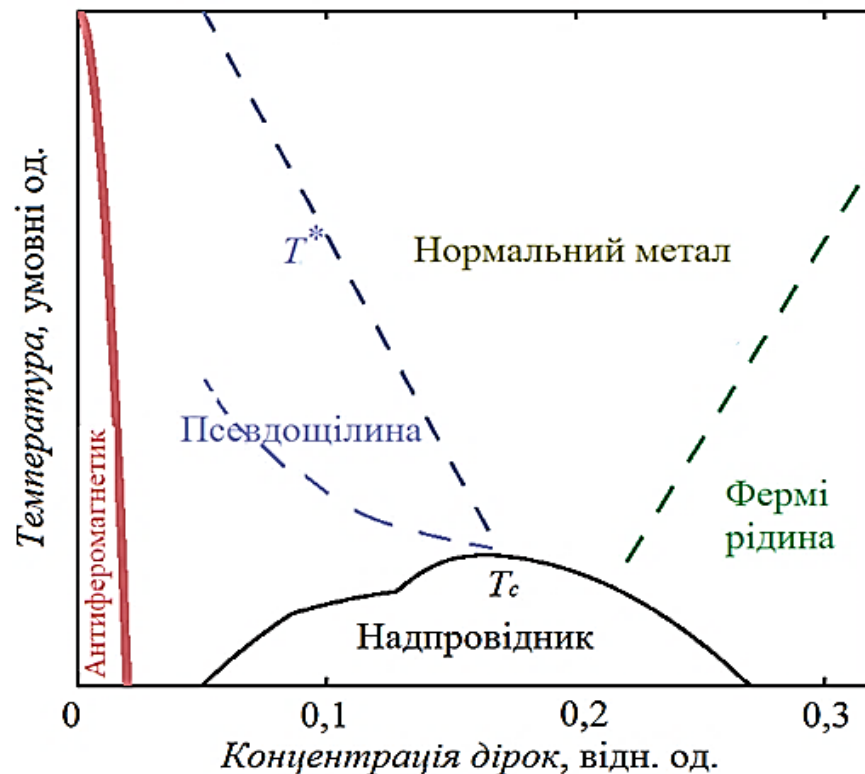


Рис. 1.2. Варіант фазової діаграми ВТНП-купратів згідно [23].

Вище за точку надпровідного переходу, коли вміст кисню менший за оптимальний, було виявлено виникнення, так званої, псевдоцілінної фази (значне зменшення густини електронних станів), яке спостерігається в численних нейтронографічних, магнітних, ЯМР-дослідженнях та оптичних, а також в експериментах з фотоемісії з кутовим розподілом (ARPES) [4]. При резистивних вимірюваннях ПЩ-аномалія проявляється у відхиленні питомого електричного опору $\rho_{ab}(T)$ від лінійної залежності при зниженні температури нижче за деяке характерне значення T^* [4, 22], що свідчить про появу надлишкової провідності. На багатьох фазових діаграмах існують дві розділові лінії – «верхня» псевдоціліна (там починаються відхилення опору від лінійного закону) та «нижня» псевдоціліна (власне, псевдоціліна).

У даний час у літературі розглядаються два основні механізми виникнення псевдоцілінної аномалії у ВТНП-системах. Згідно з першим механізмом, виникнення ПЩ пов'язане з флуктуаціями ближнього порядку «діелектричного» типу, наприклад, антиферомагнітними флуктуаціями, хвилями зарядової та спінової густини й так далі [23]. Другий механізм припускає формування спарених носіїв заряду вже при температурах суттєво вище критичної $T^* \gg T_c$ з подальшим встановленням їх фазової когерентності при $T < T_c$ [4, 22].

Серед теоретичних праць, що відстоюють другу точку зору, слід відзначити теорію кросовера від механізму БКШ до механізму бозе-ейнштейнівської конденсації (БЕК) [22, 24], в якій були отримані температурні залежності псевдоціліни для випадку слабого та сильного спаровування. В той же час, як було показано в праці [25], при достатньо високій точності вимірювань, значення псевдоціліни в широкому інтервалі температур можна визначити із залежностей $\rho_{ab}(T)$ (питомий електроопір в базисній площині) при температурах нижче за деяке характерне значення T^* (температури відкриття псевдоціліни).

У працях [22, 24] температурні залежності псевдощільни були отримані раніше в рамках теорії кросовера БКШ-БЕК. Рівняння, що описують ці залежності в загальному вигляді, таке:

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \Delta(0) \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sqrt{\frac{T}{\Delta(0)}} \exp\left[-\frac{\Delta(0)}{T}\right] \left[1 + \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{\sqrt{1+x_0^2}}{T/\Delta(0)}}\right)\right], \quad (1.1)$$

де $x_0 = \mu/\Delta(0)$ (μ – хімпотенціал системи носіїв, $\Delta(0)$ – величина енергетичної щільни при $T = 0$, $\operatorname{erf}(x)$ – функція похибок.

У граничному випадку $x_0 \rightarrow \infty$ (слабкого спаровування) аналітичний вираз (1.1) набуває виду:

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \Delta(0) \sqrt{2\pi\Delta(0)T} \exp\left[-\frac{\Delta(0)}{T}\right], \quad (1.2)$$

добре відомого в теорії БКШ. У той же час в області сильних взаємодій у 3-х вимірному випадку ($x_0 < -1$) формула (1.1) перетворюється в:

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sqrt{-x_0} \left(\frac{\Delta(0)}{T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{\sqrt{\mu^2 + \Delta^2(0)}}{T}\right], \quad (1.3)$$

Спроба об'єднати обидві теорії була зроблена в праці [26], у якій особлива увага приділена саме верхній границі «слабкої» псевдощільни. Аналіз, проведений у [26], ґрунтується на уявленні про резонуючу валентну зону, яка була вперше запропонована у RVB-моделі Андерсона [27]. При цьому, проте, авторами передбачається, що в даній системі присутні зони двох типів – як бозевського (b-RVB), так і фермієвського (f-RVB). Тоді як бозе-зона відповідальна за «сильну» псевдощільну, фермієвська, відповідно, за «слабку». Згідно з такими уявленнями в області «сильної» псевдощільни, яка розташована одразу за кривою надпровідного переходу, знижена густина станів обумовлена існуванням нескорельованих пар носіїв заряду. В області ж «слабкої» псевдощільни, що знаходиться вище на фазовій діаграмі (рис.

1.2, пряма лінія), існує орбітальний магнітоупорядкований стан, який руйнується при вищих температурах. Проте, як було показано в науковій праці [28], вся сукупність наведених авторами статті [26] міркувань та фактів містить у собі численні внутрішні суперечності. До того ж, експериментальних доказів щодо її справедливості на цей час немає.

1.3 Вплив магнітного поля на надлишкову парапровідність

Як відомо з літератури [29], нижче за деяку характерну температуру T^* температурні залежності електроопору в базисній площині $\rho_{ab}(T)$ «зкругляються», що може бути зумовлене виникненням надлишкової провідності, температурну залежність якої можна отримати за формулою:

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0 \quad (1.4)$$

де $\sigma_0 = \rho_0^{-1} = (A + BT)^{-1}$ – провідність, що визначається інтерполяцією лінійної ділянки на залежності питомого електроопору $\rho_{ab}(T)$, яка спостерігається у високотемпературній області вимірювань, у нульове значення температури, $\sigma = \rho^{-1}$ – експериментально вимірюване значення провідності при $T < T^*$.

Як було показано в праці [30], безпосередньо поблизу критичної температури загальний вираз для флуктуаційної парапровідності $\Delta\sigma(T, H)$ для шаруватих надпровідників у магнітному полі може бути записаний у вигляді:

$$\Delta\sigma(T, H) = \Delta\sigma_{AL}(T, H) - \Delta\sigma_{MT}(T, H), \quad (1.5)$$

де

$$\Delta\sigma_{AL}(T, H) = \frac{e^2}{16\hbar d \varepsilon} \left\{ \frac{1}{(1+2\alpha)^{1/2}} - \frac{(2+4\alpha+3\alpha^2)b^2}{4(1+2\alpha)^{5/2} \varepsilon^2} + \dots \right\}, \quad (1.6)$$

– флуктуаційна провідність Асламазова-Ларкіна [29];

$$\Delta\sigma_{MT}(T, H) = \frac{e^2}{8\hbar d(1-\alpha/\delta)\varepsilon} \left\{ \ln\left(\frac{\delta}{\alpha} \frac{1+\alpha+\sqrt{1+2\alpha}}{1+\delta+\sqrt{1+2\delta}}\right) - \left[\frac{\delta^2}{\alpha^2} \frac{1+\delta}{(1+2\delta)^{3/2}} - \frac{1+\alpha}{(1+2\alpha)^{3/2}} \right] \frac{b^2}{6\varepsilon} + \dots \right\}, \quad (1.7)$$

– флуктуаційна провідність Макі-Томпсона [30], зумовлена взаємодією неспарованих носіїв струму з флуктуаційними куперівськими парами; тут d – товщина двовимірного шару; $\alpha = 2\xi_c^2(0)/d^2\varepsilon$; $b = (2e\xi_{ab}^2(0)/\hbar H)$; $\delta = (16/\pi)(\xi_c^2(0)/d^2)(k_B T \tau_\phi / \hbar)$; $\xi_{ab}(0)$ – довжина когерентності в базисній площині, τ_ϕ – характерний час збою параметра порядку.

1.4. Нерівноважний стан

Вивчення впливу контрольованого нерівноважного стану на характеристики таких незвичайних явищ, як псевдоцілінна аномалія (ПЩ) [31], флуктуаційна провідність (ФП) [33], некогерентний електротранспорт [34], переходи типу метал-ізолятор [35] та релаксаційні процеси [36], що виникають унаслідок реалізації незвичайних механізмів дифузії [37] лабільної компоненти високотемпературних надпровідних нестехіометричних купратів, що знаходяться в нормальному (ненадпровідному) стані, є важливим для розуміння мікроскопічної природи ВТНП.

Найбільш яскраво цей вплив на специфічні механізми переносу маси та тепла, а також розсіяння нормальних та флуктуаційних носіїв, що спостерігаються у ВТНП-сполуках різного складу, проявляються під дією екстремальних зовнішніх чинників (дії радіації, високого тиску або стрибкоподібної зміни температури [38], процесів старіння при тривалій витримці на повітрі [39]).

1.4.1 Вплив температури на нерівноважний стан. Як відомо з літературних даних [4], при зниженні вмісту кисню в сполуках $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ питомий опір зростає, а критична температура T_c зменшується. При цьому

величина T_c сполук нестехіометричного складу залежить від ступеня впорядкування кисню (див., наприклад, [4]). Залежність $T_c(\delta)$ характеризується наявністю двох плато при $T_{c1} = 90$ К та $T_{c2} = 60$ К. Згідно з теоретичною моделлю [40], утворення двох плато на залежності $T_c(\delta)$ може бути пов'язане з існуванням двох можливих станів бістабільної кисневої підґратки апікальних атомів O(4). Видалення атомів кисню з позиції O(4) змінює координаційне число атомів міді Cu(1) ($N_{\text{Cu}(1)} = 4$ для $\delta = 0$) та, як наслідок, приводить до зміни рельєфу двох'яного потенціалу, в якому рухаються апікальні атоми O(4). Критична температура T_c може бути обчислена [40] як математичне очікування критичної температури, для кристала з підґраткою атомів O(4) з потенціалом $(q^{\circ_1}, q^{\circ_2}, u^{\circ_1})$, при $\delta = 0$, або $(q^{t_1}, q^{t_2}, u^{t_1})$ – при $\delta > 0$:

$$T_c = \left\{ T_c^{\circ} [1 - P^{(b)}(x)] + T_c^t P^{(b)}(x) \right\} P^{(b)}(x_4), \quad (1.8)$$

де x – відносна концентрація атомів міді Cu(1) з координаційним числом $N_{\text{Cu}(1)} < 4$,

$T_c^{\circ,t}$ – критична температура надпровідного переходу в кристалі з бістабільною підґраткою O(4) та потенціалом $(q^{0,t_1}, q^{0,t_2}, u^{0,t_1})$,

$P^{(b)}(x_4)$ – визначає вірогідність існування в кристалі безперервної підґратки атомів O(4), пов'язаних з атомами міді Cu(1) з координаційним числом $N_{\text{Cu}(1)} = 4$.

Як видно з рисунка 1.3, залежність $T_c(\delta)$, отримана для зразків, швидко охолоджених від високих температур, зміщується до теоретичної кривої 1, що описує випадковий розподіл вакансій, у той же час, залежність $T_c(\delta)$, отримана для монокристалів, відпалених при кімнатних температурах, зміщується у бік теоретичної кривої 2, розрахованої за відсутності структури з $N_{\text{Cu}(1)} = 3$, що свідчить про впорядкування в системі кисень-вакансії. В області концентрацій кисню $\delta < 0,15$, відпалювання при кімнатних температурах практично не змінює величину T_c . Проте, як було показано в

[41], низькотемпературне загартовування при температурах від 100 до 270 К може приводити до збільшення T_c на 5 К, що автори пояснювали переходом від одного переважного типу вакансійної надструктури до іншого, при незмінному значенні середньої концентрації вакансій. Це ще раз підтверджує висновок про те, що значення T_c визначається не тільки абсолютним значенням вмісту кисню, але й станом кисневої підсистеми, та її переходом (за певних термодинамічних умов) від неупорядкованого стану до впорядкованого.

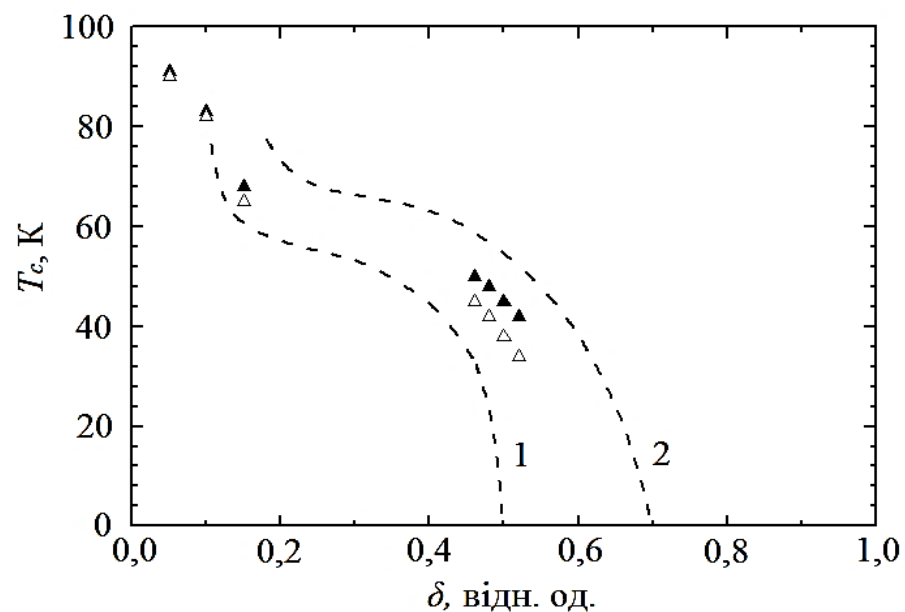


Рис. 1.3. Залежності $T_c(\delta)$ для сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [40]. Крива 1 відповідає випадковому розподілу вакансій по ланцюжках $\text{Cu}(1)\text{-O}(4)$, а крива 2 розрахована в припущенні, що вакансії атомів кисню перерозподіляються так, що структура з $N_{\text{Cu}(1)} = 3$ не існує, а можливі лише структури з $N_{\text{Cu}(1)} = 4$, $N_{\text{Cu}(1)} = 2$, що відповідають орто- і тетра-фазам. Точки Δ отримані безпосередньо після охолодження зразків від температур $\sim 650^\circ\text{C}$, точки \blacktriangle – після відпалювання кристалів при T_{300} протягом 3-х діб.

1.4.2 Вплив тиску на нерівноважний стан. 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 та високий тиск [36,38], що індукують процеси перерозподілу лабільного кисню, які, у свою чергу, впливають на критичні параметри надпровідника.

Згідно [42], залежність критичної температури T_c від тиску $T_c(P)$ для системи YBaCuO може бути представлена у вигляді:

$$T_c(P) = T_c + \frac{T_c}{T_c^{\max}} \Delta T_c(P) + T_c^{\max}(P) \beta \left[2(n^{\text{opt}} - n) - \Delta n(P) \right] \Delta n(P) \quad (1.9)$$

де T_c^{\max} – максимальне значення T_c у цій сполуці, $n^{\text{opt}} = (n^{\min} + n^{\max})/2$, $\beta = 1/(n^{\min} + n^{\max})^2$.

Для YBaCuO n^{\min} – мінімальна кількість дірок на площину CuO(2), при якій зникає надпровідність, дорівнює 0,06, n^{opt} – кількість дірок на площину CuO(2), при якій $T_c = T_c^{\max}$, дорівнює приблизно 0,25 [42].

У цьому виразі другий доданок характеризує зміну T_c під тиском, пов'язану зі зміною параметрів ґратки, електрон-фононою взаємодією, зв'язками між шарами й так далі – так званий «істинний» ефект тиску. Третій доданок обумовлений зміною кількості дірок під тиском – «релаксаційний» ефект, пов'язаний з перерозподілом лабільного кисню. Узагальнюючи наявний на теперішній час теоретичний та експериментальний матеріал, можна зробити висновок про важливість розділення «істинного» та «релаксаційного» ефектів тиску.

1.4.3 Старіння. Найважливішим аспектом технологічного застосування сполук, так званої системи 1-2-3, $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Re = Y, або інші рідкоземельні елементи), є стійкість кисневої підсистеми. При цьому вважається, що в сполуках $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, оптимально допованих киснем ($\delta \leq 0,15$) такого роду релаксаційні процеси практично не виникають та їх електрофізичні характеристики є достатньо стійкими до впливу екстремальних зовнішніх чинників [4]. У той же час слід зазначити, що, не

зважаючи на значну кількість праць (див., наприклад, [36-38]), присвячених дослідженню нерівноважного стану та структурної релаксації в системі 1-2-3, до цього часу залишається відкритим питання про вплив довготривалої дії зовнішніх чинників, наприклад атмосфери, на структурні та електротранспортні параметри таких сполук. При цьому кількість праць, присвячених безпосередньо питанням старіння, достатньо обмежена, а самі праці були, як правило, виконані на керамічних [43], плівкових [44] або текстурованих [45] зразках вельми різноманітної технологічної передісторії. Як наслідок, отримані експериментальні дані часто є досить суперечливими. Так, наприклад, у працях [46] повідомляється про істотне поліпшення електротранспорту та підвищення критичного струму в процесі довготривалого відпалювання, в той же час в [47] спостерігається істотна деградація цих властивостей при тривалій витримці в атмосфері повітря. Є також істотні розбіжності в параметрах надпровідного стану. Окрім цього, у сполуках $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ практично завжди присутні плоскі дефекти – двійникові границі (ДГ) [48], що ускладнює вивчення властивостей електротранспорту під впливом зовнішніх дій. Важливе значення для прояснення цих питань могли б мати дослідження, проведені на монокристалічних зразках, що є найбільш чистими та доскональними об'єктами для проведення вимірювань.

1.5 Одноканальна дифузія

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ – це типовий представник групи оксидних кристалічних високотемпературних надпровідників. Ці оксиди є сполуками з іонно-ковалентним хімічним зв'язком та дефіцитною за киснем перовскіто-подібною кристалічною ґраткою.

Загальною специфічною особливістю, характерною для структурного стану всіх цих сполук, є наявність впорядкованих утворень, що складаються з

іонів кисню. Так, наприклад, в структурі сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ присутні кисневі піраміди та квадрати (рис. 1.4).

У зв'язку з вказаною особливістю кристалічної будови згаданих сполук, дефіцит іонів кисню, який характеризується параметром δ , де $0 < \delta < 1$, зумовлює формування в їх структурі упорядкованих одновимірних рядів, утворених кисневими вакансіями [49].

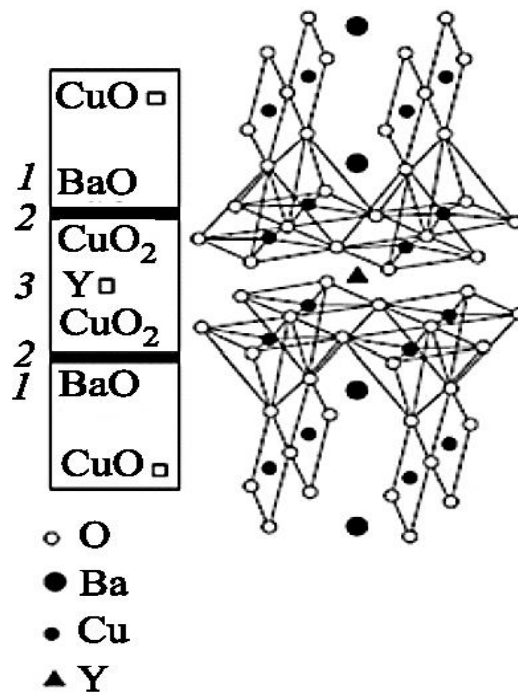


Рис. 1.4. Фрагмент кристалічної структури $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [3].

Слід підкреслити, що провідні властивості оксидних сполук (температура переходу T_c , електричний опір R , величина густини критичного струму j_c та ін.) істотно залежать від ступеня заповнення кристалічної ґратки іонами кисню, тобто від величини параметра δ . Так, наприклад, у сполуці $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при зміні параметра δ від значення $\approx 0,1$ до $\approx 0,4$ спостерігається зменшення критичної температури T_c від ≈ 92 К до ≈ 50 К, а при значеннях $\delta > 0,5$ надпровідність цієї сплуки взагалі зникає [4]. Аналогічний ефект спостерігається і в інших оксидних «високотемпературних» надпровідниках. Аналіз наявних літературних даних свідчить про те, що для кожної сполуки

існує оптимальна концентрація кисню, при якій досягається максимальна температура T_c . Отже, інформація про кількість іонів кисню в кристалічній ґратці цих речовин є вельми важливою для удосконалення технології отримання надпровідників з оптимальними електричними властивостями.

Технологічно зміну концентрації кисню здійснюють шляхом високотемпературного відпалювання в атмосфері кисню зразків з істотним дефіцитом іонів кисню, що характеризуються в початковому стані значеннями параметра $\delta \geq 0,4$ [4, 49]. У результаті такої термообробки відбувається дифузійне насичення кристала додатковою кількістю іонів кисню.

У зв'язку з особливістю структури оксидних сполук, можна вважати, що дифузія іонів кисню в зразках, що мають у своїй структурі впорядковані ряди структурних (нестехіометричних) вакансій, може відрізнитися від класичного механізму дифузії іонів у кристалах. Оскільки ступінь насичення киснем таких сполук зрештою визначає їх особливі електричні властивості, вивчення механізму дифузії іонів кисню в цих речовинах є вельми актуальною задачею. Обговоренню механізму дифузії іонів кисню в іонно-ковалентних оксидах на прикладі сполуки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ й присвячений даний підрозділ.

Процес дифузії іонів кисню в сполуці $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ вивчався в працях [50-53]. Зокрема, автори праці [51] вивчали дифузію кисню в зразках, що характеризуються в початковому стані значенням параметра $\delta \approx 0,65$, тобто в зразках з підвищеною концентрацією «структурних» вакансій у вигляді одновимірних рядів. Кисень імпантували в початкові зразки шляхом їх термообробки в атмосфері кисню.

Результати цих досліджень свідчать про те, що процес дифузії іонів кисню в сполуках $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, із збільшенням часу термообробки характеризується двома етапами, що істотно відрізняються за кінетикою. Перший етап (на початковій стадії відпалювання) відбувається досить швидко з доволі малою енергією активації $\approx 0,4$ eV. Другий етап

(завершальна стадія відпалювання) відбувається повільно та характеризується істотно більшою енергією активації $\approx 1\text{eV}$. Ці результати, а також експериментальні дані, отримані в інших працях (див. [50-53]), свідчать про існування двох різних механізмів дифузії іонів кисню в цій сполуці. Виявлений ефект пов'язували з явищем фазового перетворення кристалічної тетрагональної ґратки початкових зразків у орторомбічну кристалічну ґратку [51]. Це фазове перетворення виникає в досліджуваній речовині по мірі заповнення структурних вакансій іонами кисню, тобто при $\delta \rightarrow 0$. Проте, таке пояснення не знайшло свого підтвердження, оскільки було встановлено, що фазове перетворення відбувається при досягненні значення параметра $\delta \approx 0,05-0,1$, тобто на завершальній стадії процесу дифузійного насичення початкових зразків іонами кисню. Прискорена ж дифузія кисню, спостерігається на початковій стадії термообробки.

На нашу думку, прискорена дифузія іонів кисню в досліджуваній сполуці на початковій стадії термообробки пов'язана з тим, що транспорт кисню в цьому випадку відбувається за рахунок механізму одноканальної дифузії (single file diffusion) [54-57]. Можливість дії цього механізму дифузії іонів обумовлена наявністю в кристалічній ґратці $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при $\delta \approx 0,4-1$ впорядкованих ланцюжків кисневих вакансій (одновимірних порожнистих каналів). Дифузія кисню уздовж таких одновимірних каналів може здійснюватися при значно менших енергетичних витратах, необхідних для реалізації елементарного акту дифузії іона, оскільки при цьому немає необхідності в енергії, що затрачується на звільнення власне вакантного місця.

По мірі насичення іонами кисню початкової тетрагональної кристалічної ґратки на початковому етапі термообробки відбувається заповнення впорядкованих скупчень вакансій, та відбувається структурне перетворення на орторомбічну фазу. При цьому параметр $\delta \rightarrow 0$ та дифузія іонів кисню може здійснюватися тільки механізмом класичної дифузії, що припускає утворення термічних вакансій [58].

Обговоренню експериментальних фактів, що свідчать на користь достовірності запропонованого пояснення ефекту полегшеної дифузії іонів кисню у $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ сполуці в тетрагональній фазі присвячений наступний підрозділ.

1.6 Експериментальні факти, що свідчать на користь правильності гіпотези про дію механізму одноканальної дифузії іонів кисню в оксидному надпровіднику $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

В основі класичної теорії дифузії частинок у кристалах лежить так звана модель випадкових блукань [59]. Згідно з цією моделлю, всі напрямки теплової міграції частинок рівноімовірні в трьох вимірах, тобто напрямком кожного подальшого елементарного акту переміщення частинки не залежить від попереднього. Відповідно до цієї моделі, середньоквадратичне зміщення частинки, що дифундує, описується формулою Ейнштейна–Смолуховського:

$$\langle L^2(t) \rangle = Dt, \quad (1.10)$$

де D – коефіцієнт дифузії, t – час дифузії.

Відповідно, середня величина зміщення дифундуючої частинки з деякого початкового положення змінюється з часом згідно із законом $\langle L \rangle = (2Dt)^{1/2}$. Таким же законом описується й переміщення фронту дифузії: зміщення площини рівної концентрації у дифузійній зоні. Саме тому зміна концентрації дифундуючих частинок з координатою та часом описується законами Фіка, а ефективність процесу дифузійного проникнення частинок у кристалічне середовище характеризується величиною коефіцієнта дифузії: $D = \langle L^2 \rangle / 2t$.

Таким чином, згідно з класичною теорією дифузії частинок у кристалах, середньоквадратичне зміщення $\langle L^2 \rangle \sim t$ і ця залежність є основним

законом, що характеризує кінетику зміни концентрації дифундуючих іонів у кристалах. Слід при цьому відзначити, що в разі класичного механізму дифузії, величина $\langle L \rangle$ (середнє дифузійне зміщення) значно менша сумарного шляху L_0 , який частинка, що переміщується, долає за той же самий час. Ця обставина зумовлює низьку ефективність перенесення речовини класичним механізмом дифузії в кристалах.

У разі ж одноканальної дифузії рухома частинка переміщується в одновимірному каналі, утвореному структурними вакансіями, тобто міграція частинки обмежена тільки одним напрямком [54-56]. Крім того, для кожного елементарного акту переміщення частинки в нове положення в межах каналу є вакантне місце. Обидва ці чинники зумовлюють високу ефективність перенесення речовини цим механізмом. Звичайно, механізм одноканальної дифузії може реалізуватися тільки при неповному заповненні каналу дифундуючими частинками, тобто тільки в тому випадку, коли частинки розташовані на достатньо великій відстані, що виключає їх взаємодію.

Зважаючи на вказану специфіку переміщення частинки у режимі одноканальної дифузії покажемо, що залежність середньоквадратичного зміщення від часу, тобто кінетика переміщення фронту дифузії, повинна описуватися іншим законом, що відрізняється від співвідношення (1.10). Дійсно, якщо скористатися моделлю випадкових блукань стосовно частинки, яка рухається в одному напрямку та не взаємодіє з іншими частинками (аналог одноканальної дифузії), то середньоквадратичне зміщення може бути описане за допомогою співвідношення:

$$\langle L^2(t) \rangle = l \langle L(t) \rangle \quad (1.11)$$

де $\langle L(t) \rangle$ – середнє зміщення дифундуючої частинки в одновимірному каналі; l – середня відстань між сусідніми частинками, що переміщуються [57].

Згідно з моделлю випадкових блукань, середнє дифузійне зміщення частинки описується співвідношенням: $\langle L(t) \rangle = (2Dt)^{1/2}$, отже, для величини середньоквадратичного зміщення частинки, що рухається в режимі одноканальної дифузії, є справедливим співвідношення:

$$\langle L^2 \rangle = l(2Dt)^{1/2} \sim t^{1/2}. \quad (1.12)$$

Таким чином, перенесення речовини в режимі одноканальної дифузії, описується іншим кінетичним законом, що відрізняється від класичного закону: $\langle L^2 \rangle \sim t$. При цьому для коректного описання зміни концентрації дифундууючої речовини в кристалі цим механізмом, необхідно враховувати зміну параметра l . Очевидно, що між параметрами l та δ є простий зв'язок:

$$L = a/[1-\delta], \quad (1.13)$$

де a – параметр кристалічної ґратки (мінімальна відстань між частинками, при досягненні якої виникає їх взаємодія).

Із співвідношення (1.13) випливає, що при $\delta \rightarrow 0$, тобто при повному заповненні іонами кисню одновимірних скупчень вакансій, величина $l \rightarrow a$ тому механізм одноканальної дифузії блокується. Проте, при всіх інших значеннях параметра δ : $0 < \delta < 1$, цей механізм може існувати.

На підставі наведених нами міркувань, можна припустити, що на початковій стадії термообробки надпровідника $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($\delta > 0,4$) в атмосфері кисню, може відбуватися переміщення іонів кисню механізмом одноканальної дифузії. При цьому зміна концентрації дифундууючих іонів у зразку повинна характеризуватися залежністю середньоквадратичного зміщення від часу: $\langle L^2 \rangle \sim t^{1/2}$. Проте при повному заповненні скупчень «структурних» вакансій киснем кристалічної ґратки досліджуваних сполук,

тобто при $\delta \rightarrow 0$, механізм одноканальної дифузії повинен блокуватися та змінюватися на класичний механізм дифузії.

Для того, щоб переконатися в достовірності зробленого нами висновку про можливу роль механізму одноканальної дифузії для транспорту іонів кисню в оксидних сполуках, ми скористалися експериментальними даними праці [51]. У цій роботі досліджували кінетичний закон, що описує зміну електричного опору $R(t)$ оксидної сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \approx 0,65$) в процесі термообробки в атмосфері кисню при температурах $215^\circ\text{C} - 366^\circ\text{C}$ (рис. 1.5).

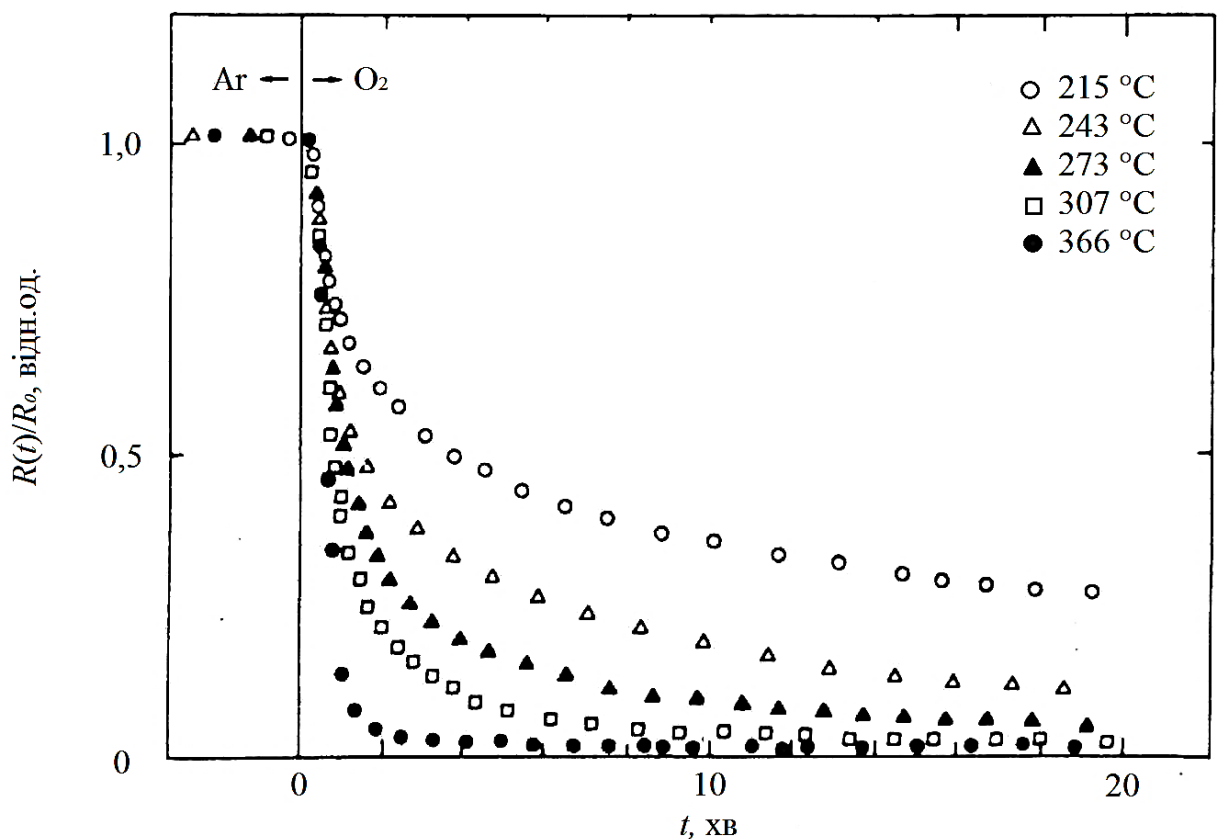


Рис. 1.5. Зміна величини електричного опору оксиду $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \approx 0,65$) з часом відпалювання в атмосфері кисню при різних температурах [51]. R_0 – електричний опір зразка у вихідному стані.

У цьому інтервалі температур досліджувана сполука є напівпровідником. Його електричний опір пов'язаний з концентрацією носіїв заряду $R \sim 1/C$, де C – концентрація іонів, що емітують носії електричного

заряду [60]. У даному випадку такими іонами є іони кисню, що імплантуються в початковий зразок при відпалюванні в атмосфері кисню.

Дифузію кисню з газової атмосфери в кристал можна розглядати як дифузію з постійного джерела. При цьому число іонів кисню N , що проникають в кристал через одиницю площі його поверхні за час t , дорівнює [61]:

$$N(t) = N_0 (Dt/\pi)^{1/2} \sim t^{1/2}, \quad (1.14)$$

де N_0 – концентрація кисню на поверхні кристала (концентрація в джерелі).

З (1.14) слідує, що концентрація кисню у кристалі залежить від часу по такому ж закону, що й середнє зміщення іонів кисню, що дифундують, в кристал $\langle L \rangle = (2Dt)^{1/2} \sim t^{1/2}$. Отже, про часову залежність середньоквадратичного зміщення іонів кисню $\langle L^2 \rangle$ можна робити висновок по залежності квадрата концентрації кисню у кристалі від часу його відпалювання в атмосфері кисню, тобто по залежності $(1/R)^2 = f(t)$.

Використовуючи дані, наведені на рис. 1.5, ми обробили їх, побудувавши залежність $(R_0/R)^2 = f(t)$, для зразків, що відпалювались при температурі 215°C (див. рис. 1.6). З цього рисунка слідує, що є дві чітко виражені кінетичні закономірності $(R_0/R)^2 = f(t)$. На початковій стадії термообробки, приблизно ~5 хвилин, відбувається інтенсивне насичення досліджуваного зразка киснем згідно із законом: $(R_0/R)^2 \sim t^{1/2}$. На завершальній стадії відпалювання (5–20 хвилин) відбувається повільніша імплантація кисню, що описується кінетичним законом $(R_0/R)^2 \sim t$.

Отриманий результат свідчить про те, що в досліджуваному матеріалі діють одночасно два механізми транспорту іонів кисню: на початковій стадії термообробки превалує прискорений механізм одноканальної дифузії, який після заповнення іонами кисню одновимірних скупчень структурних

вакансій блокується, й надалі дифузія кисню лімітується класичним механізмом [59].

Додатковим експериментальним фактом, що також свідчить про правильність зробленого нами висновку, є двохстадійність процесу «видалення» іонів кисню із сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, що спостерігалася в роботі [51]. Такий процес здійснювали шляхом термообробки в атмосфері аргону зразків, насичених в початковому стані киснем з параметром $\delta \approx 0,1$.

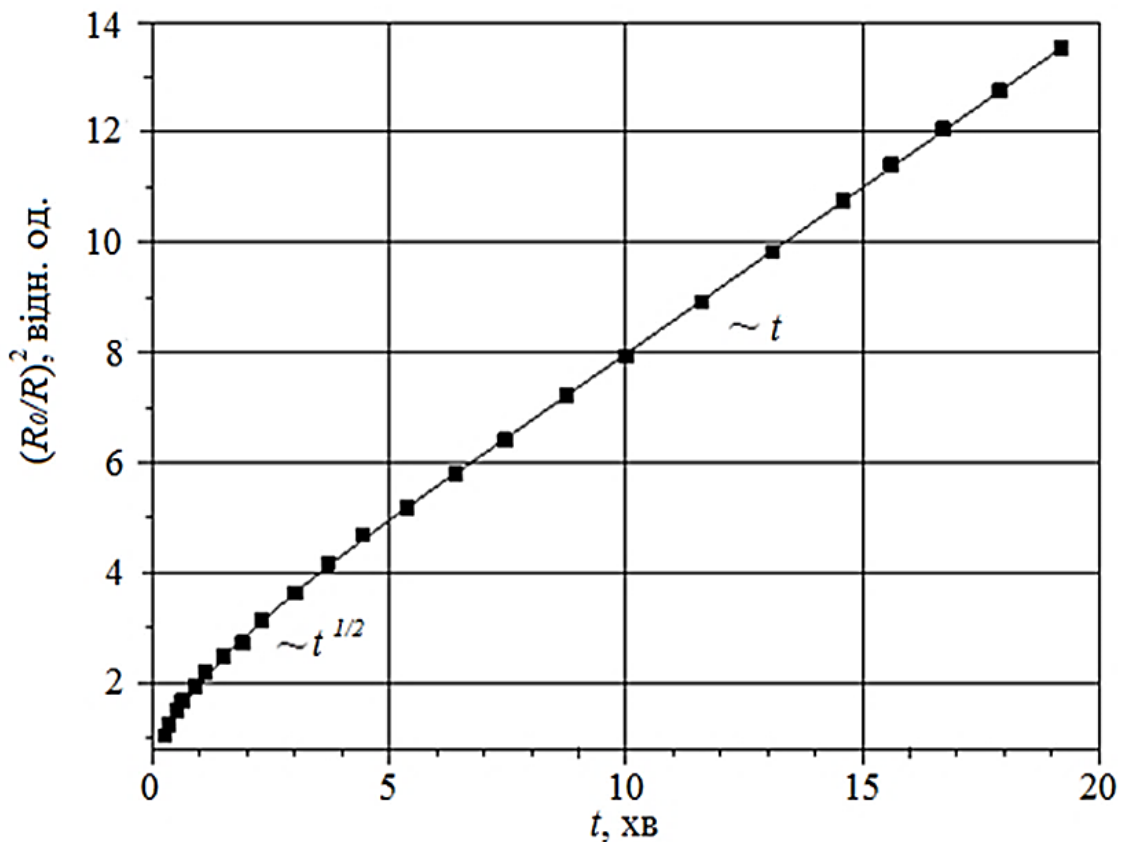


Рис. 1.6. Залежність $(R_0/R)^2$ від часу t .

Цей експеримент показав, що «видалення» кисню, що реєструється по зміні величини електричного опору, відбувається дуже інтенсивно на початковій стадії термообробки. Така кінетика процесу «видалення» кисню з досліджуваної сполуки цілком логічно пояснюється гіпотезою про дію механізму одноканальної дифузії.

На підставі проведеного аналізу можна зробити висновок про те, що в оксидних високотемпературних надпровідниках та, зокрема, в сполуках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ у структурному стані, що характеризується істотним дефіцитом кисню, тобто при значеннях $\delta > 0,4$, процес імплантації кисню може реалізовуватися в режимі одноканальної дифузії. Зроблений висновок є вельми важливим, оскільки такий механізм може забезпечити перенесення кисню в досліджуваних сполуках навіть при кімнатній температурі. Зміна ж концентрації кисню істотно позначається на параметрах, що характеризують електричні властивості високотемпературних надпровідників.

1.7 Постановка завдання до дисертаційної роботи

У підсумку необхідно відзначити, що, не зважаючи на велику кількість теоретичних та експериментальних наукових праць, що стосуються механізмів структурної релаксації та процесів старіння в сполуці YBaCuO (див. наприклад, огляди [4, 23, 105]), деякі питання з цієї проблематики не прояснені до теперішнього часу.

Так, недостатньо даних, або вони часто є вельми суперечливими, щодо впливу саме довготривалого старіння на фазове розшарування та різні електротранспортні режими в монокристалах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ з малим дефіцитом кисню.

Огляд літературних джерел та їх обговорення показують, що недостатньо досліджено, як впливає гідростатичний тиск на процес дифузійної коалесценції кисневих кластерів та яка природа і основні механізми дифузійного масопереносу в монокристалах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. А також, як впливає заміна ітрію на гольмій на перерозподіл заряду та ефективну взаємодію в CuO -площинах, та як змінюються при цьому дифузійні механізми в кисневій підсистемі.

Відповідно до сучасних уявлень, пояснення природи високотемпературної надпровідності криється в розумінні процесів, що притаманні ВТНП у нормальній (ненадпровідній) фазі. Зокрема, флуктуаційної та псевдощілинної аномалій. В літературі недостатньо даних щодо впливу легування сполук системи 1-2-3 неізоелектронними домішками, зокрема гафнієм та цирконієм, на характеристики ПЩ області, та області ФП. Також відсутні дані про вплив цих домішок на динаміку магнітного потоку в області переходу в нормальний стан.

У зв'язку з вище зазначеним, метою дисертаційної роботи є вирішення наукового завдання, яке полягає у встановленні фізичних закономірностей та механізмів впливу процесів структурної релаксації, що виникають в умовах прикладання екстремальних зовнішніх чинників (високої температури,

гідростатичного тиску, магнітного поля) та довготривалого старіння на електро- та масоперенесення в сполуках $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$), а також на фазове розшарування та виникнення динамічних фазових переходів при легуванні гафнієм та цирконієм керамічних сполук $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Для досягнення поставленої мети було необхідно:

1. Синтезувати монокристали системи 1-2-3 із заданою морфологією дефектної структури, а також керамічні зразки, леговані гафнієм та цирконієм, та провести атестацію отриманих зразків за допомогою рентгеноструктурних та металографічних досліджень.

2. Отримати температурні та польові залежності резистивних характеристик зразків, у тому числі при різних значеннях гідростатичного тиску.

3. Дослідити кінетику лабільної компоненти в умовах прикладання зовнішніх екстремальних чинників.

4. Проаналізувати внески 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.

5. Дослідити динаміку магнітного потоку в легованих гафнієм сполуках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на основі аналізу магнітоопору в області нормального та надпровідного стану.

6. Визначити область існування псевдоцілінної та флуктуаційної аномалій на температурних залежностях електроопору легованих гафнієм сполук $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в інтервалі температур $T_c-300\text{K}$ та провести аналіз впливу легування гафнієм на умови реалізації 2D-3D кросовера у цих сполуках.

7. Провести аналіз впливу легування цирконієм на температурні залежності густини критичного струму у цих сполуках.

8. Вивчити особливості виникнення фазового розшарування в умовах тривалого старіння монокристалів $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

У реальних матеріалах існує досить широкий спектр структурних дефектів, вплив яких на динаміку електричних та магнітних властивостей може бути різний. Тому для з'ясування ролі того або іншого типу дефектів у формуванні їх резистивних характеристик, або, скажімо, фазового стану вихорової матерії необхідно проводити дослідження на зразках з контрольованою дефектністю кристалічної структури. З цієї точки зору найбільш оптимальним об'єктом досліджень є монокристали, які у порівнянні з іншими об'єктами мають найбільш досконалу кристалічну структуру. Стосовно ж до ВТНП-матеріалу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) велике значення мають такі дві додаткові особливості. По-перше, у цьому надпровіднику можна контрольованим чином змінювати вміст кисню та, відповідно, змінювати концентрацію точкових дефектів – вакансій кисню. По-друге, після насичення киснем, у кристалах з'являються плоскі дефекти у вигляді площин двійникування. Концентрацію цього виду дефектів також можна змінювати шляхом відповідної термомеханічної обробки. У підрозділі (2.1) розглядаються методи отримання експериментальних монокристаличних зразків з контрольованою структурою точкових та плоских дефектів, які включають: (1) вирощування монокристалів з розчину-розплаву; (2) насичення кристалів киснем; (3) видалення двійників з монокристалів; (4) створення у кристалах точкових дефектів шляхом різної термообробки в потоці кисню та за допомогою легування заміщуючими елементами. У цьому ж підрозділі приведені результати структурних досліджень отриманих зразків.

Динаміку магнітного потоку досліджували транспортним методом на постійному струмі. Застосування цього методу пред'являє особливі вимоги до

досліджуваних зразків, до методики створення низькоомних електричних контактів та до монтажу зразків. Ці питання розглянуті в підрозділі (2.2). Викладені короткі описання експериментальних установок та їхніх основних метрологічних характеристик.

2.1 Вирощування ВТНП-монокристалів $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ та виготовлення зразків для резистивних досліджень

2.1.1 Методика вирощування монокристалів $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ без домішок. В області температур 1020-1040°C стається розпад сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ за перитектичною реакцією [62], що унеможливорює традиційні методи Вернейля та Чохральського вирощування відповідних кристалів. Найбільш поширеним способом вирощування монокристалів $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ у даний час є розчин-розплавний метод. У цьому методі надлишок сполук BaCuO_2 та CuO взятих у молярному співвідношенні 1:3, використовується як розчинник.

Є дві причини, які обумовлюють такий вибір. По-перше, квазібінарні сполуки $\text{BaCuO}_2\text{-CuO}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}\text{-CuO}$ та $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}\text{-BaCuO}_2$, є подвійними евтектиками, а сполуки BaCuO_2 , CuO та $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при атомному співвідношенні елементів $\text{Y:Ba:Cu} = 0.7:25:73$, утворюють потрійну евтектику [63]. Тому, при використанні складів, що зміщені в область збагачену ітрієм, спочатку кристалізується фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, що дозволяє вирощувати монокристали розміром до 0,2 мм у напрямку осі c та розміром до 5×5 мм в ab – площині [64]. По-друге, використання сполук BaCuO_2 та CuO , як розчин-розплаву, виключає забруднення кристалів $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ хімічними елементами, що входять до складу розчину-розплаву, оскільки всі хімічні елементи розчин-розплаву входять до складу кристалів, що вирощуються. При вирощуванні кристалів $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ використовують тиглі, які виготовлені з оксидів, що мають високу температуру плавлення,

таких як ZrO_2 , Al_2O_3 , та MgO , або золоті чи платинові тиглі. При цьому монокристали $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ у тій чи іншій мірі забруднюються матеріалом тигля, що може призводити до зміни надпровідних характеристик монокристалів. Кристали, що були отримані при використанні золотих тиглів, мали найкращі надпровідні характеристики [65]. Це, ймовірно, пов'язано з тим, що часткова заміна атомів Cu в площині CuO_2 на Au приводить до невеликого збільшення критичної температури [66] та практично не змінює інших надпровідних характеристик. Але при цьому необхідно відзначити, що використання золотих тиглів накладає обмеження на максимальну температуру вирощування кристалів. Це обумовлено тим, що при температурах $T > 975^\circ C$ розплав починає взаємодіяти із золотом, що приводить до руйнування тиглів. Температура кристалізації потрійної евтектики $BaCuO_2 - CuO - YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ складає $\approx 870^\circ C$.

Тому інтервал температур, в якому можливе вирощування монокристалів $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ у золотому тиглі, знаходиться в інтервалі від $870^\circ C$ до $970^\circ C$. При цьому виникають технічні труднощі при отриманні кристалів $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ розчин-розплавним методом, а саме їх відділення від закристалізованого розплаву. До теперішнього часу не знайдений розчинник, який розчиняє закристалізований розчин-розплав та не взаємодіє з кристалами $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Одним з методів, що дозволяють вирощувати монокристали вільні від напливу розчин-розплаву, є вирощування з тонкого шару розплаву за присутності слабкого градієнта температури уздовж тигля [67]. За наявності градієнта температури в процесі вирощування кристалів, розчин-розплав при температурах близьких до $\approx 870^\circ C$ зміщується в область із меншою температурою. При цьому в області де температура підвищена отримують кристали, поверхня яких вільна від закристалізованого розплаву. При вирощуванні кристалів $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ як початкові компоненти зазвичай використовують сполуки CuO , Y_2O_3 , та $BaCO_3$. Використання $BaCO_3$, вимагає попереднього відпалювання при високих температурах початкових

навісок для декарбонізації карбонату барію. Враховуючи вищевикладене, при вирощуванні кристалів використовували наступні процедури. Початкові компоненти (CuO , Y_2O_3 , та BaCO_3 , всі марки ОСЧ) узяті в атомному співвідношенні $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu} = 2:25:73$ перемішували та відпалювали при температурі 850°C протягом двох діб для декарбонізації та з метою синтезу сполук BaCuO_2 та $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Потім навіски масою 10 г поміщали в золотий тигель, який був виготовлений у вигляді човника, та нагрівали в печі до температури 965°C . Протягом двох годин розплав витримували при цій температурі, а потім знижували температуру із швидкістю $2^\circ\text{C}/\text{год}$ до температури 870°C . При цьому градієнт температур уздовж тигля складав біля $3^\circ\text{C}/\text{см}$. Потім піч вимикали, а розплав з вирощеними кристалами охолоджували до кімнатної температури.

На рисунку 2.1 представлений фотознімок кристалів, вирощених за описаною технологією.

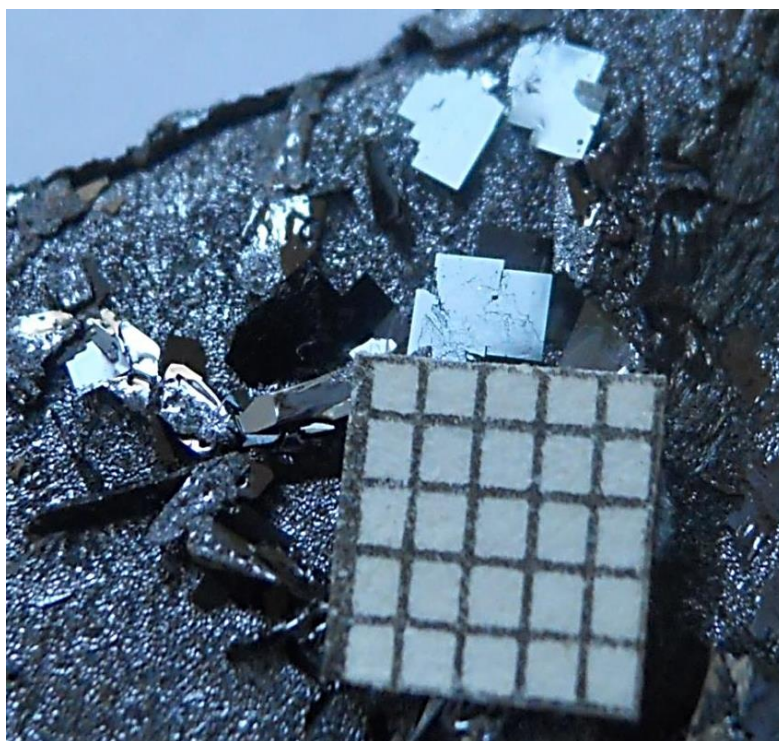


Рис. 2.1. Характерний вигляд кристалів на поверхні закристалізованого розплаву (розмір клітинок масштабної лінійки 1×1 мм).

2.1.2 Приготування зразків з різним ступенем відхилення від кисневої стехіометрії. Кристали $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, які були отримані після вирощування та охолодження, мають тетрагональну структуру та дефіцит кисню $\delta > 0,2$. Відомо, що в кристалах зі зниженим вмістом кисню надпровідні характеристики пригнічені. Наприклад, при $\delta > 0,1$ критична температура менша за 90 К. Для отримання орторомбічної фази із близьким до стехіометричного ($\delta < 0,1$) вмістом кисню, проводили їх відпалювання протягом трьох діб в потоці кисню при температурі 420°C. 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 (див. нижче). Необхідно відзначити, що у процесі тетра-орто переходу відбувається утворення двійників [68], які мінімізують пружну енергію кристала, про що докладніше також буде сказано нижче. Після такої термообробки кристалів їх критична температура складала близько 92 К, при ширині надпровідного переходу $\Delta T_c \approx 0,3$ К. Для отримання монокристалів з пониженим вмістом кисню, проводили їх додаткове відпалювання в атмосфері кисню або на повітрі при температурах 420–650°C, протягом від двох до трьох діб. Вміст кисню δ визначали за часом та температурою відпалювання в потоці кисню, згідно відповідних градувальних таблиць [69]. Для чистих від домішкових елементів кристалів, цей метод дозволяє визначити вміст кисню з точністю до 0,03. Грубішу оцінку для вмісту кисню (з точністю до 0,1), можна отримати по відомій залежності критичної температури від параметра δ (див., наприклад, [70]).

2.1.3 Методика синтезу керамічних зразків $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, легованих домішками Hf та Zr. Зразки кераміки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (рис. 2.2) були синтезовані взаємодією в інтервалі температур 750–900°C сполук Y_2O_3 , BaCO_3 , та CuO (всі марки ОСЧ), взятих у відповідних мольних

співвідношеннях. Отриманий порошок пресували під тиском 4 т / см^2 у диски розміром $20 \times 4 \text{ мм}$ та запікалися 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 методом, що згадувався вище для монокристалів, отримані таблетки представляли собою надпровідну кераміку з ромбічної симетрією ґратки та $T_c \sim 90 \text{ К}$. Для отримання зразків з домішками у вихідну шихту додавали різну кількість вагових % HfO_2 , Hf_2O_3 або ZrO_2 . Для цих зразків режими виробництва та насичення киснем були такими ж, як й для нелегованих керамік

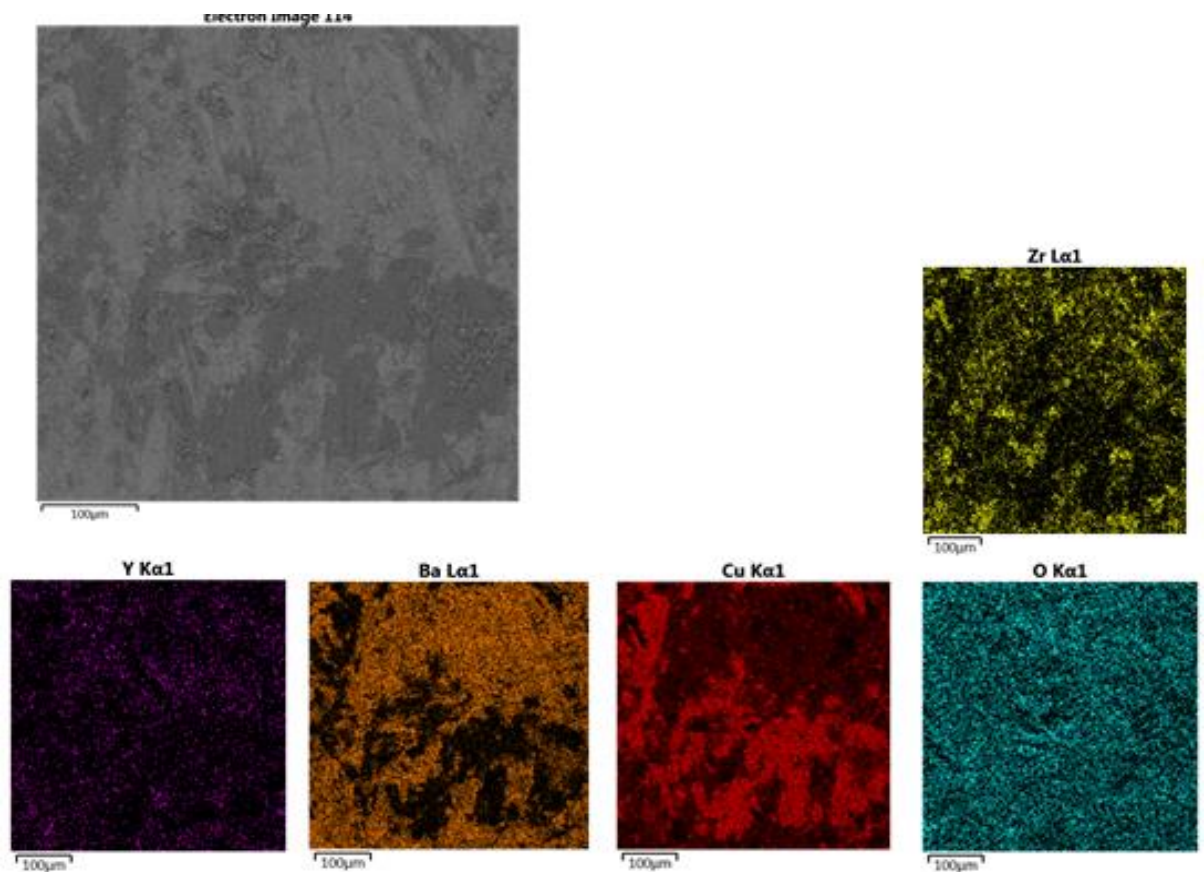


Рис. 2.2. Характерний вигляд поверхні керамічного зразка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ легованого цирконієм, зробленої на електронному мікроскопі при різних параметрах випромінювання.

2.1.4 Структурні дослідження сполук $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Структурні дослідження проводили за методами електронної та оптичної мікроскопії, рентгенівської дифрактометрії. Рентгендифрактометричні дослідження проводили на апараті ДРОН-3М у монохроматизованному $Cu-K\alpha$ випромінюванні. Параметри елементарного осередка a , b та c визначали шляхом реєстрації віддзеркалень від площин (200) (020) та (006), відповідно. Рефлекс (006) реєструвався в геометрії Бреґга на віддзеркалення, а рефлекси (200) та (020) – у геометрії Лауе на просвіт. Блокову орієнтацію кристалів визначали з кривих гойдання для віддзеркалень від площини (006).

Зразки для дослідження на електронному мікроскопі препарували з монокристалів, що пройшли рентгенівські дифрактометричні дослідження.

Стоншування кристалів проводили у вакуумі іонним травленням атомами аргону. Прискорююча напруга іонної гармати складала 10^4 В. Топологію двійникових границь досліджували на оптичному мікроскопі МІМ- 7 у поляризованому світлі.

2.2 Вимірювальні методики

Електротранспортні характеристики та динаміку вихорів зазвичай досліджують магнітним або транспортним методами. До переваг першого методу можна віднести можливість проведення досліджень на зразках відносно простої геометричної форми (паралелепіпедах або дисках). Цей метод дозволяє проводити дослідження у широкому інтервалі температур та отримувати інформацію про вимірюваний “критичний” струм J_m в області термоактивованого крипу з вимірювань петель намагніченості. При цьому необхідно визначити величину енергії активації при вимірюванні ізотермічної релаксації намагніченості зразків. Проте, магнітний метод має й істотні недоліки. По-перше, цей метод не дозволяє досліджувати рух вихорів при великій густині струму та, відповідно, визначити величину дійсного

критичного струму (струму депінінга), а також досліджувати в'язку течію вихорів при струмах $J > J_c$.

По-друге, магнітний метод не дозволяє досліджувати анізотропію критичних параметрів у присутності двовимірних дефектів. Це пов'язано з тим, що при магнітних дослідженнях завжди є сила Лоренца, що може бути орієнтована як перпендикулярно, так й паралельно площині дефектів.

По-третє, при магнітних дослідженнях завжди є градієнт магнітного потоку в об'ємі кристала, тобто градієнт густини вихорів. Це повинно приводити до появи різних дефектів вихорової ґратки. Тому цей метод принципово не дозволяє досліджувати пінінг та динаміку впорядкованої вихорової фази – вихорового кристала.

По-четверте, тлумачення експериментальних результатів, отриманих у похилих по відношенню до вісі c магнітних полях, неоднозначна. Це пов'язано з тим, що наведені струми в похилих полях протікають як в ab -площині, так й уздовж осі c . Тому вихорові нитки знаходяться під дією сили Лоренца орієнтованої паралельно осі c та ab -площині кристала, відповідно. При цьому виникає невизначеність: який саме рух вихорів, уздовж ab -площини або уздовж осі c , досліджується в конкретному експерименті?

Цих недоліків позбавлені транспортні дослідження. Проте, як вже наголошувалося вище, такі дослідження пов'язані з певними експериментальними труднощами: 1) з проблемою отримання високої густини транспортного струму без перегріву струмових контактів, 2) з проблемою усунення впливу перегріву зразка за рахунок джоулевого тепла, та 3) з необхідністю виготовлення зразків із заданою орієнтацією вектора струму по відношенню до плоских дефектів. Перші дві проблеми можна вирішити шляхом використання імпульсних струмів з малою тривалістю імпульсу. Проте, третя проблема залишається й при використанні імпульсного методу.

2.2.1 Методика дослідження електротранспорту та динаміки магнітного потоку. Більшість транспортних досліджень, проводили на установці, блок-схема якої показана на рисунку 2.3.

Магнітне поле до 16 кЕ створювали електромагнітом 2, живлення якого здійснювали джерелом струму 17. Між полюсами електромагніту розташовували «палець» азотного кріостата 16, виконаного у вигляді двох співвісних трубок з нержавіючої немагнітної сталі, простір між якими був вакуумований.

Аналогічним чином був виготовлений із латуні «теплий палець» 14, що дозволило проводити вимірювання при температурах вище 78 К. Для отримання температур до 65 К була передбачена можливість відкачування пари азоту (вакуумний насос 5).

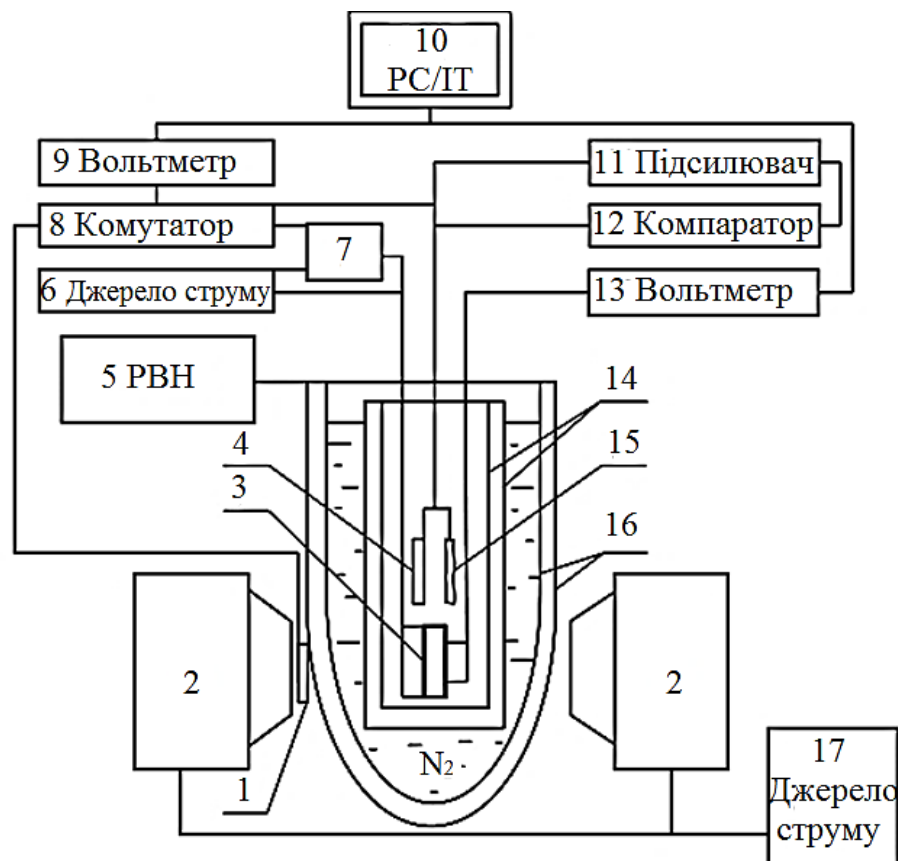


Рис. 2.3. Блок-схема установки для резистивних досліджень у широкому інтервалі температур та магнітних полів.

Магнітне поле контролювали датчиком Холла 1. Однорідність поля у середині зазору між полюсами складала $0,1\% \text{ см}^{-1}$. Магніт можна було обертати навколо вертикальної осі на 360° , що дозволяло змінювати орієнтацію зовнішнього поля відносно кристалографічних осей кристала. Дискретність установки кута обертання складала $0,1^\circ$. Гойдаючий пристрій вимірального осередку дозволяв змінювати орієнтацію кристала в площині рисунка на кут 10° з дискретністю $0,1$. Таким чином, орієнтацію вектора магнітного поля можна було змінювати в двох взаємно перпендикулярних напрямках. Це має важливе значення при дослідженні здвійникованих кристалів $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, у яких анізотропія властивостей обумовлена з одного боку анізотропією кристалічної структури, а з іншого боку – наявністю двовимірних дефектів у вигляді ДГ. Анізотропія кристалічної структури проявляється при обертанні вектора поля від ab -площини кристалів, а анізотропія на двійниках – при обертанні вектора поля в площині перпендикулярній ДГ. Оскільки площина ДГ перпендикулярна ab -площині, то у разі потреби контролю орієнтації вектора поля як відносно ДГ, так і відносно ab -площини потрібне обертання вектора поля у двох взаємно перпендикулярних напрямках.

Орієнтацію зовнішнього поля щодо кристалографічних осей кристала визначали за максимум критичного струму, що спостерігається на кутовій залежності при орієнтації поля паралельно ab -площині кристала [71]. Орієнтацію ж поля щодо площині ДГ визначали за мінімумом електроопору, який спостерігається при орієнтації поля $H \parallel c$ ДГ при температурі що злегка перевищує температуру плавлення вихорової ґратки [71]. Температуру контролювали платиновим термометром опору 4. Сигнал з термометра подавали на компаратор 12. Після компарування сигнал підсилювали за допомогою підсилювача потужності 11 та подавали на нагрівач 15. Така схема дозволяла підтримувати температуру виміральної комірки з точністю до 5 мК протягом півгодини.

Зразок 3 живили від джерела струму 6. Для реєстрації сили струму у вимірювальному ланцюзі, в струмовий ланцюг послідовно включали зразковий опір 7, сигнал з якого реєстрували нановольтметром 9. Напругу на зразку вимірювали з точністю 10^{-8} В нановольтметром 13. Для усунення впливу паразитних сигналів, вимірювання опору зразків та вольт-амперних характеристик проводили при протилежних напрямках транспортного струму (комутатор 8).

Виходи вимірювальних приладів через шини КЗК були приєднані до комп'ютера 10, що дозволяло проводити автоматизований збір даних вимірювань з паралельним їх виводом на екран дисплея у графічному вигляді.

Температурні залежності електроопору, як правило, вимірювали при повільному дрейфі температури. У особливих випадках – при фіксованій температурі з подальшою покроковою зміною її значення.

2.2.2 Методика проведення вимірювань при високому гідростатичному тиску.

2.2.2.1 Камера високого тиску до 14 кбар. Конструкція камери високого тиску, що описана нижче, була запропонована Е.С. Іцкевічем [72] та модифікована А.І. Поповичем [73]. Схематичне зображення камери представлено на рисунку 2.4. Її основні розміри: діаметр робочого каналу 8,4 мм, зовнішній діаметр 29,8 мм, загальна довжина 160 мм.

Камера складається з циліндричного корпусу 3, що має канал в якому переміщується плунжер 10, який був вироблений з берилієвої бронзи Бр Б-2, що пройшла термомеханічну обробку. Усі інші металеві деталі виготовлені із сталі 45ХМНФА, що була термооброблена та мала твердість 49 од. по шкалі Роквела. Ущільнення плунжера здійснюється набором кілець 9 з берилієвої бронзи, відпаленої міді та свинцю. Кожне кільце найбільш ефективно працює

в певному інтервалі значень тиску, а в комплексі забезпечують щільність при значенні тиску до 15 кбар.

Конструктивна особливість даної камери – поєднання обтюратора 1 із електророз'ємом та запірною гайкою, що набагато полегшує та прискорює процес монтажу та отримання електроконтакта із зразком 6 та датчиком тиску 7. Між корпусом та обтюратором маємо ущільнення 4. У обтюраторі 3 розташовано один конусний електроввід конструкції Амага 5 з ізоляцією із

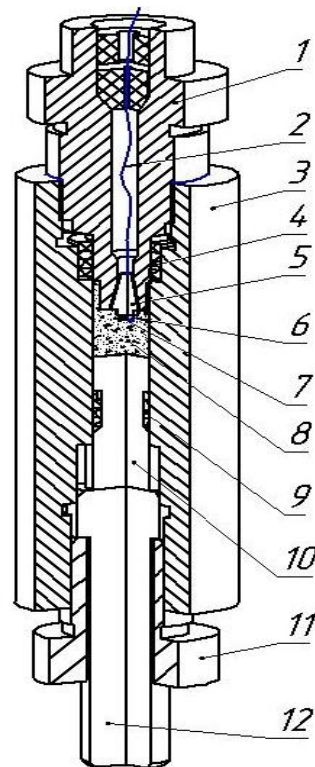


Рис. 2.4. Схема конструкції камери високого тиску.

аральдита. Із зовнішнього боку конус з'єднується з електророз'ємом РС-10 мідними дротами 2, а з боку робочого каналу камери до нього підпаюється зразок та датчик вимірювання тиску.

Для створення тиску камера закріплюється в лещатах, загвинчуванням гайки 11 зусилля через шток 12 передається на компресійний плунжер. Конструкція штока та гайки дозволяють фіксувати вибране значення тиску.

У даній камері створювали тиск при кімнатній температурі до 11 кбар. При охолодженні тиск в робочому каналі падав на величину ~ 3 кбар. Як середовище передачі тиску 8 використовували зневоднену суміш трансформаторного масла з гасом 1:1. Використання даного розчину дозволяє отримувати вельми однорідний тиск.

2.2.2.2 Визначення величини тиску в мультиплікаторі. Для визначення величини тиску в камері був використаний заздалегідь відградуваний манганіновий манометр, що розміщувався в робочій камері мультиплікатора. Його електроопір вимірювали по стандартній чотирьохконтактній методиці вольтметром В7-34 у всьому інтервалі температур, при яких здійснювалися досліди.

Манганіновий манометр був відградуваний за методикою, що була запропонована в [72], при кімнатній температурі, а також після «заморожування» тиску при температурах кипіння рідкого гелію та азоту. Залежність електричного опору манганінового манометра від тиску була практично лінійна. Кутовий коефіцієнт, який був отриманий з цієї залежності, $K = \Delta R / (R \Delta p) = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ бар}^{-1}$, де $R = 112,77 \text{ Ом}$, дозволив обчислювати величину тиску в мультиплікаторі при відповідних температурах. Похибка у визначенні тиску в інтервалі температур 4,2–300 К не перевищувала $\sim 0,1$ кбар.

Порівняльний аналіз характеристик однакових зразків, змонтованих з різною орієнтацією відносно каналу камери, а також відтворюваність результатів при покроковому підвищенні та зниженні тиску показали, що величина градієнтів тиску, які можуть виникати в процесі дослідів, істотно не впливає на отримані результати.

2.2.3 Імпульсний метод вимірювання критичного току. Одним з основних параметрів надпровідника є густина критичного транспортного струму j_c у відсутності або за наявності зовнішнього магнітного поля $H \leq H_{c2}$

(H_{c2} – верхнє критичне магнітне поле), яку зазвичай визначають за вольт-амперною характеристикою (ВАХ) на рівні падіння напруги: $\sim 1 \text{ мкВ}\cdot\text{см}^{-1}$ або розраховують за величиною залишкової намагніченості матеріалу [78].

Коректне вимірювання ВАХ як високотемпературних, так й низькотемпературних матеріалів пов'язане з якістю електричних контактів у чотирьохточковому способі визначення електроопору, а також зі значенням j_c . Величина контактної опору при теплопередачі в рідкий азот $10 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ та $j_c = 10^4 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ повинна складати $\sim 10^{-7} \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-2}$. Тому при $j_c < 10^3 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ зазвичай проводять виміри ВАХ на постійному струмі, а при більш високих значеннях j_c використовують імпульсний режим.

Нижче розглядається схема генератора імпульсного струму, осцилографування амплітуди струму та падіння напруги на об'єкті дослідження з такими характеристиками: електричний струм до $J = 10^3 \text{ А}$, тривалість імпульсу $0,3\text{--}3 \text{ мс}$, форма імпульсу дзвоноподібна з крутизною фронту та спаду при $J = 100 \text{ А}$ відповідно до $5\cdot 10^5$ та $7\cdot 10^4 \text{ А}\cdot\text{с}^{-1}$, рівень вимірюваного сигналу $1 \text{ мкВ}\cdot\text{см}^{-1}$, синхронний запис $J(t)$, $V(t)$ сигналів.

Схема, що пропонується, (рис. 2.5) складається з наступних основних

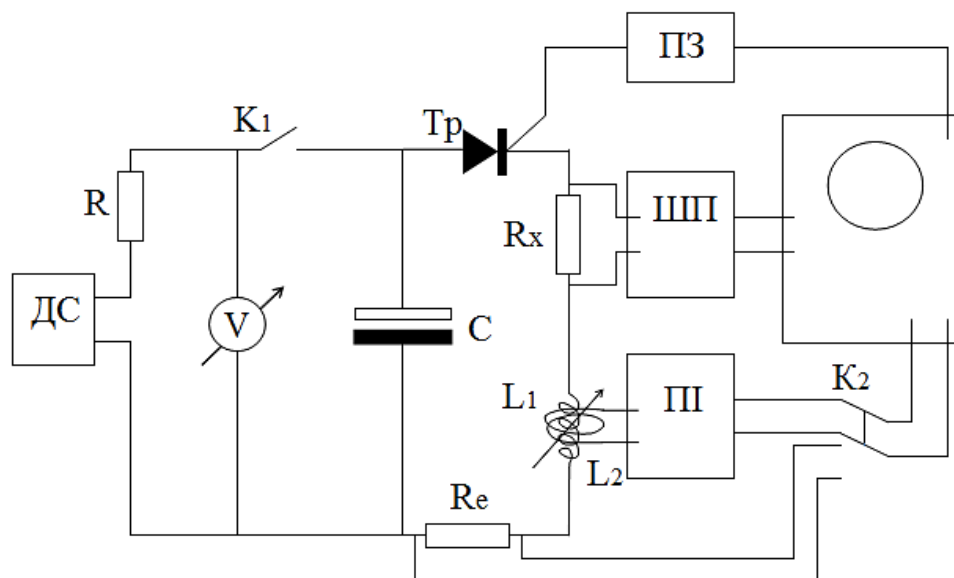


Рис. 2.5. Схема формування імпульсу електричного струму, а також реєстрації амплітуди струму та падіння напруги на зразку.

вузлів: джерела живлення ДС (УИП-1), батареї електролітичних конденсаторів $C = 2 \cdot 10^3$ мкФ (конденсатори КЭ-2М, 40мкФ, 450В), комутатора електричного струму Тр (тиристор 10-80), пристрою запуску ПЗ, широкосмугового підсилювача ШП (У2-6), пристрою, що інтегрує СІ, та осцилографа С8-14, що запам'ятовує.

Після зарядження від джерела постійного струму, через обмежувальний електричний опір R , батареї конденсаторів C до заданої напруги, розмикають перемикач K_1 (це необхідно для уникнення перевантаження джерела під час розряду C), а потім від пристрою запуску ЗУ прямокутний імпульс напруги 10 В з шириною переднього фронту 30 нс одночасно подається на тиристор Тр та осцилограф С8-14.

В результаті через зразок R_x , котушку індуктивності L_1 та безіндукційний калібрований опір $R_e = 10^{-2}$, або 10^{-3} Ом проходить аперіодичний імпульс електричного струму, тривалість якого визначається ємністю C та змінною індуктивністю $L = 10 - 150$ мкГн. Оскільки реактивний опір ланцюга значно перевершує активний опір зразка R_x у змішаному та нормальному станах, це забезпечує роботу облаштування в режимі генератора струму.

Вимірювання імпульсів напруги V_x та струму J за амплітудою та тривалістю здійснювали використанням осцилографа С8-14, що запам'ятовує, на один вхід якого подається через широкосмуговий підсилювач $У$ сигнал із зразка R_x , а на іншій – сигнал з котушки індуктивності L_2 через схему, що інтегрує СІ (калібрування L_2 роблять при малих струмах, використовуючи еталонний опір R_e).

На рисунку 2.6 наведена залежність амплітуди струму у вимірювальному ланцюгу та падіння напруги на зразку в часі. На фронті струмового імпульсу проявляється реактивна складова електроопору в надпровідній фазі (злам на $V_x(t)$). Точка на цьому зламі, де $dV_x(t)/dt = 0$, а також точка, в якій $V_x = 0$, відповідають значенню $J = J_c$.

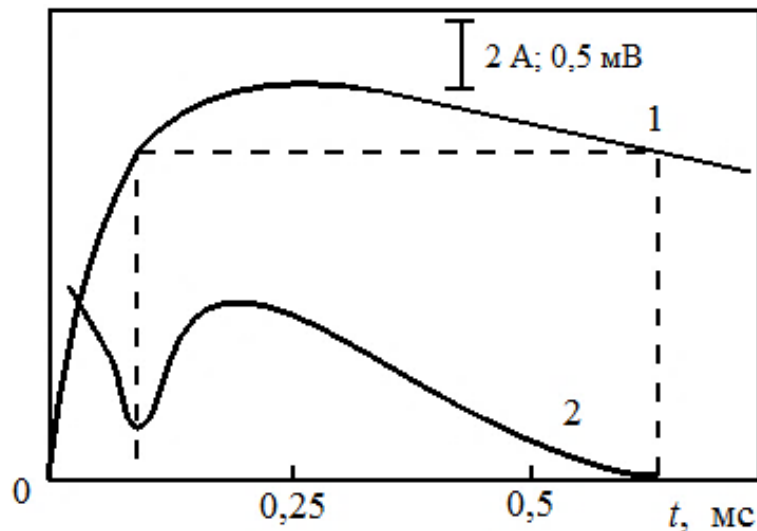


Рис. 2.6. Зміна амплітуди струму (1) та падіння напруги V_x на зразку (2) у часі для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -кераміки при 77 К.

2.2.4 Методи обробки експериментальних даних та точність вимірювань. При дослідженнях резистивних характеристик падіння електричної напруги на зразках вимірювали нановольтметром В2-38 з точністю 10^{-8} В, що відповідає напруженості електричного поля $\pm 5 \cdot 10^{-7}$ В/см. При резистивних вимірюваннях, температуру зразка вимірювали платиновим термометром опору, з точністю ± 3 мК. При вимірюванні опору, точність підтримки температури складала ± 5 мК, абсолютну величину питомого електроопору вимірювали з точністю до 2%, а відносна зміна опору – з точністю 0,01%. Величина транспортного струму при вимірюванні опору складала 0,1 – 1 мА. Для того, щоб виключити вплив термоелектричних сигналів, вимірювання проводили при двох протилежних напрямках струму в. Стабільність магнітного поля при резистивних та магнітних дослідженнях була приблизно 10^{-4} Тл. При інтерполяції експериментальних даних аналітичними функціями, використовували обробку за стандартним методом найменших квадратів.

Висновки до розділу 2

1. Застосована методика вирощування кристалів з розчину-розплаву в присутності градієнта температури, дозволила отримати монокристали високотемпературного надпровідника YBCO відносно великих розмірів в ab -площині та з малим розміром уздовж c -вісі.

Великі розміри кристалів в ab -площині забезпечують можливість створення великої площі контакту кристал-токопідвід, що у поєднанні з малим питомим перехідним електричним опором дозволяло пропускати через зразок транспортний струм до 2 А без перегріву контактів та, відповідно, досліджуваних зразків.

2. Застосована методика вимірювання транспортних характеристик сполук 1-2-3 та динаміки магнітного потоку, дозволила отримати температурні залежності резистивних та магніторезистивних властивостей монокристалічних та керамічних зразків у широкому інтервалі температур та магнітних полів.

3. Спеціальні пристрої дозволяли змінювати орієнтацію вектора магнітного поля в двох взаємно перпендикулярних напрямках. Це дозволяло в процесі вимірювань змінювати контрольованим чином напрямки магнітного поля як відносно кристалографічних осей кристалів, так і площин ДГ.

4. Застосована методика проведення вимірювань при високому гідростатичному тиску за допомогою камери високого тиску до 14 кбар, дозволяла вимірювати резистивні характеристики зразків в інтервалі температур 4,2–300 К при фіксованих значеннях тиску.

5. Застосовано імпульсний метод вимірювання густини критичного струму в інтервалі температур 4,2 К– T_c .

6. Наведені характеристики вимірювальних приборів та методи обробки експериментальних результатів.

Описані в розділі 2 методичні розробки опубліковані у працях [131], [134–136], [140].

РОЗДІЛ 3

СТРУКТУРНА РЕЛАКСАЦІЯ В МОНОКРИСТАЛАХ $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Re = Y, Ho) У ПРОЦЕСІ ШВИДКОГО ТА ТРИВАЛОГО ВІДПАЛУ ТА ОДНОКАНАЛЬНА ДИФУЗІЯ

3.1 Вплив тривалого відпалу на електротранспорт у монокристалі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Використання різних технологічних пристроїв на основі ВТНП вимагають вивчення питання про стабільність їх електрофізичних характеристик протягом тривалого часу експлуатації. Крім того, мікроскопічний механізм високотемпературної надпровідності до цих пір залишається нез'ясованим [34, 74, 75]. Тому дослідження зміни параметрів електротранспорту високотемпературних надпровідників у процесі їх старіння є актуальним фундаментальним та прикладним завданням сучасної фізики твердого тіла [75]. Зокрема, ключем до розуміння природи ВТНП можуть служити їх властивості не тільки в надпровідному, але й у нормальному стані [75]. До їх числа можна віднести виникнення у ВТНП-сполуках флуктуаційної провідності на широкій температурній ділянці [76], переходів виду метал – діелектрик [77], некогерентного електротранспорту [78] та ряду інших незвичайних явищ. При цьому, вельми цікавим представляється вивчення впливу тривалого відпалювання при кімнатній температурі на повітрі [79] на вище перелічені особливості електротранспорту ВТНП-зразків.

Найбільш затребуваними для таких досліджень є ВТНП-сполуки системи $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, що зумовлено відразу декількома причинами. По-перше, ці сполуки мають критичну температуру $T_c \approx 90$ К, що перевищує температуру кипіння рідкого азоту [80]. По-друге, присутність в системі 1-2-3 лабільного кисню сприяє виникненню у системі процесів структурної

релаксації. Це дозволяє контрольованим чином впливати на їх електротранспортні характеристики. Слід відзначити, що, не зважаючи на надзвичайно велике число наукових праць по вивченню електротранспорту в ВТНП (див., наприклад, огляди [4, 23]), накопичених за останні роки, лише невелика їх частина [43–46] була присвячена вивченню впливу на ці характеристики тривалого відпалювання на повітрі. При цьому, як вже згадувалось, отримані експериментальні дані часто є досить суперечливими.

У даному підрозділі приведені результати дослідження впливу тривалого (до 17 років) відпалу, що приводить до старіння, на повітрі при кімнатній температурі на провідність в ab -площині оптимально допованих киснем монокристалів з високою критичною температурою $T_c \approx 90$ К.

Монокристали $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ вирощували в золотому тиглі за розчин-розплавною технологією, детально описаною в другому розділі.

Перші (тестові) вимірювання електроопору в базисній ab -площині були проведені безпосередньо після звільнення кристала з розплаву та насичення киснем до оптимального значення ($\delta \leq 0,1$). Після цього кристал зберігали у скляному контейнері аж до повторного проведення вимірювань, які були проведені через 6 та 17 років.

Температурні залежності питомого електроопору в ab -площині, $\rho_{ab}(T)$, виміряні до та після тривалого відпалу зразка при кімнатній температурі на повітрі, показані на рисунку 3.1. Видно, що на залежностях $\rho_{ab}(T)$ зберігається достатньо протяжна лінійна ділянка, проте відхилення від лінійної залежності в процесі тривалого відпалювання на повітрі істотно зміщується до високих температур.

Резистивні переходи в нормальний стан показані на рисунку 3.2 у координатах $d\rho_{ab}/dT-T$. У вихідному стані спостерігається одна фаза (один

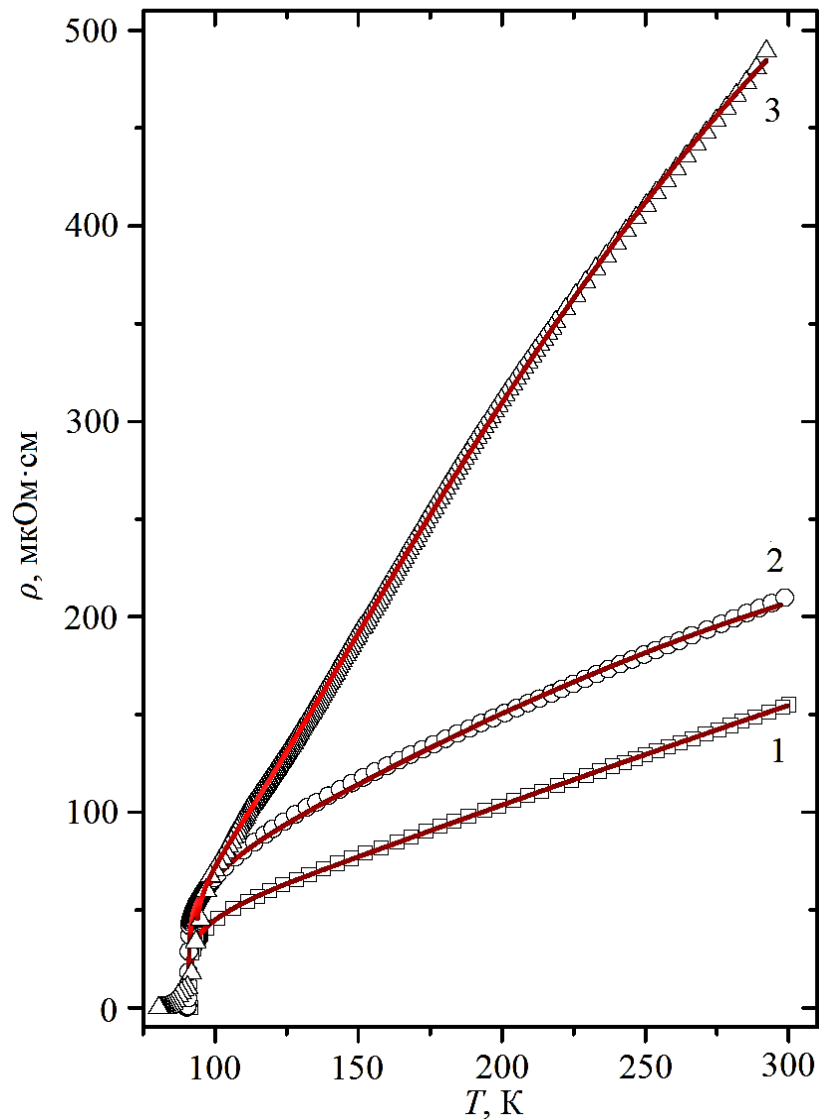


Рис. 3.1. Температурні залежності питомого електроопору в ab -площині оптимально допованого киснем монокристала $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: 1 – вихідний стан; 2 – через 6 років; 3 – через 17 років. Точки – експериментальні дані, червоні лінії – підгонка по (3.1) – (3.2).

максимум $d\rho_{ab}/dT$), після 6 років відпалювання цей максимум розширюється, що свідчить про зниження ступеня однорідності фази, а після 17 років відпалювання видно три максимуми $d\rho_{ab}/dT$, тобто три фази, які мають різні температури резистивного переходу в нормальний стан і які відрізняються, очевидно, величиною відхилення від кисневої стехіометрії [80, 81].

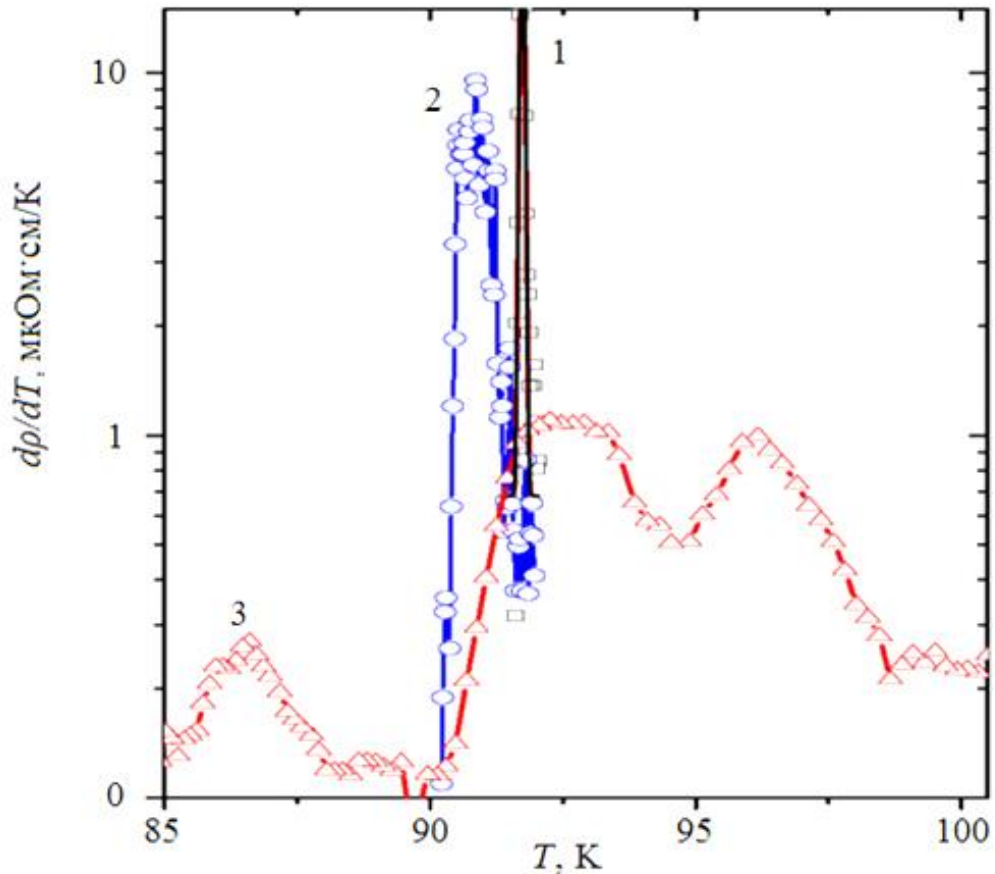


Рис. 3.2. Температурні залежності похідних $d\rho_{ab}/dT$ монокристала $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в області резистивного переходу в нормальний стан: 1 – вихідний стан; 2 – через 6 років; 3 – через 17 років.

Таким чином, тривале відпалювання приводить до фазового розшарування зразка тобто до старіння, причому високотемпературні фази не шунтують одна одну, тобто ці фази мають макроскопічні розміри (співставимі з розмірами зразка) та розташовані послідовно. Ширина максимумів $d\rho_{ab}/dT$, тобто ширина переходу в нормальний стан T_c , при старінні значно збільшилася, що свідчить про погіршення однорідності усередині фаз.

У таблиці 3.1 наведені величини T_c , ΔT_c та обчислені з [82] значення кисневого дефіциту δ . З таблиці 3.1 та рисунку 3.2 видно, що фаза з $0,033 < \delta < 0,045$ ($\langle \delta \rangle \approx 0,04$) присутня постійно тому її можна вважати за

основну, але після 17 років відпалювання з'являються фази з більшим та меншим значеннями δ .

Таблиця 3.1

**Параметри резистивного переходу в нормальний стан
залежно від часу старіння**

Параметр	Вихідний стан	6 років старіння	17 років старіння
T_c , К	91,73	90,84	96,10
			92,71
			86,47
δ	0,039	0,045	0,012
			0,033
			0,072
ΔT_c , К	0,1	0,7	2,9
			3,0
			3,7

Температурні залежності питомого електроопору $\rho_{ab}(T)$, у нормальному стані (рисунок 3.1) мають металевий характер. Тому їх можна аналізувати в термінах розсіювання електронів на фонах та дефектах структури з урахуванням флуктуаційної провідності поблизу T_c [75].

Ми апроксимували температурні залежності електроопору досліджених монокристалів в інтервалі T_c-300 К виразом, що враховує міжзонне розсіювання електронів на фонах [83], дефектах, а також флуктуаційну провідність у 3D-моделі Асламазова-Ларкіна [29, 84]. Загальний вираз для провідності має вигляд:

$$\sigma = \rho_N^{-1} + \Delta\sigma_{AL};$$

тут

$$\rho_N = (\rho_0 + \rho_3) \cdot (1 + b_0 T^2), \quad (3.1)$$

де

$$\rho_3 = C_3 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^n e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (3.2)$$

а ρ_0 – залишковий електричний опір, що характеризує розсіювання на дефектах; ρ_3 – внесок в електроопір за рахунок міжзонного розсіювання електронів на фононах; θ_D – температура Дебая; b_0 – коефіцієнт, який залежить від форми кривої густини електронних станів, ефективних мас носіїв струму та енергії Фермі [85, 86].

$$\Delta\sigma_{AL} = \frac{e^2}{16\hbar\xi(0)\sqrt{2\varepsilon_0 \sinh\left(\frac{2\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)}}. \quad (3.3)$$

Такий вираз для флуктуаційної провідності вибраний для обмеження області її впливу [87] $\varepsilon = \ln(T/T_c)$ – зведена температура, T_c – критична температура, $T > T_c$, $\xi_c(0)$ – поперечна довжина когерентності, ε_0 визначає температурний інтервал надпровідних флуктуацій – $\varepsilon_0 = \ln(T_{fluct}/T_c)$, T_{fluct} – характеристична температура, що визначає, разом з $\xi_c(0)$, колапс надпровідних флуктуацій.

Оптимальний набір підгоночних параметрів, що забезпечує мінімальну середню по інтервалу $T_c - 300$ К похибку, приведений у таблиці 3.2

Відзначимо, що похідні $d\rho/dT$, обчислені з виразу (3.1) з урахуванням виразу (3.3), адекватно апроксимують поведінку $d\rho/dT$, обчислених з експериментальних даних.

Апроксимовані криві зображені на рисунку 3.1 суцільними лініями. Відзначимо, що після 17 років старіння зразок містить три фази, а співвідношення (3.1)–(3.2) можуть бути застосовні до однорідного

провідника. Проте, враховуючи те, що фази відрізняються насамперед вмістом кисню, і ця відмінність невелика (див. таблицю 3.1), ми вважаємо

Таблиця 3.2

Підгоночні параметри для різних часів старіння

Параметр	Вихідний стан	6 років старіння	17 років старіння		Загальні зміни параметра
T_c , К	91,73	90,84	96,10	92,71	
ρ_0 , мкОм·см	33,1	48,0	7,05	10,2	зменшився (5 разів)
C_3 , мкОм·см	476	742	2213	2216	збільшився (5 разів)
θ_D , К	520	512	513	513	+1,3%
$b_0 \cdot 10^6$, T^{-2}	0	-1,56	-1,49	-1,60	
ΔT_{fluct} , К	9	19	23	22	збільшився (2,5 рази)
$\xi_c(0)$, Å	1,2	1,6	1,7	1,3	~0
Похибка %	1	2	0,6	0,6	

використання апроксимації (3.1)–(3.2) для підгонки опору зразка, що містить три фази, достатньо коректним. У цьому випадку ми проводили підгонку, використовуючи по черзі всі три значення T_c . Обидва високотемпературні значення T_c (96,10 та 92,71 К) дали вельми близькі підгоночні параметри (див. таблицю 3.2) та малу похибку, тоді як використання $T_c = 86,47$ К призвело до значного збільшення похибки та появи неправдоподібних значень резистивних характеристик. Ці параметри в таблиці 3.2 не приведені.

З таблиці 3.2 видно, що при старінні зміни параметрів, пов'язаних з розсіянням електронів (ρ_0 , C_3 і b_0), є значним.

Порівняння таблиць 3.1 та 3.2 показує, що, не зважаючи на погіршення однорідності усередині фаз (ширини максимумів $d\rho_{ab}/dT$ монотонно збільшуються), значення ρ_0 , пройшовши максимум, значно зменшилося. Тому можна припустити, що фази мають кластерну структуру та, по мірі

старіння, відмінність резистивних характеристик кластерів збільшується, але дефектність самих кластерів зменшується, тобто макроскопічна однорідність погіршується, а мікроскопічна – покращується.

Параметр C_3 монотонно зростає при старінні. Параметр b_0 здійснює стрибок в інтервалі часів старіння 0 – 6 років (таблиця 3.2). Ці параметри визначаються електронною структурою зразка. $C_3 \propto N_d(E_F)$, ($N_d(E_F)$ – густина станів електронів на рівні Фермі; E_F – енергія Фермі) [85], b_0 залежить, головним чином, від величин $\left[\frac{1}{N} \frac{dN}{dE} \right]_{E_F}$ та $\left[\frac{1}{N} \frac{d^2N}{dE^2} \right]_{E_F}$ [85, 86].

Зміна цих параметрів пов'язана, очевидно, зі зміною електронної структури кластерів при старінні.

Температура Дебая θ_D , узгоджується з літературними даними [88, 89]; значення цього параметра дещо зменшується в області 0 – 6 років й надалі залишається сталим, тобто можна вважати, що параметри ґратки та міжатомна взаємодія при старінні змінюються несуттєво.

Що стосується параметрів флуктуаційної провідності, то поперечна довжина когерентності $\xi_c(0)$, залишається сталою ($\sim 1,5$ Å), а область існування флуктуаційної провідності розширюється від $0,1 T_c$ до $0,2 T_c$.

Кореляція між T_c та θ_D описується формулою Макміллана:

$$T_c = \frac{\theta_D}{1,45} \exp \left[\frac{-1,45(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0,62\lambda)} \right], \quad (3.4)$$

де λ – константа електрон-фононої взаємодії, яка залежить від параметрів електронного та фононного спектру надпровідника:

$$\lambda = N(E_F) \langle I^2(k-k') \rangle / (M\theta_D^2),$$

де $N(E_F)$ – густина станів на рівні Фермі, $\langle I^2 \rangle$ – усереднений по поверхні Фермі квадрат матричного елемента електрон-фононої взаємодії, M – маса

іона, μ^* – екранований кулонівський псевдопотенціал, що характеризує відштовхування електронів [90].

Використовуючи дані таблиці 3.2, можна отримати при $\mu^* \approx 0$ значення $\lambda \approx 3\div 4$. Збільшення μ^* приводить до збільшення λ . У [90] відзначається, що формула Макміллана цілком коректна тільки при $\lambda \leq 1$, тому з викладеного можна зробити лише якісний висновок про сильну електрон-фононну взаємодію в сполучі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, яка практично не змінюється при старінні зразка.

3.2 Релаксація електричного опору в монокристалах $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Re = Y, Ho) при кімнатній температурі на повітрі

Вивчення процесів масопереносу [91], разом з процесами переносу заряду та тепла [92] є важливим інструментом для досягнення розуміння природи високотемпературної надпровідності (ВТНП), яка, як і раніше, залишається нез'ясованою, не дивлячись на більш ніж 30-річну історію інтенсивних експериментальних та теоретичних досліджень. Слід зазначити, що у ВТНП-сполуках дифузійні процеси, окрім класичного термоактиваційного механізму [91], можуть бути відносно легко індуковані за допомогою прикладання високого тиску [93], а також достатньо інтенсивно протікати при природному старінні експериментальних зразків [45]. При цьому сам масоперенос може здійснюватися шляхом висхідної дифузії [94] та низкою інших специфічних механізмів [95, 96], про які детальніше буде сказано нижче.

Кристал $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ – широко відома й найбільш повно вивчена іонна сполука, що демонструє «високотемпературну» надпровідність [79].

Важливою особливістю структурного стану цього кристала є наявність у його ґратках впорядкованих одновимірних скупчень, утворених кисневими вакансіями [1-4]. Формування таких структурних дефектів обумовлене

шаруватим характером кристалічної ґратки цього кристала, а також дефіцитом іонів кисню, параметром, що характеризується величиною δ . Слід підкреслити, що надпровідні властивості $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (температура переходу в надпровідний стан T_c , питомий електричний опір ρ , густина критичного струму j_c та ін.) істотно залежать від ступеня заповнення скупчень вакансій іонами кисню, тобто від величини параметра δ . Так, наприклад, при зміні параметра δ від значення $\approx 0,1$ до $\approx 0,4$ спостерігається зменшення температури переходу T_c від ≈ 92 К до ≈ 50 К, а при значенні $\delta \geq 0,5$ надпровідність цього кристала взагалі зникає [3, 4]. Аналогічні залежності від величини параметра δ спостерігаються також при дослідженні інших характеристик даного надпровідника. Вказаний ефект пов'язують з утворенням одновимірних ланцюжків іонів кисню (кластерів), скупчень структурних вакансій, що утворюються по мірі заповнення цих ланцюжків.

Формування кластерів відбувається шляхом дифузії іонів кисню в процесі високотемпературного відпалювання кристала в атмосфері кисню. Як свідчать результати роботи [98], дифузійне заповнення кристала $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ іонами кисню відбувається двома різними механізмами. На початковому етапі при великому дефіциті іонів кисню ($\delta \geq 0,4$) процес наповнення кристалічної ґратки іонами кисню відбувається в режимі «одноканальної» дифузії [98]. Цей прискорений транспорт іонів кисню змінюється звичайним механізмом класичної дифузії на завершальній стадії процесу, коли параметр $\delta \rightarrow 0,1$. Ґрунтуючись на цьому факті, природньо припустити, що багато релаксаційних процесів, що спостерігаються у досліджуваному кристалі при кімнатній температурі, також можуть контролюватися вказаними механізмами дифузії іонів кисню.

Як відомо, характерною особливістю сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ є відносна простота повної або часткової заміни ітрію його ізоелектронними аналогами. При цьому, як й у разі інших рідкоземельних елементів, при здійсненні заміни Y на парамагнітні іони $\text{Re} = \text{Ho}, \text{Dy}$, надпровідні властивості оптимально допованих киснем сполук $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при $\delta \leq 0,1$, не

змінюються істотним чином [4]. Вірогідно це пов'язано з локалізацією таких іонів оддалік від надпровідних площин, що, у свою чергу, перешкоджає утворенню дальнього магнітного порядку. У той же час відомо, що в зразках ВТНП-системи 1-2-3, нестехіометричного по кисню складу, рідкоземельний іон може слугувати як датчик, чутливий до локальної симетрії його оточення та розподілу густини заряду, оскільки їх зміна впливає на кристалічне поле, що формує електронну структуру такого іона [60, 99]. Слід також відзначити, що у разі зразків сполуки $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, певний вплив на характер протікання дифузійних процесів у системі може чинити заміна ітрію на гольмий, що має набагато більший іонний радіус, що, у свою чергу, приводить до зміни взаємодії іонів кисню в CuO -площинах [100]. Для перевірки достовірності зробленого припущення ми провели вимірювання релаксації електричного опору чотирьох монокристалів $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$), що знаходилися тривалий час (більше трьох діб) при кімнатній температурі на повітрі.

Для проведення вимірювань резистивних характеристик були відібрані чотири кристали К1, К2, К3 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) та К4 ($\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$), які були оптимально доповані киснем. Для зменшення вмісту кисню зразки К2 та К3 відпалювали протягом доби при температурі 680 та 690°C, відповідно, та 600°C (для $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) на повітрі. Зразок К1, з максимальним вмістом кисню відпалювали дві доби в потоці кисню при температурі 620°C. Після відпалювання кристали охолоджували до кімнатної температури протягом 2-3 хв, монтували у вимірювальну комірку та охолоджували до температури кипіння рідкого азоту протягом 10–15 хв. Всі вимірювання проводили на відігріві зразка. Для дослідження впливу відпалювання при кімнатній температурі зразок, після першого вимірювання $\rho(T)$, витримували протягом декількох годин при кімнатній температурі та проводили повторні вимірювання. Таку процедуру повторювали кілька разів. Остання серія вимірювань була проведена після додаткової витримки зразка при кімнатній температурі протягом 5 діб.

Результати проведених вимірювань представлені на рис. 3.3, де виразно спостерігається двохстадійність процесу зменшення електричного опору із збільшенням часу витримки.

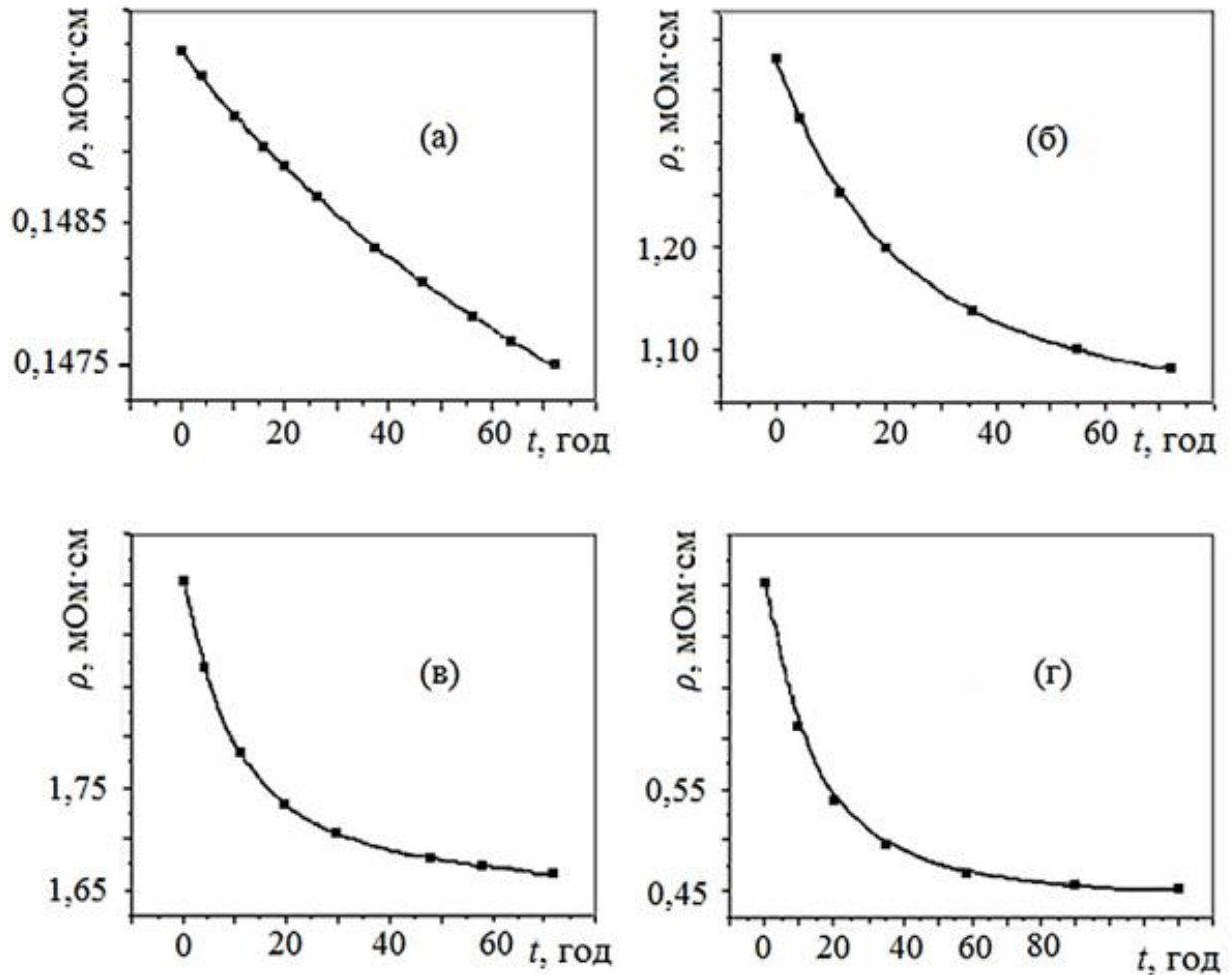


Рис. 3.3. Залежність питомого електричного опору монокристалів К1 (а), К2 (б), К3 (в) та К4 (г) від часу витримки на повітрі при кімнатній температурі.

На початковому етапі (приблизно 20 годин) реєструється прискорена кінетика, яка змінювалася повільнішою, такою, що виходить на насичення, при витримці до трьох діб. Для пояснення отриманого результату, ми використовували той факт, що при кімнатній та вищих температурах, кристал $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta = 0,6$) є звичайним напівпровідником. Відповідно, 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 дифундуючих у кристалі іонів кисню: $\langle L \rangle = (2Dt)^{1/2}$ (D – коефіцієнт дифузії) [101]. Отже, по залежності $(1/\rho^2) = f(t)$ 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 [98].

Використовуючи отримані експериментальні дані, представлені на рисунку 3.3, ми обробили їх, побудувавши залежність $(1/\rho^2) = f(t)$ (див. рис. 3.4), з якої слідує, що початкова стадія процесу релаксації $\rho = f(t)$ контролюється механізмом одноканальної дифузії, а на завершальному етапі цей процес відбувається в режимі класичної дифузії іонів.

У той же час видно, що довжина першої ділянки істотним чином залежить від вмісту кисню у зразку, а також від типу РЗ-іона. У монокристалах YBaCuO найбільш протяжна ділянка, що відповідає залежності $\langle L^2 \rangle \sim t^{1/2}$ для одноканальної дифузії, спостерігається для зразка з мінімальною $T_c \approx 42$ К (та відповідно з максимальним дефіцитом кисню). По мірі збільшення T_c до 48 К (та зменшення дефіциту кисню) у кристалі К2, ця довжина зменшується та досягає мінімуму у зразка К3 з $T_c \approx 90$ К. Це підтверджує припущення, що було зроблене раніше, про те, що процес наповнення кристалічної ґратки іонами кисню в режимі «одноканальної» дифузії найлегше реалізується в зразках з його максимальним дефіцитом коли $\delta \leq 0,4$, а звичайний класичний механізм домінує при $\delta \rightarrow 0,1$.

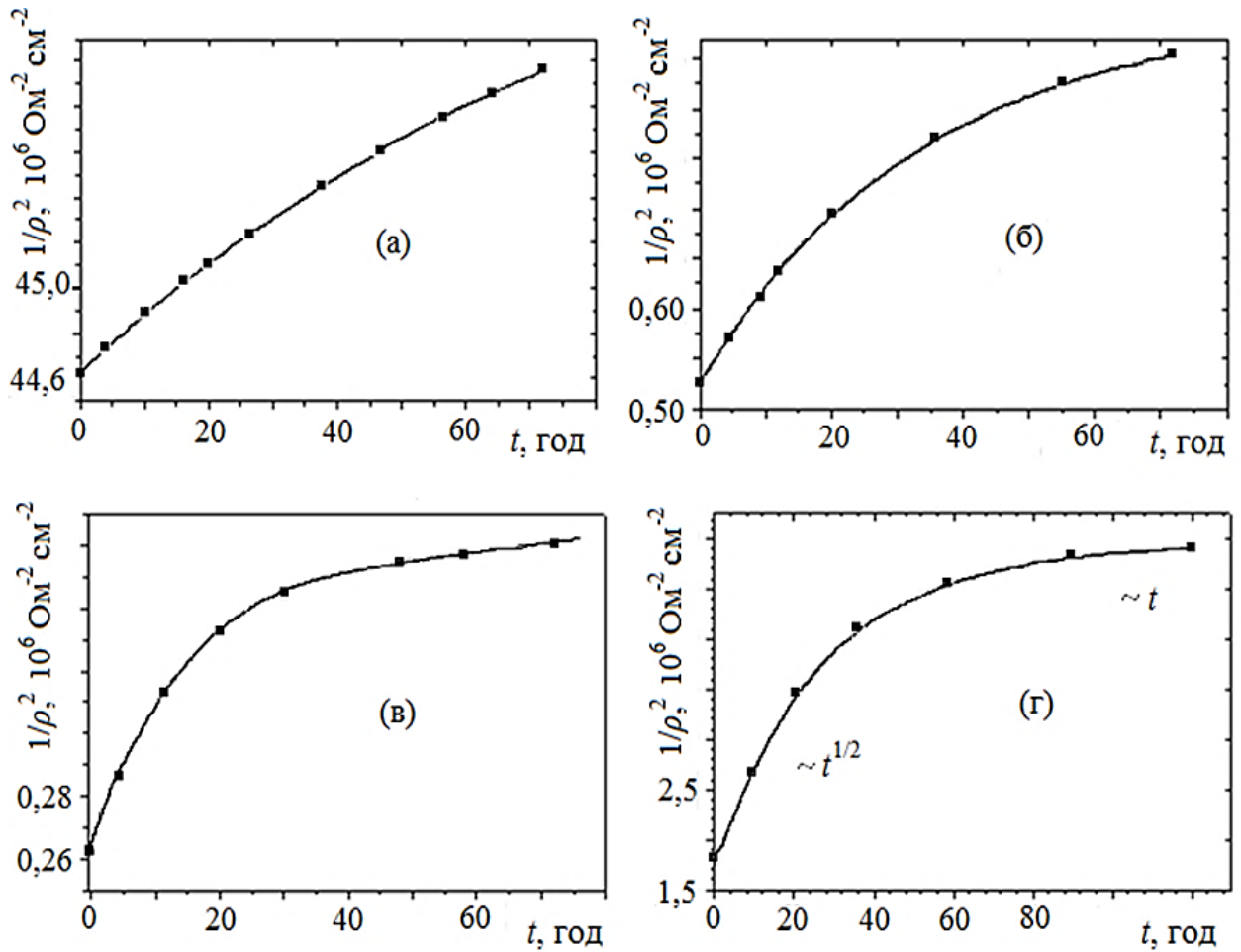


Рис. 3.4. Залежність $1/\rho^2 = f(t)$ для монокристалів К1-К4. Позначення відповідають рис. 3.3.

При цьому видно, що в разі кристала HoBaCuO , не зважаючи на відносно високу $T_c \sim 73$ К, домінуючим є також режим «одноканальної дифузії». Як наголошувалося вище, у разі заміни Y на інші РЗ-елементи не відбувається істотної зміни електрофізичних характеристик зразка для оптимально допованих зразків $\delta < 0,15$. У той же час, як було показано в [23], всі характерні зміни форми температурних залежностей електричного опору та абсолютних значень резистивних характеристик, які спостерігалися в процесі ізобаричного відпалювання зразків при кімнатних температурах у разі сполук $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ носили набагато більш яскраво виражений характер у порівнянні із зразками $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Як вже наголошувалося вище, 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, що має набагато більший іонний радіус, що, у свою чергу, приводить до зміни взаємодії іонів кисню в CuO -площинах. Дійсно, як відомо з літератури [60], при заміні ітрію на інші рідкоземельні елементи з великим іонним радіусом відбуваються значні якісні зміни на залежностях $T_c(\delta)$. При цьому характерна для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ залежність $T_c(\delta)$ з двома плато при 60 та 90 К вироджується у набагато різкішу монотонну залежність [60]. Таким чином, 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. Слід підкреслити, що й інші релаксаційні процеси, що спостерігаються в оксидних високотемпературних надпровідниках, можуть також бути представленими аналогічними кінетичними закономірностями. Як приклад може служити залежність температури відкриття псевдощільни T^* від часу в процесі витримки зразка при кімнатній температурі на повітрі [23].

Висновки до розділу 3

1. У результаті старіння, що здійснювалось при кімнатній температурі (до 17 років) в об'ємі зразка виникли три фази з різними температурами переходу в нормальний стан. Ширина резистивних переходів для кожній з цих фаз значно збільшилася. Температурні залежності електричного опору зберегли металевий характер. Флуктуаційна провідність поблизу T_c задовільно описується 3D моделлю Асламазова-Ларкіна.

2. Виявлені значні зміни характеристик розсіювання при старінні, тоді як температура Дебая змінилася слабо, а поперечна довжина когерентності залишилася сталою.

3. 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 різним ступенем відхилення від кисневої стехіометрії на початковій стадії процесу перерозподілу кисню може здійснюватися уздовж одновимірних скупчень нестехіометричних вакансій в режимі одноканальної дифузії (single file diffusion). Завершальний етап перерозподілу іонів кисню у досліджуваній сполуці описується класичним механізмом дифузії іонів.

4. Виявлено, що заміна 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, які відповідають механізмам одноканальної та класичної дифузії іонів кисню.

Результати досліджень про які йшлося в даному розділу наведені в публікаціях [132–134].

РОЗДІЛ 4

СТРУКТУРНА РЕЛАКСАЦІЯ В МОНОКРИСТАЛІ $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ В ПРОЦЕСІ ПРИКЛАДАННЯ-ЗНЯТТЯ ВИСОКОГО ГІДРОСТАТИЧНОГО ТИСКУ ТА ДИФУЗІЙНА КОАЛЕСЦЕНЦІЯ

Як вже відмічалось раніше, важливою особливістю ВТНП-сполук системи 1-2-3 $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}$, Ho або інший рідкоземельний іон) є можливість існування у них нерівноважного стану при певній мірі дефіциту кисню [1, 37, 95], який може бути індукований за допомогою зовнішніх чинників, наприклад температури [100] чи високого тиску [4, 95].

Характерною особливістю зразків з дефіцитом кисню $\delta \geq 0,3$ є розширення їх резистивних переходів у нормальний стан під тиском [95]. Причина такої поведінки до теперішнього часу остаточно не встановлена. Слід також відзначити, що, не зважаючи на значне число наукових праць, присвячених дослідженням релаксаційних процесів у системі 1-2-3 в умовах прикладання високого тиску, багато аспектів цього явища, наприклад, такі як перенесення заряду та характер перерозподілу підсистеми вакансій [47], залишаються все ще остаточно не з'ясованими. Очевидно, певну роль тут відіграє той факт, що істотна частина експериментального матеріалу була отримана на керамічних та полікристалічних зразках з високим вмістом міжгранулярних зв'язків. У разі монокристалічних зразків додаткову складність створює наявність границь двійникування (ДГ) [16, 124] вплив яких на транспортні властивості в нормальному стані недостатньо вивчений, що пов'язано з експериментальними труднощами які виникають при визначенні вкладу цих дефектів.

У праці [108] було досліджено вплив зміни тиску в області 0–5 кбар на електроопір в ab -площині монокристала $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Температурну залежність електроопору в нормальному стані апроксимували формулою Блоха-Грюнайзена [84].

У цій дисертаційній роботі нами були проведені дослідження впливу гідростатичного тиску до 5 кбар на характеристики електротранспорту та структурну релаксацію в ab -площині монокристалічних зразків $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ із зниженим вмістом кисню, при протіканні транспортного струму паралельно ДГ, коли вплив двійників на процеси розсіяння носіїв мінімізований [16]. На відміну від [108] ми описали температурну залежність опору в усьому інтервалі T_c –300 К, використовуючи для нормального стану формулу Блоха-Грюнайзена [84], а для флуктуаційної області 3D-модель Асламазова-Ларкіна [29, 85]

4.1 Вплив тиску на температурну залежність електричного опору зразка та його фазовий склад

Монокристал $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ був вирощений у золотому тиглі за стандартною розчин-розплавною технологією, яка докладно описана в розділі 2 [67], із заміною в початковій шихті ітрієвих сполук на аналогічні із вмістом гольмія. Для проведення резистивних вимірів був відібраний монокристал розміром 1,7x1,2x0,2 мм (найменший розмір відповідав напрямку уздовж осі c). Для зменшення вмісту кисню зразок відпалювали впродовж трьох діб в потоці кисню при температурі 600 К. Температура T_c для зразків з дефіцитом кисню знижувалася до значення ≈ 63 К. Згідно з літературними даними, така температура переходу відповідає величині параметра $\delta \approx 0,35$ [13].

Гідростатичний тиск до 4,8 кбар створювали в автономній камері типу поршень-циліндр, конструкція якокого також описана в розділі 2 [94]. Для визначення міри впливу структурної релаксації проводили виміри за декілька діб після прикладання-зняття тиску, по мірі завершення релаксаційних процесів.

Температурні залежності $R(T)$ спочатку вимірювали в процесі нагрівання мультіплікатора від $T < T_c$ до 300 К при атмосферному тиску.

Потім тиск поступово підвищували при кімнатній температурі. Досягнувши необхідної величини тиску мультиплікатор охолоджували до температури $T < T_c$ і вже після цього проводили виміри $R(T)$. Після виміру при максимальному тиску його знижували до величини атмосферного тиску та повторно проводили виміри залежностей $R(T)$.

Окрім залежностей $R(T)$ були проведені ізотермічні виміри зміни величини електричного опору R при температурі 300 К як функції часу t при дії тиску 4,8 кбар, а також після його зняття. В експериментах час максимальної витримки досягав ≈ 120 годин.

На рис. 4.1 показані температурні залежності питомого електроопору в базисній ab -площині $\rho_{ab}(T)$ паралельно ДГ, виміряні в процесі прикладання-зняття високого гідростатичного тиску. Прикладання тиску приводить до загального пониження питомого електроопору внаслідок, ймовірно, збільшення густини речовини та, відповідно, густини носіїв заряду. Добре видно "металоподібний" характер залежностей $\rho_{ab}(T)$. Криві 1 та 5 практично співпадають, що свідчить про майже повну зворотність процесів переносу заряду при змінах гідростатичного тиску в досліджених межах.

На вставці до рис. 4.1 видно, що похідна, $d\rho(T)/dT$, як функція температури, в інтервалі $T_c - 300$ К має два максимуми – низькотемпературний, обумовлений переходом зразка в нормальний стан, та високотемпературний, пов'язаний з особливостями розсіяння носіїв заряду в нормальному стані (для зразка №5 $T_{max} \approx 177$ К). Похідні $d\rho/dT$ в області резистивного переходу в нормальний стан приведені на рис. 4.2 (а).

Видно, що прикладання гідростатичного тиску приводить до розщеплення низькотемпературного максимуму $d\rho/dT$ на два (криві 2-5), що означає виникнення в зразку, щонайменше, двох фаз [81]. Низькотемпературна фаза (що утворює нескінченний кластер) зароджується відразу після прикладання тиску та проявляється як "плече" на лівому схилі максимуму близько 65 К (крива 2).

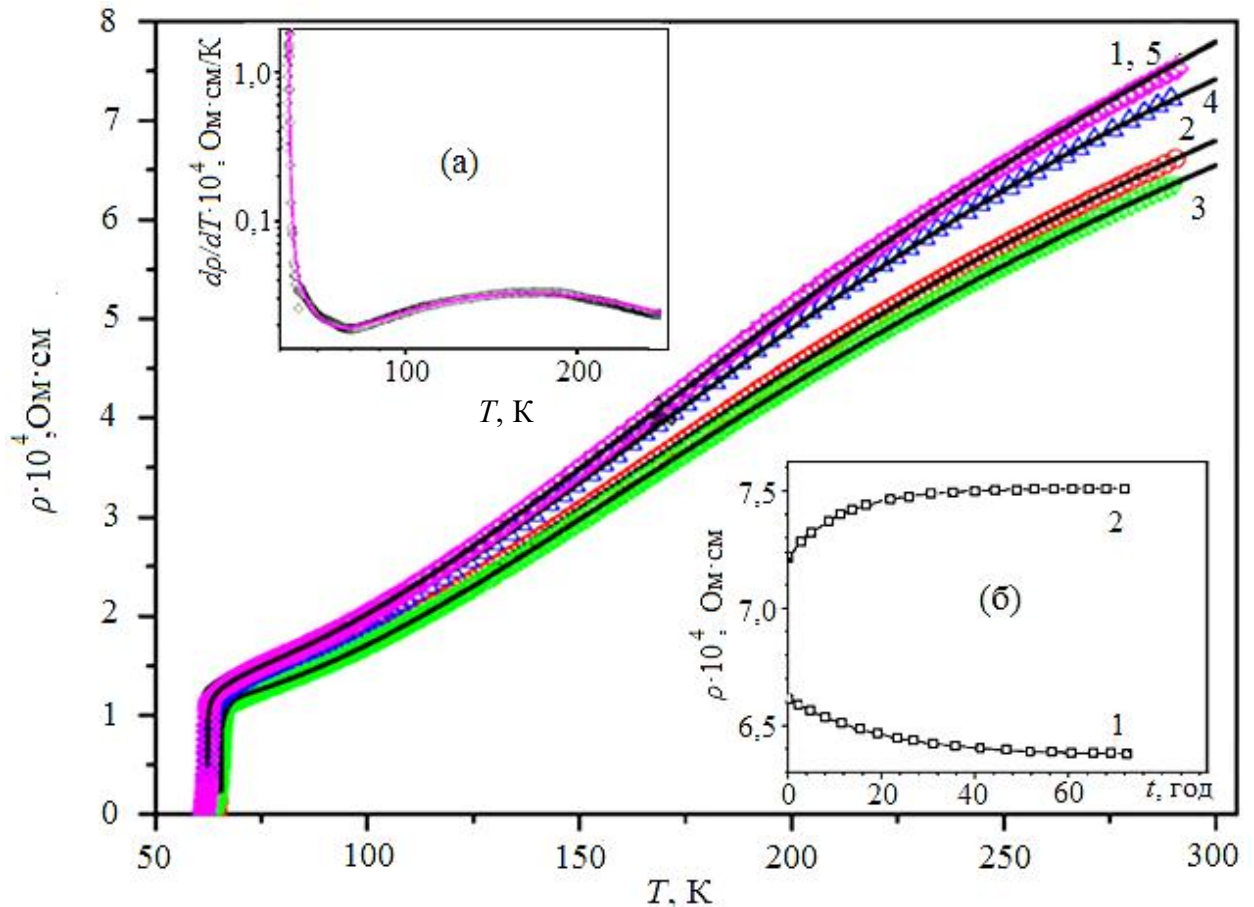


Рис. 4.1. Температурні залежності питомого електроопору в ab -площині паралельно ДГ для монокристала $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Крива 1 – вихідний стан ($P=0$); 2 – після прикладання тиску $P = 4,8$ кбар; 3 – після витримки при $P = 4,8$ кбар протягом тижня; 4 – після зняття тиску ($P = 0$); 5 – після витримки при $P = 0$ впродовж трьох діб. На вставці (а) – похідна, dp/dT , для кривої № 5 (для інших кривих похідні виглядають аналогічно). Точки – експериментальні дані, лінії – апроксимації згідно виразів (4.1) – (4.3). Вставка (б) – релаксаційні залежності питомого електричного опору $\rho(t)$ при $T = 300$ К, виміряні після прикладання тиску 4,8 кбар (крива 1) та після його знімання (крива 2).

Низькотемпературний максимум dp/dT утворюється тільки після витримки під тиском протягом тижня (крива 3). Повернення до нульового тиску (крива 4) та витримка при $P = 0$ та кімнатній температурі впродовж 3-х діб (крива 5) недостатні для повного відновлення однорідності зразка –

максимум dp/dT залишається розщепленим, а його висота менша, ніж у вихідному стані.

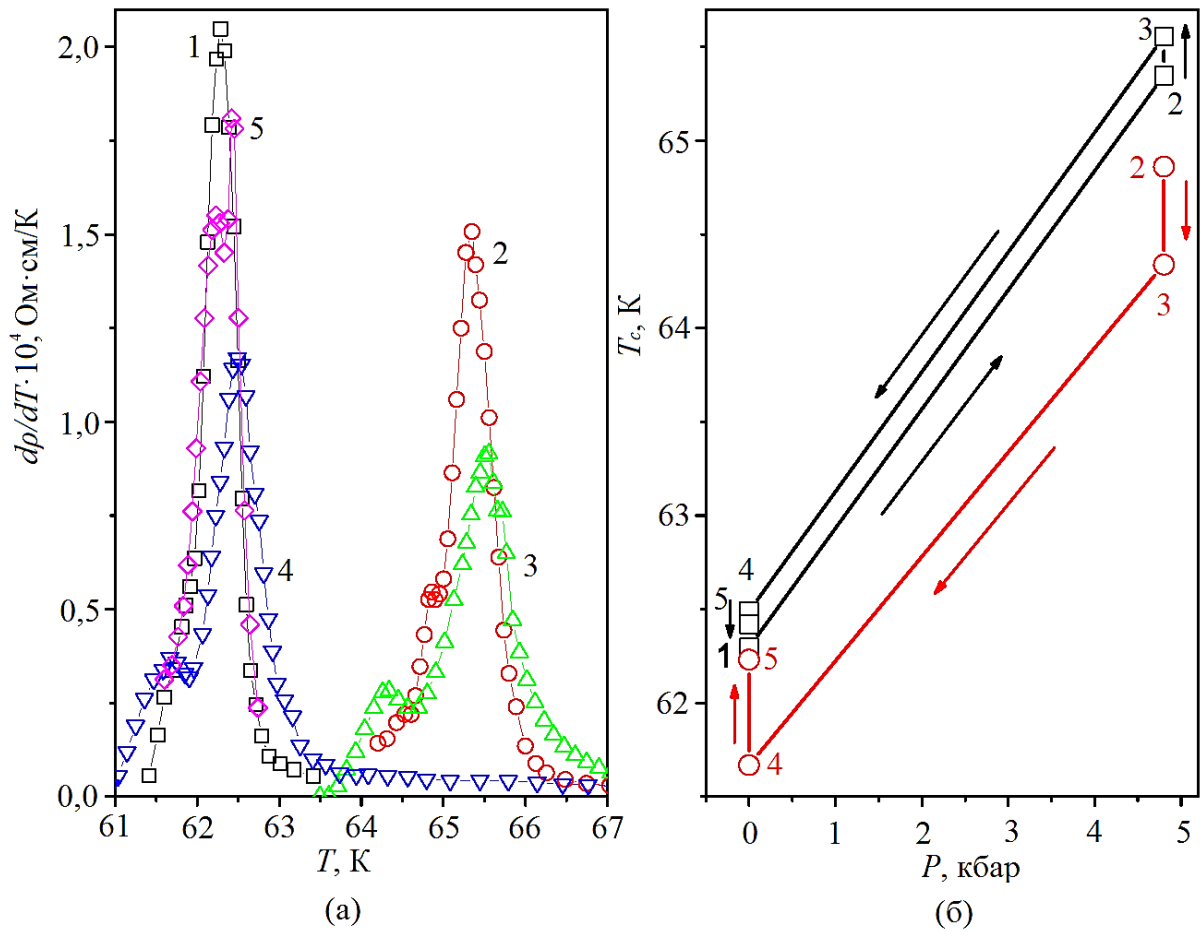


Рис. 4.2. Вплив тиску на фазовий склад монокристала $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

(а) – температурна залежність похідних dp/dT в області резистивного 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. 4.1.

На рис. 4.2 (б) наведені зміни T_c в процесі прикладання-зняття тиску для обох фаз. Видно, що для обох фаз прикладання тиску приводить до зростання T_c (рис.4.2 (б)) зі швидкістю $dT_c/dP \approx 0,6 \text{ K/кбар}$ (стани 1→2). Це якісно узгоджується з літературними даними [109], отриманими для зразків $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ з пониженим вмістом кисню. Зростання T_c у результаті збільшення тиску пов'язане, ймовірно, зі зміною параметрів кристалічної

ґратки, електрон-фононою взаємодією, зв'язками між шарами й так далі – так званий "істинний" ефект тиску [86].

На рисунку 4.2 (б) видно також, що витримка при постійних тисках (4,8 кбар та 0, стани 2→3 та 4→5) приводить до протилежних змін T_c : для високотемпературної фази витримка при $P = 4,8$ кбар викликає зростання T_c , а витримка при $P = 0$ приводить до зменшення T_c ; для низькотемпературної фази T_c зменшується при $P = 4,8$ кбар та росте при $P = 0$. Ці "релаксаційні" ефекти обумовлені, очевидно, зміною числа дірок під тиском, що, у свою чергу, викликано перерозподілом лабільного кисню [86]. Для недодопованих зразків (як у нашому випадку) зростання вмісту кисню приводить до підвищення T_c , тому природньо вважати, що низькотемпературна фаза відрізняється від високотемпературної меншим вмістом кисню, а витримка при постійних тисках викликає перерозподіл кисню між цими фазами. 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 іонів та, зрештою, у зразку залишається одна фаза. Таким чином, релаксація під тиском приводить до виникнення в зразку двох фаз внаслідок висхідної дифузії, а релаксація при нульовому тиску приводить до зникнення фазового розшарування та відновлення однієї фази внаслідок звичайної дифузії іонів. Відмітимо, що величина "істинного" ефекту тиску не залежить від того, чи росте 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.

4.2 Перерозподіл іонів кисню в монокристалі $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta = 0,35$) та інтенсифікація цього процесу зовнішнім гідростатичним тиском

Розглянемо детальніше можливий механізм перерозподілу лабільного кисню суть якого полягає у тому, що тиск інтенсифікує процес дифузійної коалесценції мікроскопічних скупчень кисневих вакансій різного розміру, які утворюються в досліджуваному кристалі в зв'язку з дефіцитом кисню. У результаті коалесценції відбувається перерозподіл іонів кисню в кристалі, що приводить до збільшення кількості досить великих по розмірах впорядкованих одновимірних скупчень іонів кисню (кластерів).

У наших експериментах вивчалися кристали, що характеризуються значенням параметра $\delta \approx 0,35$ та температурою переходу $T_c \approx 63$ К. Природньо, що в структурі досліджуваного кристала, в зв'язку з дефіцитом іонів кисню була присутня певна кількість кластерів, що не повністю укомплектовані до оптимального стехіометричного складу. По суті, досліджуваний кристал є термодинамічно нерівноважною системою, що має в своїй структурі дефекти у вигляді різних за розміром мікроскопічних скупчень кисневих вакансій. Поведінку такої системи на шляху до встановлення рівноважного стану можна описати в рамках теорії дифузійної коалесценції виділень сторонньої фази з пересиченого розчину [103]. Стосовно нашого випадку сторонньою фазою є порожнеча, пов'язана з наявністю скупчень, утворених кисневими вакансіями. При цьому спостерігається ситуація, яка відповідає завершальній стадії процесу еволюції двофазної системи, коли виділення сторонньої фази (скупчення вакансій) вже сформувалися і відбувається лише зміна їх розмірів.

Згідно [104] дифузійний потік речовини пересиченої фази (у нашому випадку потік вакансій) на одиничну поверхню скупчення, описується виразом:

$$J_v = -D_v (dc/dr)_{r=L} \approx -(D_v/L) \cdot (C - C_L), \quad (4.1)$$

де D_v – коефіцієнт дифузії вакансій,

L – ефективний розмір скупчення вакансій: $L \approx (3V/4\pi)^{1/3} \approx (3N\Omega/4\pi)^{1/3}$,

де V – об'єм скупчення, утвореного N вакансіями, Ω – об'єм, який припадає на одну вакансію.

C – концентрація вакансій в кристалі,

C_L – концентрація вакансій безпосередньо поблизу скупчення,

r – координата.

Величина C_L визначається відомою формулою: $C_L \approx C_0(1 + \alpha/L)$, де C_0 – рівноважна концентрація вакансій, $\alpha = 2\gamma\Omega/k_B T$ (γ – питома поверхнева енергія, k_B – стала Больцмана, T – температура). Враховуючи співвідношення (4.1), а також те, що в нашому випадку «пересичення» вакансіями в кристалі характеризується параметром $\delta = (C - C_0)/C_0$, що є зведеною концентрацією вакансій, зміна розміру скупчення з часом t може бути описана таким чином:

$$dL/dt \approx -(D/L) \cdot (\delta - \alpha/L), \quad (4.2)$$

де $D = D_v C_0$ – коефіцієнт дифузії іонів кисню.

Із співвідношення (4.2) слідує, що при кожній величині «пересичення» кристалу нерівноважними (нестехіометричними) вакансіями, тобто при кожному значенні параметра $\delta > 0$, існують скупчення вакансій, які знаходяться у рівноважному стані. Для них виконується умова: $(dL/dt) = 0$. Ці скупчення вакансій характеризуються деяким критичним розміром L^* :

$$L^* = \alpha / \delta. \quad (4.3)$$

Існування критичного розміру L^* означає, що при $L > L^*$ у зв'язку з прагненням системи встановити рівноважний стан, скупчення вакансій збільшує свій розмір, а при $L < L^*$ зменшує його, тобто розчиняється.

Відзначимо, що величина «пересичення», що 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, у рівноважному стані всі наявні в кристалі скупчення нестехіометричних вакансій кисню повинні зникнути дифузійним шляхом, об'єднавшись з найбільшим «скупченням порожнечі» – поверхнею кристала.

Якщо до кристала прикладений всебічний (гідростатичний) тиск P тобто, у зв'язку із зменшенням концентрації вакансій поблизу скупчення C_L , величина «пересичення» кристала вакансіями зменшується. Відповідно збільшується величина критичного розміру скупчення L^* . Легко показати, що між критичним розміром скупчення у відсутність тиску (L^*) й при його наявності (L_P^*) існує зв'язок:

$$L_P^* = L^* / (1 - \beta P), \quad (4.4)$$

де $\beta = L^*/2\gamma$.

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

Таким чином, тиск інтенсифікує процес розчинення скупчень вакансій у кристалі. Тепер врахуємо той факт, що потік вакансій у будь-якому напрямку обумовлює потік іонів кисню в протилежному напрямку: $J_v = -J_o$. Отже, 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 (рости). Таким чином, досягнувши рівноважного стехіометричного стану, тобто досягнувши величини параметра $\delta \approx 0$, зникає дефіцит іонів кисню та одночасно всі впорядковані ланцюжки іонів кисню (кластери) стають повністю укомплектованими. Природньо, що в цьому стані кристали $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ повинні

характеризуватися максимальною температурою переходу в нормальний стан.

Таким чином, відповідно до приведених вище міркувань, зовнішній гідростатичний тиск сприяє процесу коалесценції кисневих кластерів та повинен інтенсифікувати процес формування фази, що має вищу температуру переходу T_c . Саме це ми спостерігали в наших експериментах (див. рисунок 4.1).

Відзначимо, що в процесі встановлення рівноважного стану, параметр δ , який характеризує ступінь «пересичення» кристала вакансіями кисню, а також середній розмір скупчень L_{cp} залежать не тільки від температури, але й від часу: $\delta \approx qt^{-1/3}$, де $q \approx (\alpha^2 D^{-1/3})$; $L_{cp} \approx (D\alpha)^{1/3} t^{1/3}$ [104]. Крім того, дифузія іонів кисню в досліджуваному кристалі на різних етапах встановлення рівноважного стану може відбуватися як звичайним класичним механізмом, так й більш прискореним механізмом одноканальної (або «однофайлової») дифузії [51,54]. Вказану обставину ускладнює характер кінетичних залежностей $\delta(t)$ та $L_{cp}(t)$, які, зрештою, визначають характер релаксаційних кривих $R(t)$ (див. рис. 4.1 вставка (б)). Крива 1 цього рисунку відповідає залежності $R(t)$, виміряній після прикладання тиску 4,8 кбар, а крива 2 – після його зняття. Видно, що встановлення рівноважного значення величини опору $R(t \rightarrow \infty)$ після зняття тиску відбувається майже в два рази швидше, ніж в умовах дії тиску.

Цей експериментальний факт також пояснюється в рамках запропонованого механізму коалесценції кисневих кластерів. Дійсно, в умовах дії тиску процес заповнення кластерів іонами кисню прискореним механізмом «однофайлової» дифузії реалізується тільки на початковому етапі, а надалі цей процес та, відповідно, зменшення електричного опору лімітуються повільнішим механізмом класичної дифузії. Після зняття ж тиску процес інтенсивнішого збільшення розмірів кисневих кластерів припиняється. При цьому з часом збільшується число не повністю укомплектованих кластерів та, відповідно, відбувається релаксація опору R .

У цих умовах переміщення іонів кисню відбувається на значно менші відстані та може здійснюватися у режимі «однофайлової» дифузії практично до повного встановлення рівноважного значення $R(t \rightarrow \infty)$.

На закінчення наведемо деякі кількісні оцінки, що підтверджують дієвість пропонованого нами механізму коалесценції (збільшення розмірів) кисневих кластерів у досліджуваному кристалі, а також роль тиску в цьому процесі.

Відповідно до формули (4.3) величину критичного розміру скупчення вакансій можна оцінити за допомогою співвідношення: $L^* \approx 2\gamma\Omega/k_B T\delta$. Підставляючи у це співвідношення значення констант: $\gamma \approx 10^{-1}$ Дж/м², $\Omega \approx 3 \cdot 10^{-29}$ м³, $k_B T \approx 3 \cdot 10^{-21}$ Дж ($T \approx 300$ К), а також $\delta \approx 0,4$, отримуємо: $L^* \approx 5 \cdot 10^{-9}$ м, що розумно.

Окрім цього, із співвідношення (4.4) слідує, що при тиску $P^* \approx 2\gamma/L^*$ величина L^* обертається у нескінченність, тобто всі наявні в кристалі скупчення нестехіометричних вакансій повинні розчинитися дифузійним механізмом, перетворившись на кисневі кластери. Вважаючи $L_p^* \approx L^*$ (початкова стадія процесу коалесценції) та, підставивши це значення в формулу для P^* , маємо: $P^* \approx 10^8$ Н/м² ≈ 1 кбар. Зроблена груба оцінка означає, що тиск у декілька кбар може вплинути на процес коалесценції кисневих кластерів у досліджуваному кристалі. Саме цей ефект ми й спостерігали в наших експериментах.

Всі інші факти, що спостерігалися в наших експериментах, а саме, зміна виду залежностей $R(T)$, $T_c(t)$ та $R(t)$ також пояснюються у рамках гіпотези про механізм дифузійної коалесценції кисневих кластерів у дослідженому кристалі $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в умовах дії зовнішнього гідростатичного тиску.

4.3 Апроксимація температурної залежності електроопору в інтервалі $T_c - 300$ К

Температурна залежність електроопору металевого типу описується стандартною формулою Блоха-Грюнайзена, що враховує розсіяння носіїв заряду на фононах, тобто ефекти електрон-фононої взаємодії (ЭФВ) [83,108], та дефектах. У нашому випадку слід врахувати також виникнення флуктуаційної провідності поблизу T_c . Для останньої найменшу похибку дає використання 3D-моделі Асламазова-Ларкіна [29, 85]. Тому загальний вираз для провідності має вигляд:

$$\sigma = \rho_{met}^{-1} + \Delta\sigma_{AL}, \quad (4.5)$$

де

$$\rho_{met}(T) = \frac{(\rho_0 + \rho_{ph})}{1 + C_0 \exp\left(-\frac{T_1}{T}\right)}, \quad (4.6)$$

а

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

$$\Delta\sigma_{AL} = \frac{e^2}{16\hbar \xi(0) \sqrt{2\varepsilon_0 \sinh\left(\frac{2\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)}}. \quad (4.7)$$

У (4.6) ρ_0 – питомий залишковий електроопір; ρ_{ph} – питомий електроопір, обумовлений розсіянням електронів на фононах [108], 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. У нашому випадку має місце відхилення вниз, тобто наближення залежності $\rho(T)$ до насичення. Цей множник використовується при описанні залежностей $\rho(T)$ сплавів перехідних металів при високих температурах та може бути пов'язаний,

наприклад, з впливом однієї з електронних зон, енергія дна якої вище енергії Ферми на величину $k_B T_I$ [86].

Вираз для флуктуаційної провідності в площині шарів (4.7) вибраний для обмеження області її впливу [88], $\varepsilon = \ln(T/T_c)$ – зведена температура, T_c – критична температура в наближенні середнього поля, $T > T_c$, ξ_c – поперечна довжина когерентності, ε_0 визначає температурний інтервал надпровідних флуктуацій – $\varepsilon_0 = \ln(T_{fluct}/T_c)$, T_{fluct} – характеристична температура, вище за яку надпровідні флуктуації відсутні.

Відмітимо, що, згідно [29, 85], виникнення флуктуаційних куперівських пар вище T_c викликає зменшення густини одноелектронних станів на рівні Фермі, тобто приводить до виникнення псевдощільни при $T \approx T_{fluct}$. Проте врахувати відповідну зміну нормального електроопору важко, оскільки паралельно діє набагато більше сингулярна флуктуаційна провідність, яка і визначає $\rho(T)$ поблизу T_c .

Варіюючи параметри виразів (4.5) – (4.7), 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 (4.5). Суцільні лінії на рис. 4.1 проведені відповідно до виразів (4.5) – (4.7). Оптимальний набір параметрів апроксимації приведений у таблиці 4.1.

Відзначимо, що похідні, $d\rho/dT$, обчислені з (4.5) – (4.7) адекватно апроксимують поведінку $d\rho/dT$, які були обчислені з експериментальних даних в усьому інтервалі підгонки (див. вставку (а) на рис. 4.1)

Відзначимо також, що утворення другої фази ніяк не впливає на похибку апроксимації. Це можливо, якщо одна з фаз шунтує іншу ($R_{фази1} \gg R_{фази2}$) або якщо фази практично не відрізняються одна від одної (принаймні, по температурній залежності електроопору)

Таблиця 4.1

Параметри апроксимації температурної залежності електроопору в інтервалі T_c-300 К згідно виразів (4.5) – (4.7)

Параметр	1	2	3	4	5
	$P=0$	$P=4,8$ кбар	$P=4,8$ кбар $t=7$ діб	$P=0$	$P=0$ $t=3$ доби
T_c , К	62,280	65,337	65,498	62,483	62,288
$\rho_0 \cdot 10^4$, Ом·см	1,091	0,9245	0,8935	1,076	1,094
$C_3 \cdot 10^3$, Ом·см	4,23	3,81	3,68	4,05	4,235
θ_D , К	670	667,5	667	675	670
T_I , К	785	730	722	990	795
C_0	1,9	1,97	1,965	3,8	2,0
$\xi_c(0)$, Å	5,5	4,4	4,1	3,8	4,5
ΔT_{fluct} , К	5,2	0,3	1,2	5,0	4,5

Аналіз змін отриманих параметрів апроксимації залежно від змін тиску дозволяє оцінити вплив "істинного" та "релаксаційного" ефектів тиску на процеси перенесення заряду та розсіяння його носіїв.

4.4 Вплив тиску на параметри температурної залежності електроопору в нормальному стані

На рис. 4.3 представлені відносні зміни параметрів апроксимації температурної залежності нормального електроопору – формули (4.6) при зміні тиску.

Видно, що питомий залишковий опір, ρ_0 , та параметр C_3 (рис. 4.3 (а)) зменшуються при стисненні, причому "істинний" ефект тиску (ділянки 1–2 та 3–4) істотно більший за "релаксаційний" (ділянки 2–3 та 4–5). Видно також, що значення вказаних параметрів при зніманні тиску повертаються до своїх

початкових значень після витримки при $P = 0$ – точки 1 та 5 практично співпадають. Таким чином, параметри, що описують, власне, розсіяння носіїв заряду на фонах та дефектах, змінюються залежно від тиску обротно. Аналогічно поведінці T_c (рис. 4.2(б)), величина "істинного" ефекту тиску не залежить від того, чи росте тиск, чи зменшується (ділянки 1–2 та 3–4), а величина "релаксаційного" ефекту не залежить від тиску, при якому відбувається релаксація (0 або 4,8 кбар).

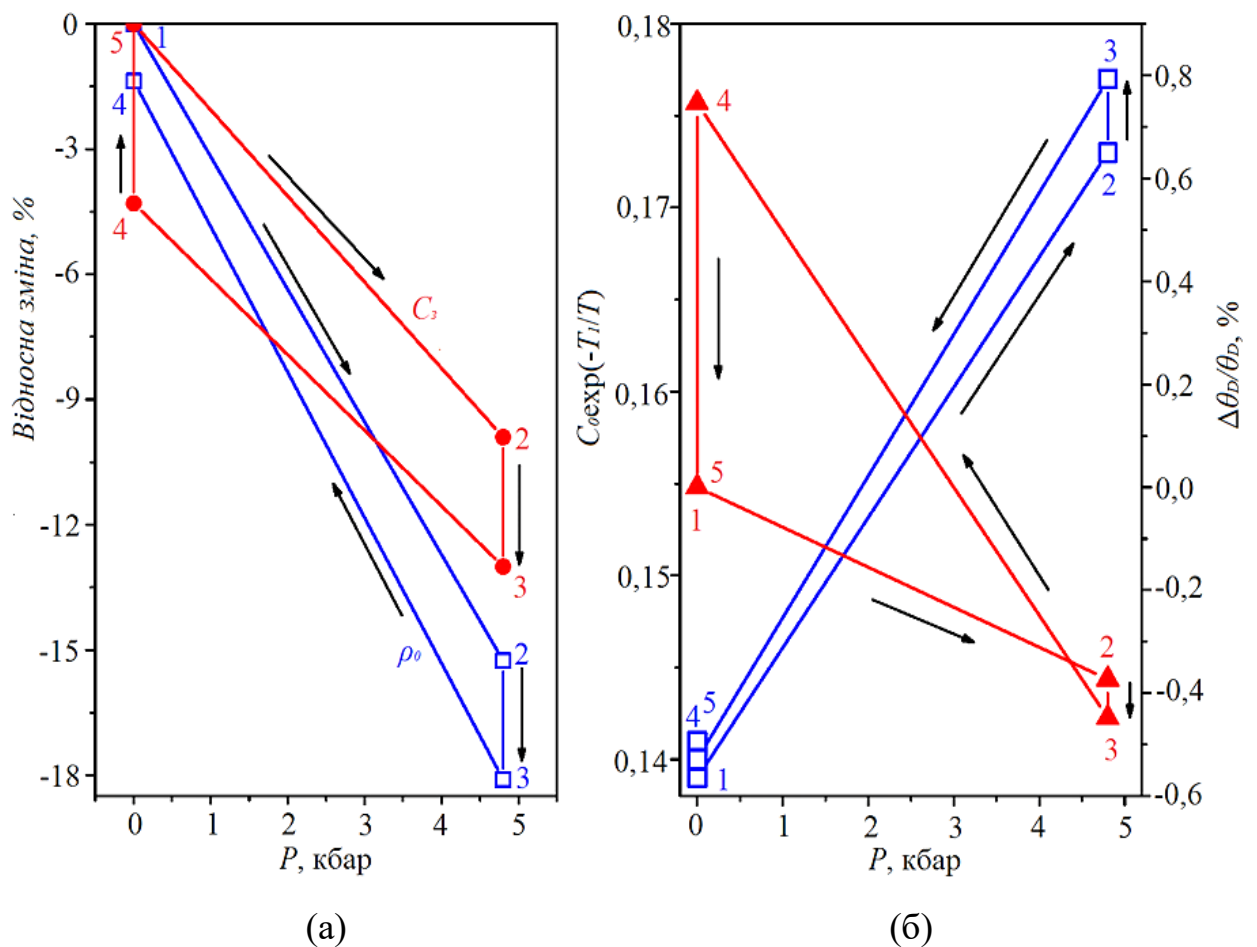


Рис. 4.3. Вплив тиску на параметри температурної залежності електроопору в нормальному стані сполуки $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. (а) – відносні зміни: залишкового електроопору ρ_0 – \square та параметра міжзонного ($s-d$) розсіяння, C_3 – \bullet . (б) – відхилення залежності $\rho_{\text{met}}(T)$ 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).

Оскільки множник $[1+C_0\exp(-T_1/T)]^{-1}$, що описує наближення залежності $\rho(T)$ до насичення, має декілька пояснень – див, напр. [86, 87], то має сенс розглядати його зміни залежно від змін тиску в цілому, а не за окремими параметрами.

Така залежність зображена на рис. 4.3 (б) (ліва шкала). Видно, що, як і в попередніх випадках, величина "істинного" ефекту істотно більша величини "релаксаційного" ефекту та не залежить від того, чи росте тиск, чи зменшується, а величина "релаксаційного" ефекту не залежить від тиску, при якому відбувається релаксація (0 або 4,8 кбар)

Для температури Дебая θ_D , яка характеризує фононний спектр зразка, ситуація дещо інша – рис.4.3 (б) (права шкала). Величина "істинного" ефекту при зростанні тиску (ділянка 1–2) менша, ніж при зменшенні тиску (ділянка 3–4). Величина "релаксаційного" ефекту при 4,8 кбар (ділянка 2–3) дуже мала, але витримка при 0 кбар (ділянка 4–5) приводить до значного зменшення θ_D практично до початкового значення.

Така поведінка θ_D при змінах тиску може бути обумовлена тією обставиною, що час підвищення тиску істотно більше часу скидання тиску. При, порівняно, повільному збільшенні тиску структура удосконалюється (наприклад, зменшується концентрація вакансій), а скидання тиску приводить до руйнування порядку з утворенням надлишкових (нерівноважних) дефектів, концентрація яких при $P = 0$ релаксує до вихідної, рівноважної величини [94].

4.5 Вплив тиску на параметри флуктуаційної провідності

Величина поперечної довжини когерентності, $\xi_c(0)$, складає близько 5 Å (див. таблицю 4.1), що відповідає літературним даним (див., напр. [122]). Зміни $\xi_c(0)$ та температурного інтервалу існування надпровідних флуктуацій, $\Delta T_{fluct} = T_{fluct} - T_c$, при змінах тиску приведені на рис.4.4.

Видно, що при усіх змінах тиску $\xi_c(0)$ зменшується (ділянки 1–2, 2–3 та 3–4), і тільки витримка при $P = 0$ викликає збільшення $\xi_c(0)$ (ділянка 4–5), проте час такої витримки – 3 доби – виявився недостатнім для повної релаксації $\xi_c(0)$ до початкового стану – відмінність між станами 5 та 1 складає біля 20% (див. таблицю 4.1. та рис. 4.4). Можна припустити, що така поведінка $\xi_c(0)$ пов'язана з тим, що на усіх етапах зміни тиску фазовий склад зразка не був рівноважним. Зокрема, витримка при $P = 0$ та кімнатній температурі впродовж 3 діб недостатня для повного відновлення однорідності зразка (рис. 4.2 (а), крива 5). Таким чином, характерні часи процесів, що приводять до утворення надпровідних фаз, істотно менші часу нашого експерименту, який, у свою чергу, менше часу відновлення однорідності зразка.

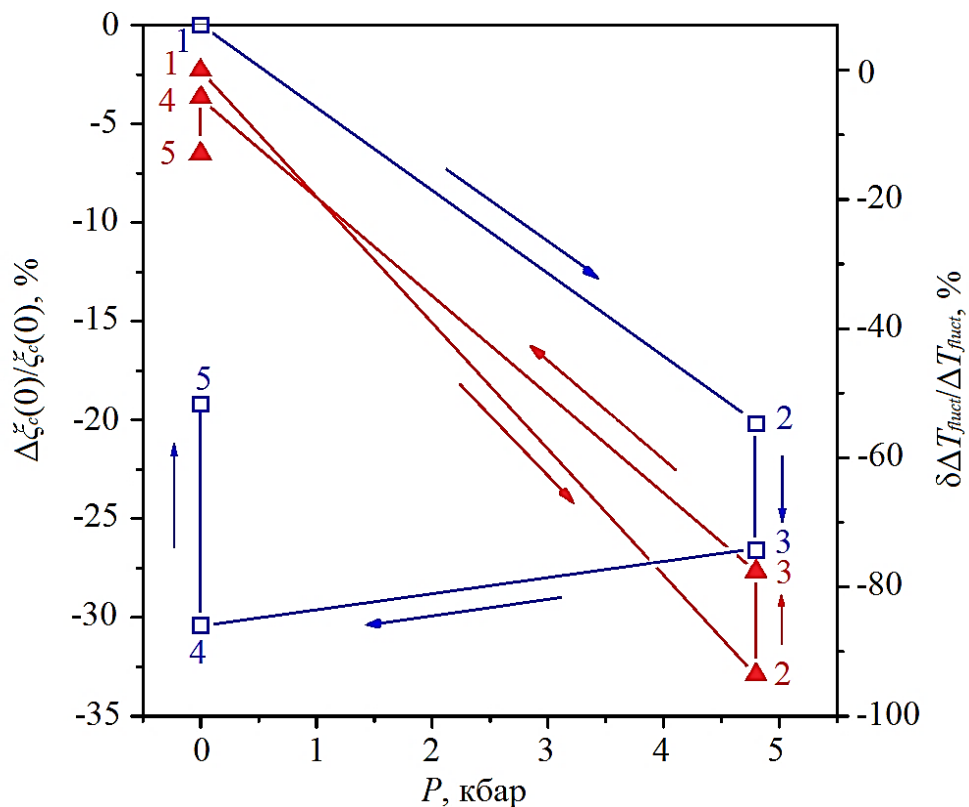


Рис. 4.4. Вплив тиску на параметри флуктуаційної провідності. Відносна зміна поперечної довжини когерентності $\Delta\xi_c(0)/\xi_c(0)$ – \square (ліва шкала); температурний інтервал існування надпровідних флуктуацій, $\Delta T_{fluct} = T_{fluct} - T_c$ – \blacktriangle (права шкала).

Що стосується температурного інтервалу існування надпровідних флуктуацій, то в [88] цей параметр був введений досить формально. Тому ми відмітимо тут тільки ту обставину, що для $\Delta T_{fluct} = T_{fluct} - T_c$ "істинний" ефект істотно перевершує "релаксаційний", тобто часи протікання процесів, що викликають виникнення псевдощільни досить малі.

Висновки до розділу 4

1. Показано, що зовнішній гідростатичний тиск $P \approx 5$ кбар істотно інтенсифікує процес дифузійної коалесценції кисневих кластерів, тобто зумовлює зростання їх середнього розміру. Що, в свою чергу, приводить до появи фази, яка має більшу температуру переходу в нормальний стан T_c .

2. Температурна залежність електроопору сполуки $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (вище за T_c) у площині шарів при різних гідростатичних тисках може бути з високою точністю апроксимована в рамках моделі розсіяння електронів на фононах та дефектах з урахуванням флуктуаційної провідності.

3. Параметри, що характеризують опір зразка в нормальному стані, тобто розсіяння електронів на дефектах та фононах, при зміні тиску змінюються обернено. Прикладання тиску викликає виникнення в зразку мінімум двох фаз, та після витримки зразка в початковому стані впродовж 3-ох діб однорідність зразка не відновлюється. Поперечна довжина когерентності після витримки зразка у вихідному стані за цей період часу до вихідного значення також не повертається.

Результати досліджень даного розділу наведено у публікаціях: [135-137].

РОЗДІЛ 5
ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ ГАФНІЄМ ТА ЦИРКОНІЄМ НА
МАГНІТО-РЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІЧНИХ СПОЛУК
 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Як відомо [105], одним з найважливіших аспектів технологічного застосування високотемпературних надпровідних (ВТНП) – матеріалів, є забезпечення стійкості їх кисневої підсистеми. Найбільшою мірою це відноситься до ВТНП-сполук, так званої системи 1-2-3 або $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Re – Y або лантаніди), які мають досить високі значення критичної температури (T_c), що перевищує температуру кипіння рідкого азоту [3, 4, 70], та мають високі показники струмонесучої здатності в нормальному та високі значення критичного струму в надпровідному стані [106]. У той же час присутність у системі лабільної компоненти [4, 80, 99] часто сприяє виникненню нерівноважного стану [107], який може бути відносно легко індуковано за допомогою прикладення високого тиску [4, 93], стрибкоподібної зміни температури [99] або проявлятися в процесі тривалого зберігання або експлуатації [37], іншими словами старіння (aging). Це в свою чергу може вельми істотно змінити значення критичних параметрів сполуки [109, 110].

Характерною особливістю ВТНП-сполук системи 1-2-3 є відносна простота повної або часткової заміни складових їх ізоелектронними аналогами [4,111]. Як було встановлено в роботі [110], така заміна часто сприяє уповільненню процесів старіння в такого роду сполуках та підвищенню стійкості їх технологічних характеристик. Найбільш яскраво це проявляється у випадку керамічних зразків, які до того ж, у даний час є й найбільш функціональними з точки зору їх практичного застосування [37].

У той же час такого роду заміни часто приводять до істотної еволюції специфічних фізичних явищ, які спостерігаються у ВТНП-матеріалах в області нормального (ненадпровідного) стану. До числа останніх можна

віднести псевдощілинну (ПЩ) [4] та флуктуаційну (ФП) [112] аномалії, переходи виду метал-ізолятор [113], некогерентний електротранспорт [114], анізотропію ряду фізичних характеристик [115] та інші. Відповідно до сучасних уявлень [4,116], саме ці незвичайні явища можуть служити ключем до розуміння мікроскопічної природи ВТНП. З огляду на вищесказане, в даній роботі були проведені дослідження впливу домішки Hf на провідність ВТНП-кераміки YBaCuO при температурах поблизу та вище критичної.

5.1 Вплив домішок гафнію на псевдощілинний стан, флуктуаційну провідність та критичну температуру оптимально допованих киснем сполук $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Зразки кераміки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ з домішками Hf та Zr були синтезовані за методикою, що була детально розглянута в підрозділі 2.1.3

Рентгенографічне дослідження структури та фазового складу зразків керамік $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, залежно від концентрації домішок гафнію було проведено на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в фільтрованому Cu-K_α -випромінюванні. Профілі рентгенівських дифракційних максимумів будували шляхом сканування в ручному режимі через інтервали кутів $2\theta = 0,1^\circ$ на тлі та через $2\theta = 0,02^\circ$ на максимумі. Аналіз отриманих рентгенограм показав, що зразок без домішок має орторомбічну структуру типу перовскіту з параметрами кристалічної ґратки: $a = 3,8348 \text{ \AA}$, $b = 3,8895 \text{ \AA}$, $c = 11,6790 \text{ \AA}$, що відповідає літературним даним. Зі збільшенням вмісту домішок оксиду гафнію Hf_2O_3 інтенсивність дифракційних рентгенівських максимумів, що відповідають вихідній структурі зменшується, а на рентгенограмах з'являються рентгенівські дифракційні максимуми, що відповідають орторомбічній структурі типу перовскіту, але з більшими параметрами кристалічної ґратки. Значення параметрів кристалічної ґратки у залежності від вмісту домішок наведені у Таблиці 5.1.

На рис. 5.1 приведена частина штрих-діаграми відносних інтенсивностей рентгенівських дифракційних максимумів у залежності від вмісту домішок гафнію.

Таблиця 5.1

Фазовий склад та параметри ґратки YBaCuO-кераміки з домішками Hf

Домішка Hf, ат. %	Фаза I YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}			Фаза II		
	Осі, Å			Осі, Å		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
0	3,8348	3,8895	11,679			
10	3,8348	3,8895	11,672	4,1380	4,1739	12,633
15	3,8348	3,8925	11,682	4,1594	4,2718	12,650
20	3,8576	3,9263	11,615	4,1630	4,2295	12,643
30	3,8433	3,8837	11,685	4,1523	4,2679	12,636
32,5	3,8605	3,9014	11,668	4,1559	4,2563	12,713
37,5	3,8691	3,9133	11,647	4,1559	4,2524	12,660
50,0	3,8633	3,9314	11,677	4,1703	4,2875	12,684
52,5	3,8604	3,9043	11,647	4,1739	4,2796	12,647
55	3,8462	3,9133	11,630	4,1559	4,2679	12,644

З приведенного рисунку видно, що зі збільшенням вмісту домішок змінюється фазовий склад зразків. Кількість вихідної орторомбічної фази зменшується, а орторомбічна фаза зі збільшеними параметрами кристалічної решітки збільшується. На дифрактограмі зразка з максимальним вмістом гафнію (55%) спостерігаються тільки сліди вихідної структури.

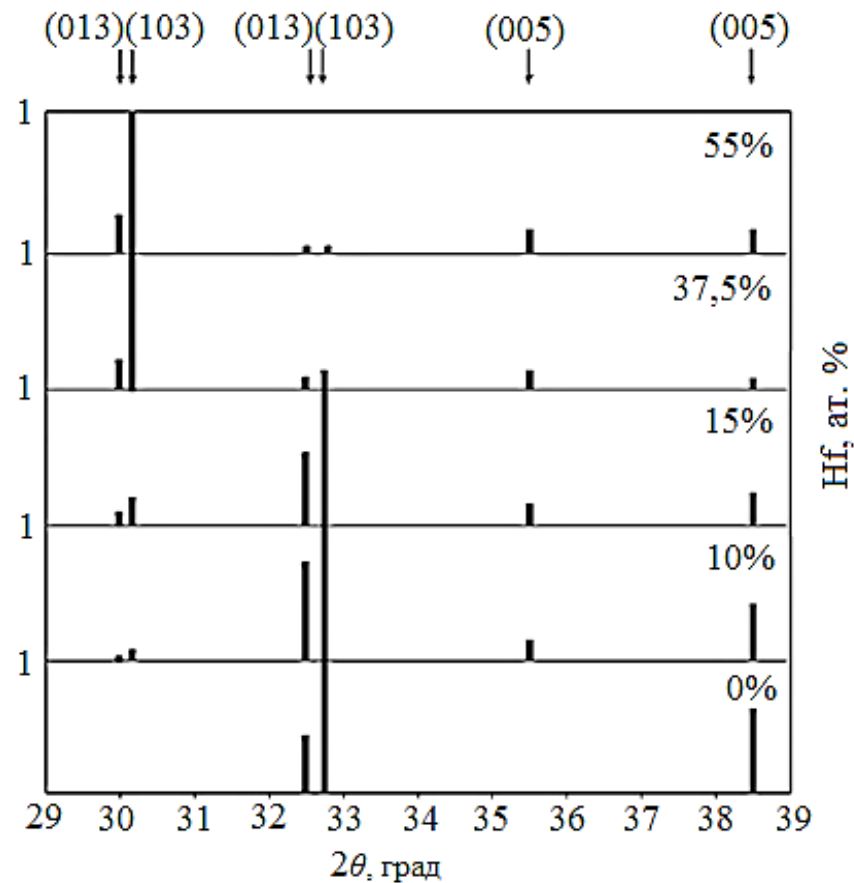


Рис. 5.1. Штрих-діаграма відносних інтенсивностей рентгенівських дифракційних максимумів у залежності від вмісту домішок оксиду гафнію.

Для проведення резистивних досліджень з «таблеток» випиляли зразки К1-К6 прямокутної форми з концентрацією домішок 0; 5; 10; 15; 20; 37,5 ат.%. Нf, відповідно. Контакти наносили втиранням індію в поверхню кераміки, з подальшим підпаюванням до цих майданчиків мідних провідників. Електроопір вимірювали за стандартною чотирьохконтактною методикою на постійному струмі до 10 мА. Температуру зразка визначали платиновим терморезистором.

Температурні залежності зведеного електроопору $R(T)/R_{300}$ експериментальних зразків показані на рис. 5.2. Резистивні переходи в нормальний стан у координатах $d(R(T)/R_{300})/dT$ цих же зразків показані на вставці.

Видно, що залежності мають металевий характер. Параметри досліджених зразків представлені у таблиці 5.2. Згідно з літературними даними, високі значення критичної температури $T_c = 92,1\text{K}$ відповідають вмісту кисню $\delta \leq 0,1$ [117]

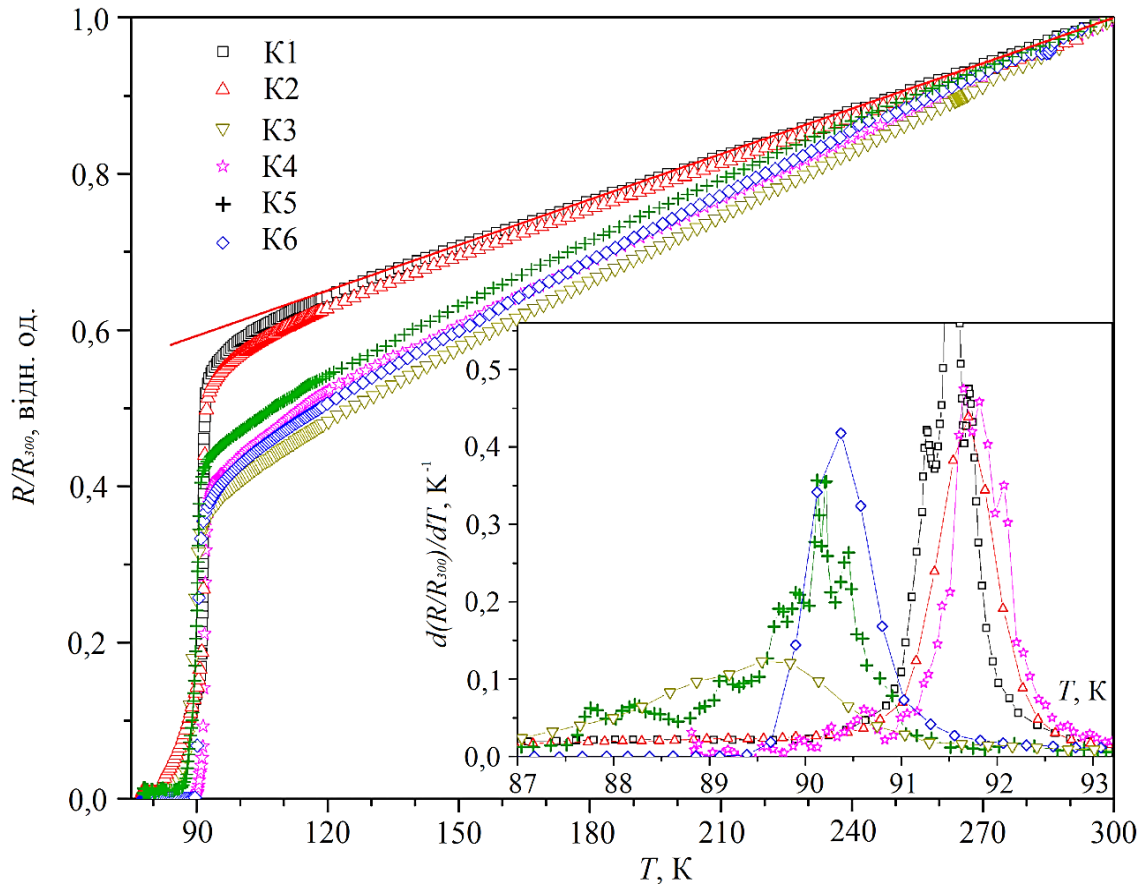


Рис. 5.2. Залежності зведеного електроопору $R(T)/R_{300}$ зразків керамік з домішкою гафнію K1-K6. На вставці показані переходи в нормальний стан у координатах $d(R(T)/R_{300})/dT-T$ в області резистивних переходів. Позначення кривих на вставці відповідає нумерації на основній панелі.

Як видно з рис. 5.2, коли температура становить нижче деякого характерного значення T^* , відбувається відхилення $R(T)/R_{300}$ від лінійної залежності, що вказує на появу деякої надлишкової провідності, яка, згідно з сучасними уявленнями, обумовлена переходом до псевдоцілинного режиму (ПЦ) [4].

Як видно з таблиці 5.2 та рис. 5.2, 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.

Таблиця 5.2.

Параметри апроксимації

Зразок	Hf, ат. %	T_c , К	T^* , К	Δ^*_{ab} , меВ	$\ln(\varepsilon_0)$	ε_0	$\xi_c(0)$, Å
K1	0	91,47	154	100,12	-2,87	0,057	1,392
K2	5	91,62	160	68,37	-1,98	0,138	2,173
K3	10	89,50	165	67,14	-1,84	0,159	2,331
K4	15	91,65	250	58,41	-1,71	0,180	2,482
K5	20	90,17	240	30,65	-1,05	0,350	3,461
K6	37,5	90,38	237	39,08	-1,06	0,346	3,443

Температурна залежність надлишкової провідності зазвичай визначається з рівності:

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0, \quad (5.1)$$

де $\sigma_0 = \rho_0^{-1} = (A + BT)^{-1}$ – провідність, що визначається екстраполяцією лінійної ділянки в нульове значення температури, а $\sigma = \rho^{-1}$ – експериментальне значення провідності в нормальному стані. Отримані експериментальні залежності $\Delta\sigma(T)$ представлені на рис. 5.3 в координатах $\ln(\Delta\sigma) - 1/T$. Видно, що в досить широкому температурному інтервалі ці залежності мають вигляд прямих ліній, що відповідає їх описанню експоненційною залежністю:

$$\Delta\sigma \sim \exp(\Delta^* / k_B T), \quad (5.2)$$

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

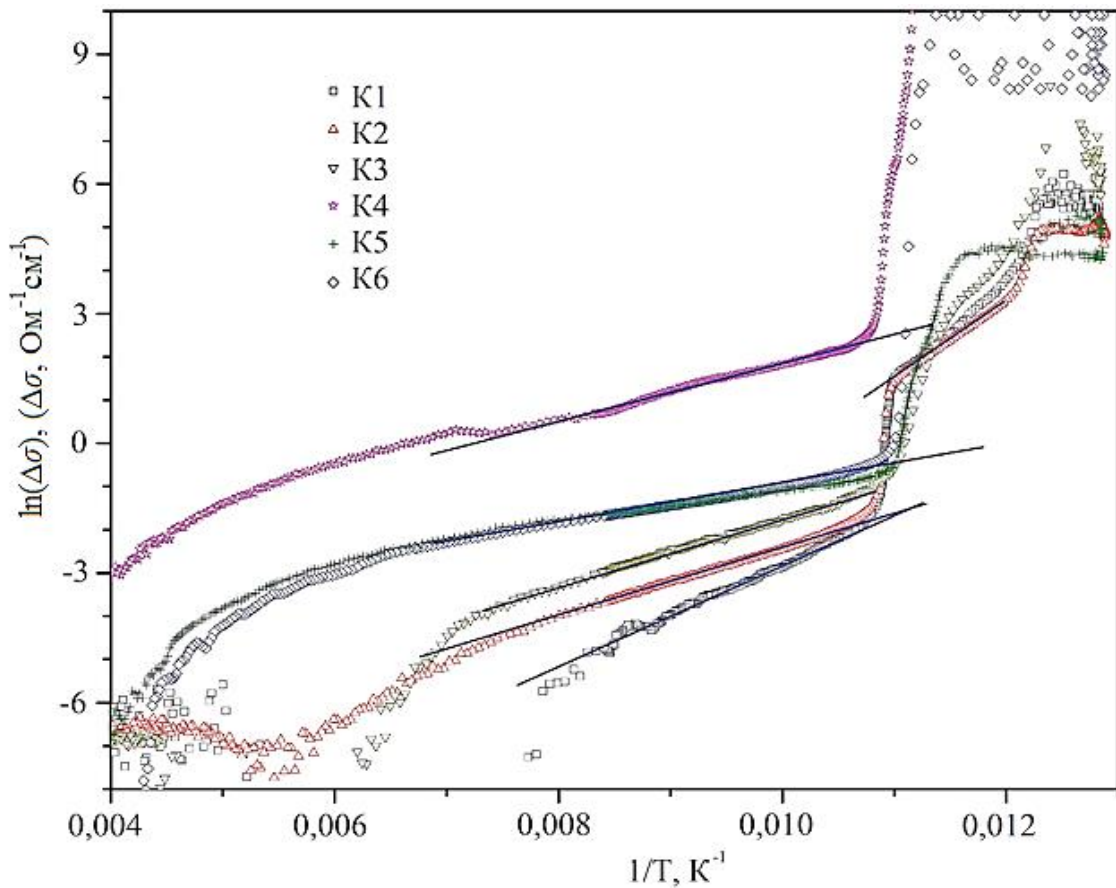


Рис. 5.3. Температурні залежності надлишкової провідності для зразків K1–K6 у координатах $\ln(\Delta\sigma)$ – $1/T$. Позначення кривих відповідає позначенням на рис. 5.2. Прямими лініями показана апроксимація рівнянням (5.2).

Експоненціальна залежність $\Delta\sigma(T)$ вже спостерігалася раніше на монокристалічних зразках YBaCuO [119]. Як було показано в [119], апроксимація експериментальних даних може бути істотно розширена за допомогою введення співмножника $(1-T/T^*)$. У цьому випадку, надлишкова провідність виявляється пропорційною густині надпровідних носіїв $n_s \sim (1-T/T^*)$ та обернено пропорційною до числа пар $\sim \exp(-\Delta^*/k_B T)$, зруйнованих тепловим рухом. При цьому T_c розглядається як середньопольова температура надпровідного переходу, а температурний інтервал $T_c < T < T^*$, у якому існує псевдоцілінний стан, визначається жорсткістю фази параметру порядку, який, у свою чергу, залежить від

концентрації легуючого елементу або дефіциту кисню. Величина Δ^* , що отримана з (5.2) для наших експериментальних зразків, приведена в таблиці 5.2. Видно, що легування гафнієм приводить до значного зниження абсолютного значення величини псевдощільності.

Як слідує з рис. 5.3, з наближенням до T_c відбувається різке зростання величини $\Delta\sigma$. Відомо, що поблизу T_c надлишкова провідність, ймовірно, обумовлена процесами флуктуаційного спаровування носіїв струму та може бути описана ступеневою залежністю отриманою в теоретичній моделі Лоуренца-Доніаха [84], яка передбачає наявність дуже плавного кросовера від двовимірного до тривимірного режиму флуктуаційної провідності при зниженні температури зразка:

$$\Delta\sigma = \left[\frac{e^2}{16\hbar d} \right] \varepsilon^{-1} \{1 + J\varepsilon^{-1}\}^{-1/2}, \quad (5.2)$$

де $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$, – зведена температура, T_c – критична температура в наближенні середнього поля, e – заряд електрона, $J = (2\xi_c(0)/d)^2$ – постійна міжплощинного спарювання, $\xi_c(0)$ – довжина когерентності уздовж осі c при $T \rightarrow 0$ та d – характерний розмір двовимірного шару.

У граничних ситуаціях (поблизу T_c , при $\xi_c(0) \gg d$ – взаємодія між флуктуаційними парами відбувається у всьому об'ємі надпровідника – 3D-режим, або відносно далеко від T_c , при $\xi_c(0) \ll d$ – взаємодія можлива тільки в площинах провідних шарів – 2D-режим) вираз (5.2) перетворюється у відомі співвідношення для трьох- і двовимірного випадків з теорії Асламазова-Ларкіна [29]:

$$\Delta\sigma_{3D} = \frac{e^2}{32\hbar\xi_c(0)} \varepsilon^{-1/2}, \quad (5.3)$$

$$\Delta\sigma_{2D} = \frac{e^2}{16\hbar d} \varepsilon^{-1}. \quad (5.4)$$

Для аналізу експериментальних даних важливо точно визначити T_c . У нашому випадку T_c , визначили в точці максимуму на залежностях

$(dR(T)/R_{300})/dT$ від температури в області резистивного переходу в нормальний стан (рис.5.2).

На рисунку 5.4 представлені температурні залежності $\Delta\sigma(T)$ у координатах $\ln(\Delta\sigma)$ – $\ln\varepsilon$.

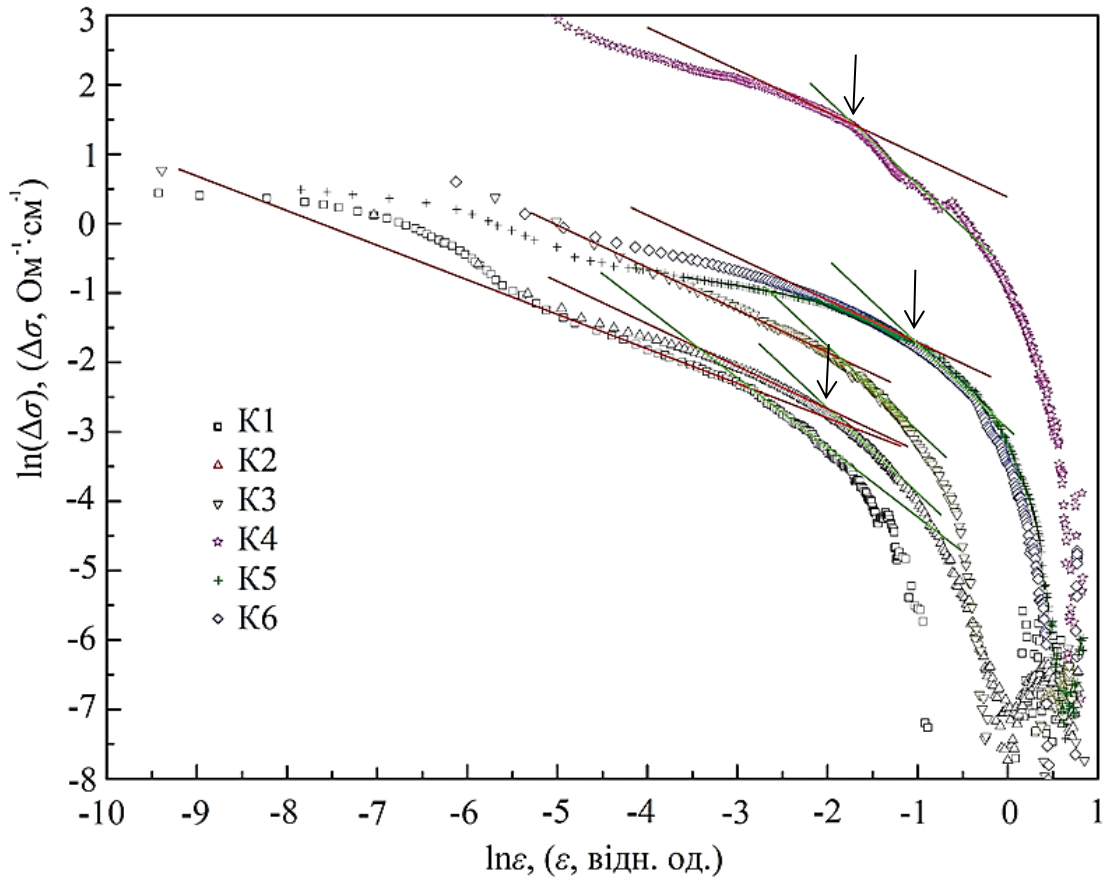


Рис. 5.4. Температурні залежності надлишкової провідності для зразків K1–K6 у координатах $\ln(\Delta\sigma)$ – $\ln\varepsilon$. Позначення кривих відповідають позначенням на рис. 5.2. Прямими лініями показана апроксимація кривих з кутом нахилу $\text{tg}\alpha_1 \approx -0,5$ (3D-режим) та $\text{tg}\alpha_2 \approx -1,0$ (2D-режим). Стрілками показані точки 2D-3D кросовера.

Видно, що поблизу T_c ці залежності задовільно апроксимуються прямим з кутом нахилу $\text{tg}\alpha_1 \approx -0,5$, що відповідає показнику ступеня $-1/2$ у рівнянні (5.3), що, вочевидь, свідчить про тривимірний характер флуктуаційної провідності в цьому температурному інтервалі. При подальшому підвищенні температури швидкість зменшення $\Delta\sigma(T)$ істотно

зростає ($\text{tg}\alpha_2 \approx -1$), що, у свою чергу, можна розглядати як вказівку на зміну розмірності флуктуаційної провідності.

Як видно з (5.3) та (5.4), в точці 2D-3D кросовера:

$$\xi_c(0)\varepsilon_0^{-1/2} = d/2. \quad (5.5)$$

У цьому випадку, обчисливши значення ε_0 та використовуючи літературні дані про залежність міжплощинної відстані від δ [120] ($d \approx 11,7 \text{ \AA}$) можна обчислити значення $\xi_c(0)$. На рис. 5.5 приведені концентраційні залежності довжини когерентності $\xi_c(0)$ та величини псевдощілини Δ^* від відсоткового вмісту гафнію у зразках.

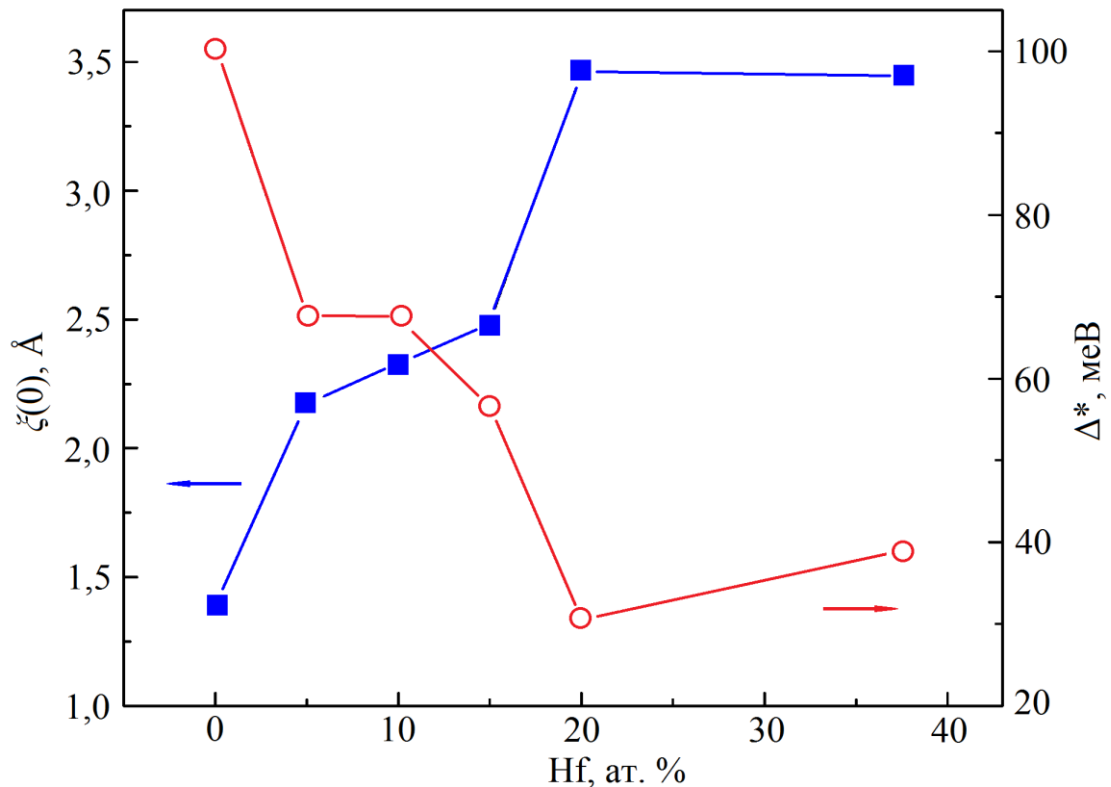


Рис. 5.5. Залежності довжини когерентності $\xi_c(0)$ – ■ та величини псевдощілини Δ^* – ○ від відсоткового вмісту гафнію у зразках.

Проведені розрахунки показали, 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 (таблиця 5.2 та рисунки 5.4, 5.5).

5.2 Магнітоопір та пригнічення переходу порядок-безпорядок у сполуках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Як відомо, відкриття в 1986 році високотемпературної надпровідності (ВТНП) [31] породило багато надій, пов'язаних з можливостями практичного застосування цих матеріалів при температурах вищих за температуру кипіння рідкого азоту, зокрема, для отримання високих магнітних полів. Проте, як незабаром з'ясувалося, мала довжина когерентності [121], велика глибина проникнення [122], разом з присутністю в системі інтенсивних термічних флуктуацій призводять до того, що термоактиваційний крип у ВТНП-надпровідниках спостерігається навіть при температурах істотно нижчих критичної ($T \ll T_c$) [123], а процеси депінінга у вихоровій підсистемі проходять набагато більше інтенсивно [11, 12, 122], ніж у разі класичних низькотемпературних надпровідників. У результаті останні все ще залишаються поза конкуренцією в сфері їх застосування для отримання високих магнітних полів. У той же час, останніми роками був досягнутий значний прогрес в області підвищення густини критичних струмів у різного роду ВТНП-сполуках, в основному за рахунок оптимізації складу та морфології дефектного ансамблю [4, 123, 124].

Нижче представлені результати досліджень впливу домішок Hf на магнітоопір керамічних зразків YBaCuO . Вибір останніх, в якості об'єкту досліджень був обумовлений одразу декількома причинами. По-перше, кераміки YBaCuO на сьогодні є одними з найбільш технологічних ВТНП-матеріалів [108, 125], зважаючи на відносну простоту їх виготовлення та високу критичну температуру [4], що перевищує температуру кипіння рідкого азоту. По-друге, ці сполуки мають одні з найбільш високих серед

ВТНП-матеріалів значень критичних струмів. І, по-третє, наявність міжзеренних границь ускладнює протікання процесів дифузії лабільної компоненти, сприяє стійкості кисневої підсистеми в умовах тривалої експлуатації та зберігання [108]. І, нарешті, внесення домішок Hf та Zr, часто не приводить до заміни складових компонент сполуки, що, ймовірно, може сприяти формуванню додаткових центрів пінінгу, який внаслідок малої довжини когерентності в цій ВТНП-сполуці може бути досить ефективним і на дрібномасштабних дефектах, у тому числі вакансіях кисню [122] та домішках упродовження [125]. Враховуючи вищезгадане, у цій роботі було досліджено вплив домішок гафнію на магніторезистивні характеристики керамічних сполук YBaCuO в області резистивного переходу в нормальний стан та домішок цирконію на температурні залежності критичного струму.

Магніторезистивні характеристики вимірювались за методикою, що була наведена в другому розділі.

Для дослідження резистивних переходів у нормальний стан ми використали метод Коувель-Фішера [126], основою якого є аналіз величини:

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

де $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0$ – деяка поправка до провідності, яка виникає в підсистемі, що проводить, внаслідок флуктуаційного спаровування носіїв при $T > T_c$ [84] та визначається фазовим станом вихорової матерії при $T < T_c$ [125, 127]. 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 резистивного переходу. Припускаючи, що $\Delta\sigma$ розходиться як $\Delta\sigma \sim (T - T_c)^{-\beta}$ при $T \approx T_c$, з похідної $\chi = \frac{-d(\ln \Delta\sigma)}{dT}$ слідує, що $\chi^{-1} = \beta^{-1}(T - T_c)$, де β – деякий показник, що залежить від розмірності та фазового стану флуктуаційної та вихорової підсистем [84, 125, 127].

Таким чином, ідентифікація лінійних температурних ділянок на залежностях $\chi^{-1}(T)$ дозволяє одночасно визначати важливі розмірні показники та характерні температури динамічних фазових переходів у підсистемі надпровідних носіїв.

На рис. 5.6 показана характерна температурна залежність електроопору $R(T)$, виміряна при $H=0$. На рис. 5.7 наведені резистивні переходи в нормальний стан для різних значень магнітних полів від $H=0$ до 12 Тл.

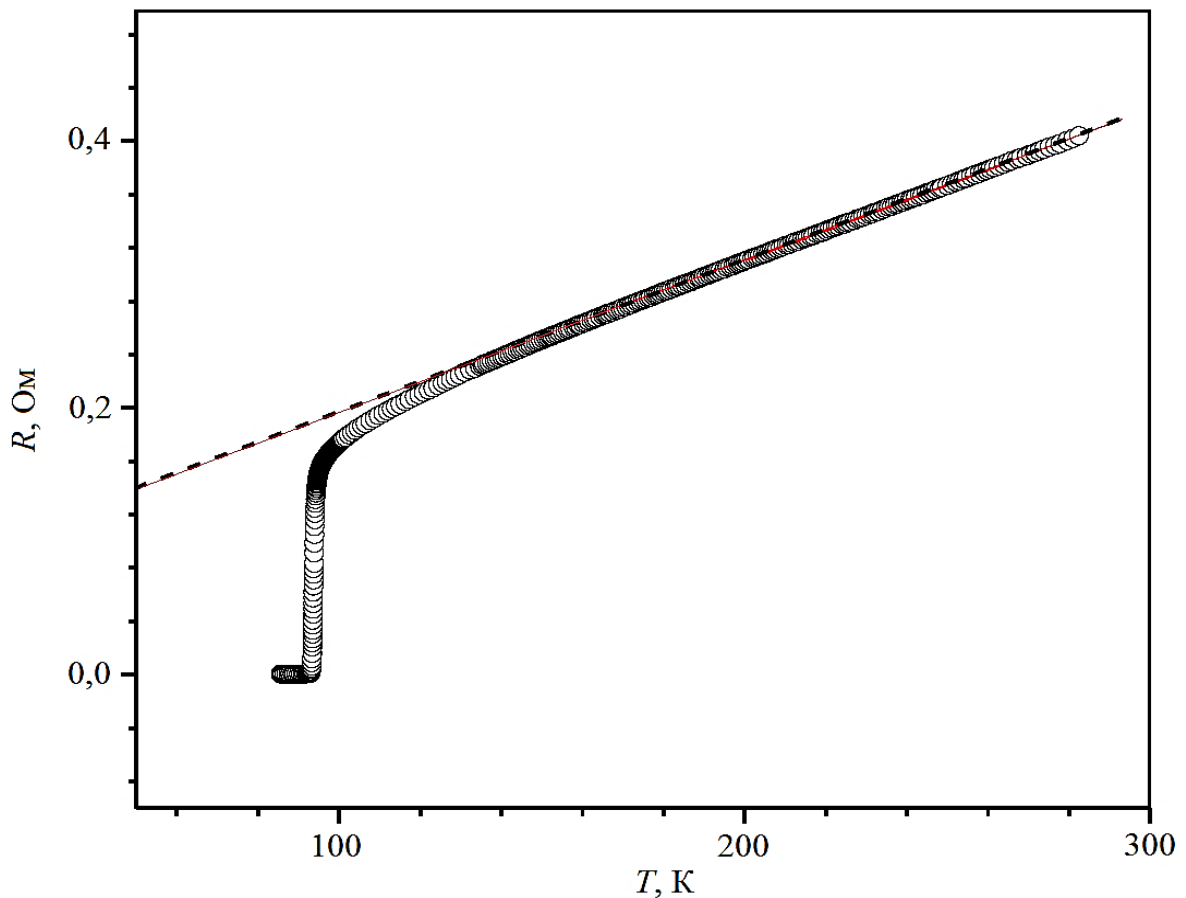


Рис. 5.6. Температурна залежність електроопору $R(T)$ сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ з домішкою гафнію 37,5 ат.% для $H = 0$ (пунктирною лінією показана екстраполяція лінійної ділянки в область низьких температур).

Як видно з рис. 5.6, при зниженні температури від 300 К $R(T)$ зменшується практично лінійно аж до деякої характерної температури $T^* \approx 141$ К. Нижче цієї температури починається систематичне відхилення

експериментальних точок вниз від лінійної залежності, що свідчить про появу надлишкової провідності $\Delta\sigma$, про яку говорилося вище. Згідно з сучасними уявленнями подібна поведінка залежності $R(T)$ при температурах $T \gg T_c$ зумовлена проявом, так званої, "псевдоцілінної аномалії" (ПЩ), яка детальніше обговорювалася нами в попередньому підрозділі.

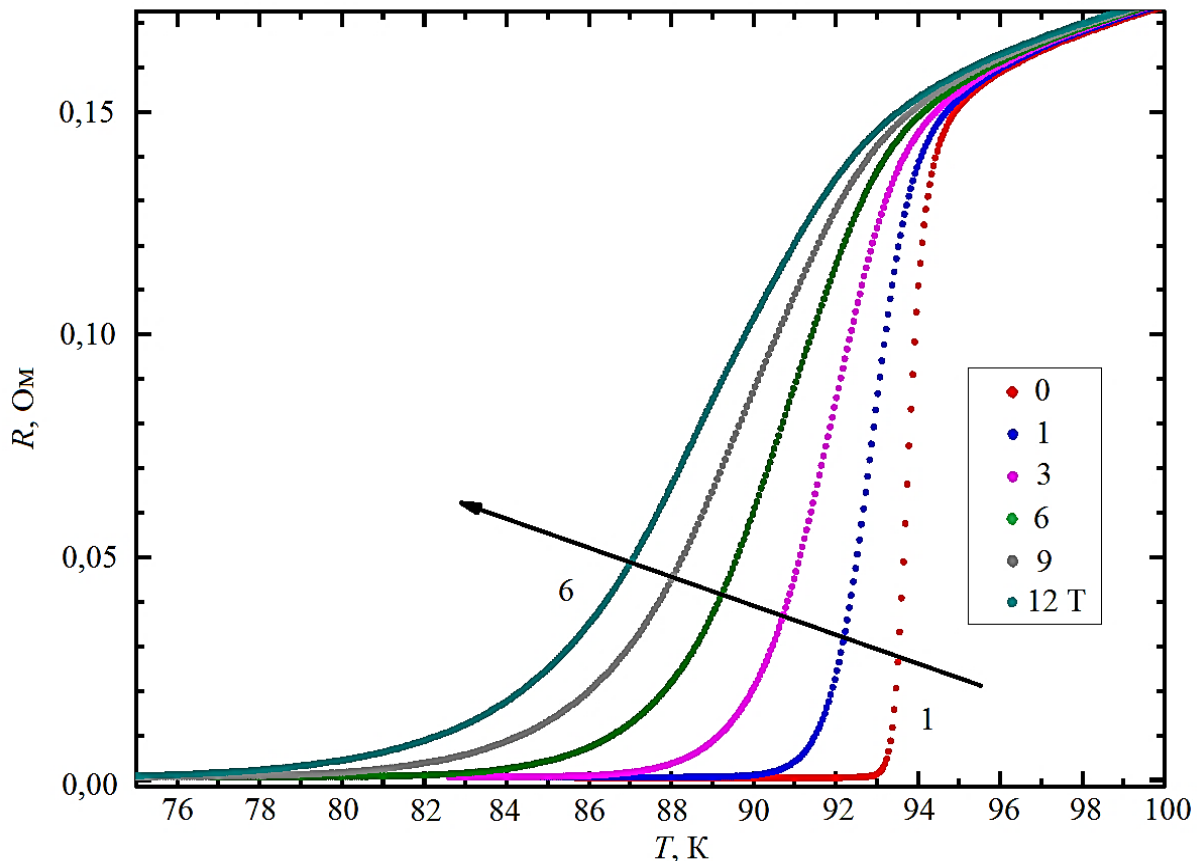


Рис. 5.7. Температурна залежності електроопору $R(T)$ сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ з домішкою гафнію 37,5 ат.% для $H = 0, 1, 3, 6, 9, 12$ Т – криві 1–6, відповідно.

На рисунку 5.7 наведені резистивні переходи у нормальний стан для різних значень магнітних полів від $H = 0$ до 12 Тл. Відзначимо, що прикладання магнітного поля, у межах похибки експерименту, не впливає на поведінку кривих $R(T)$ вище за резистивний перехід, одночасно приводячи до значного розширення безпосередньо резистивного переходу, у порівнянні з досить різким ($\Delta T_c \approx 1,5$ К) переходом, що спостерігається при $H = 0$.

При цьому слід зазначити, що є істотна відмінність у формі самих резистивних переходів у нормальний стан, які спостерігаються зазвичай в магнітному полі для бездомішкових зразків [128] та нашого зразка, з домішкою гафнію.

В той час, як у першому випадку на хвості резистивних переходів зазвичай спостерігається різкий "кінк", у нашому випадку – відбувається монотонне згладжування низькотемпературної частини резистивного переходу. Останнє відображається у фактичному зникненні низькотемпературного піку на температурних залежностях похідної $dR(T)/dT$ (рис. 5.8).

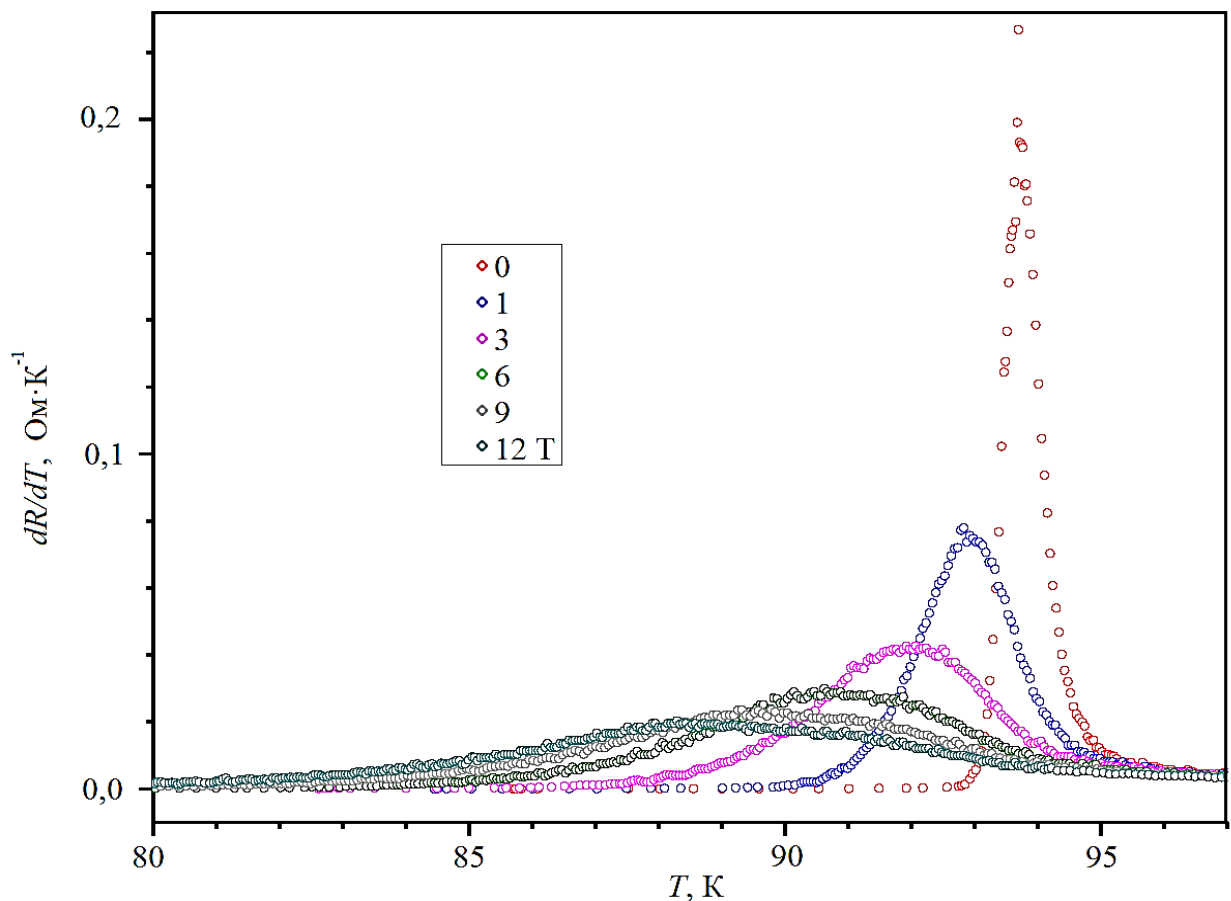


Рис. 5.8. Резистивні переходи в нормальний стан сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ + 37,5 ат. % Hf в координатах $dR/dT-T$.

Як відомо з літератури [125], поява таких особливостей (низькотемпературного піку) на температурних залежностях $R(T)$ та $dR(T)/dT$

свідчить про існування в системі фазового переходу першого роду, що відповідає плавленню вихорової ґратки.

Зникнення цих особливостей у разі експериментального зразка, склад якого був легований гафнієм, може свідчити про пригнічення такого переходу. У той же час, слід звернути увагу на те, що у нашому випадку резистивні переходи лягають на деяку єдину універсальну залежність, що проходить по схилу, розташованому зліва від основного, високотемпературного піку залежності $dR(T)/dT$. Згідно [127], температура, що відповідає цьому піку, відповідає критичній температурі в наближенні середнього поля T_{cmf} . Це, у свою чергу, може свідчити про реалізацію в системі деякого нового стану провідної підсистеми.

На рис. 5.9 показані резистивні переходи в нормальний стан у координатах $\left[\frac{-d(\ln \Delta\sigma)}{dT} \right]^{-1} - T$. Видно, що у високотемпературній області переходу на всіх кривих спостерігається досить протяжна лінійна ділянка з кутом нахилу $\beta \approx 0,5$, що згідно [84] свідчить про виникнення в системі тривимірного (3D) режиму існування флуктуаційних носіїв. При цьому ділянка, що відповідає 3D-режиму, є істотно нестійкою у магнітному полі, що узгоджується з результатами, отриманими у [125]. При подальшому віддаленні від T_c у бік вищих температур відбувається збільшення абсолютного значення β , що може свідчити про існування у системі 3D-2D кросовера [84].

Прикладання магнітного поля приводить до значного розширення та розмивання резистивного переходу. Як відомо з літератури [127, 128], до такого ефекту може призводити 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 вихрової системи до хаотичного потенціалу пінінгу.

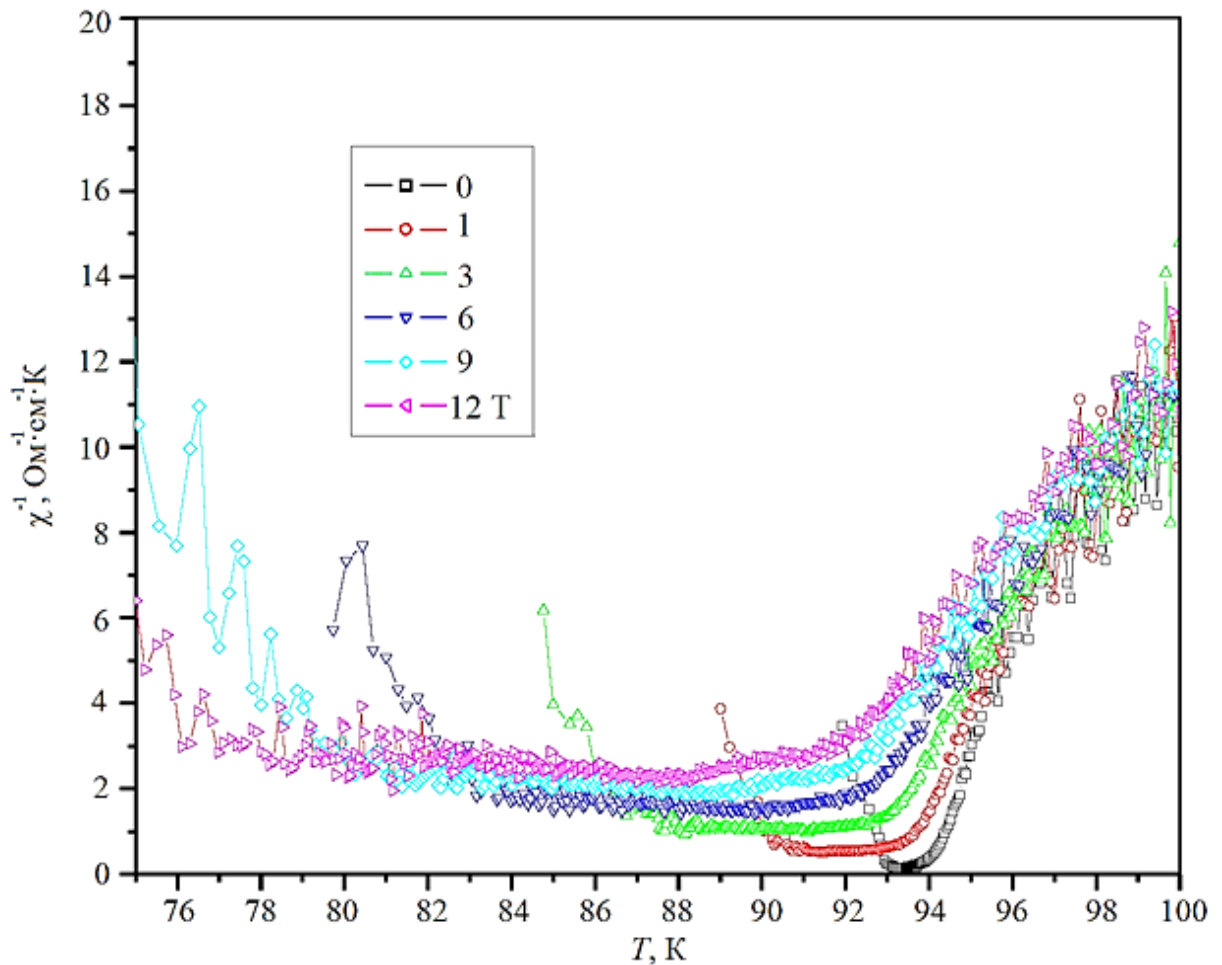


Рис. 5.9. Резистивні переходи в нормальний стан сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + 37,5$

ат. % Hf у координатах $\left[\frac{-d(\ln \Delta\sigma)}{dT} \right]^{-1} - T$.

Іншими словами, хаотичний потенціал пінінгу порушує дальній порядок вихорової ґратки, тим самим пригнічуючи фазовий перехід першого роду та стимулюючи виникнення склоподібного стану вихорів [129]. При цьому на резистивних переходах з'являються протяглі "хвости", амплітуда яких менше опору в'язкої течії потоку ρ_{ff} , що, ймовірно, визначається частковим пінінгом вихорової рідини.

У нашому випадку роль такого потенціалу можуть відігравати міжзеренні границі або включення нової фази, що виникають при внесенні домішок гафнію.

На користь останнього припущення свідчать рентгенографічні дослідження наших зразків, що зареєстрували присутність такої фази (див. вище), при тому, що ефект "розмивання кінка" часто не спостерігався на зразках 1-2-3 без домішки гафнію [122, 128], або з домішками, що приводять до повної або часткової заміни початкових компонент [127].

Таким чином, можна припустити, що в досліджуваному зразку співіснує потенціал пінінга, що створюється міжзеренними границями, та об'ємний потенціал пінінга з пригніченим надпровідним параметром порядку, що сформований фазовими включеннями з домішкою гафнію.

Як було показано в [125], у разі виникнення у системі стану "брегівського скла" на залежностях $\chi^{-1}(T)$ має спостерігатися 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 $dR(T)/dT$.

На рис. 5.10 показані ці ж криві, масштабовані як $\chi^{-1}(T_c - T_{c0})$ у залежності від $(T - T_{c0}) / (T_c - T_{c0})$.

Як видно з рис. 5.10, на експериментальних кривих найкращий скейлінг спостерігається в паракогерентній області при $T < T_c$. При більш високих температурах розкид кривих стає більш істотним, вірогідно унаслідок впливу пінінгу надпровідних флуктуацій на фазових включеннях.

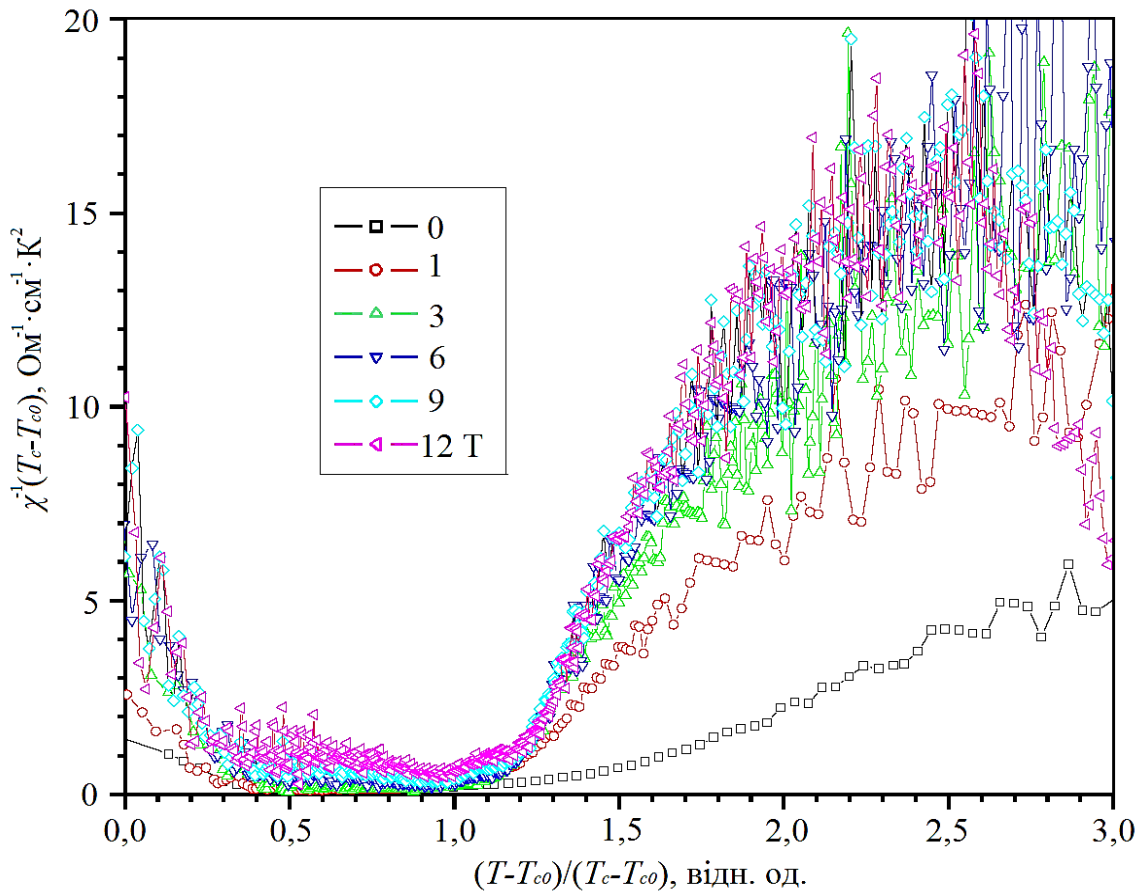


Рис. 5.10. Резистивні переходи в нормальний стан сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ + 37,5 ат.% Hf у зведених координатах $\chi^{-1}(T_c - T_{c0}) - (T - T_{c0}) / (T_c - T_{c0})$.

5.3 Вплив домішок цирконію на температурні залежності густини критичного струму оптимально допованих киснем сполук $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Вимірювання критичних параметрів T_c , ΔT_c , $j_c(T)$, $j_c(x)$ були виконані на ітрієвій кераміці, модифікованій діоксидом цирконію та гафнію імпульсним методом, про який докладніше було сказано у розділі 2.

Як було встановлено, у системі $(1-x)\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + x\text{ZrO}_2$ із зростанням концентрації x збільшується T_c від значення 90 К при $x=0$ до 92,8К при $x=0,475$. При цьому ширина переходу ΔT зменшується від 3,4 до 1,2 К. Величина j_c також зростає зі збільшенням x . При $x = 0,1$ та $0,475$ та $T = 77\text{K}$ j_c відповідно дорівнює 8 та $3,4 \cdot 10^2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Зниження температури вимірювання до 4,2 К не змінює хід $j_c(x)$, а лише збільшує його абсолютне значення. Так,

величина $j_c(4,2 \text{ К}) = 570 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ для $x = 0,475$, що відповідає $j_c(4,2 \text{ К})/j_c(77 \text{ К}) = 2,9$.

Для кераміки, модифікованою HfO_2 , залежність $j_c(x)$ має якісно такий же характер, як і при легуванні ZrO_2 . Відмінність полягає у значно більш високому рівні значень j_c для порівнянних x у разі систем з HfO_2 . Максимальне значення $j_c = 4,2 \cdot 10^3 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ спостерігали при 77 К для $x = 0,4$.

На рис. 5.11(а) показана температурна залежність j_c , виміряного імпульсним методом, для різних значень x системи $(1-x)\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + x\text{ZrO}_2$.

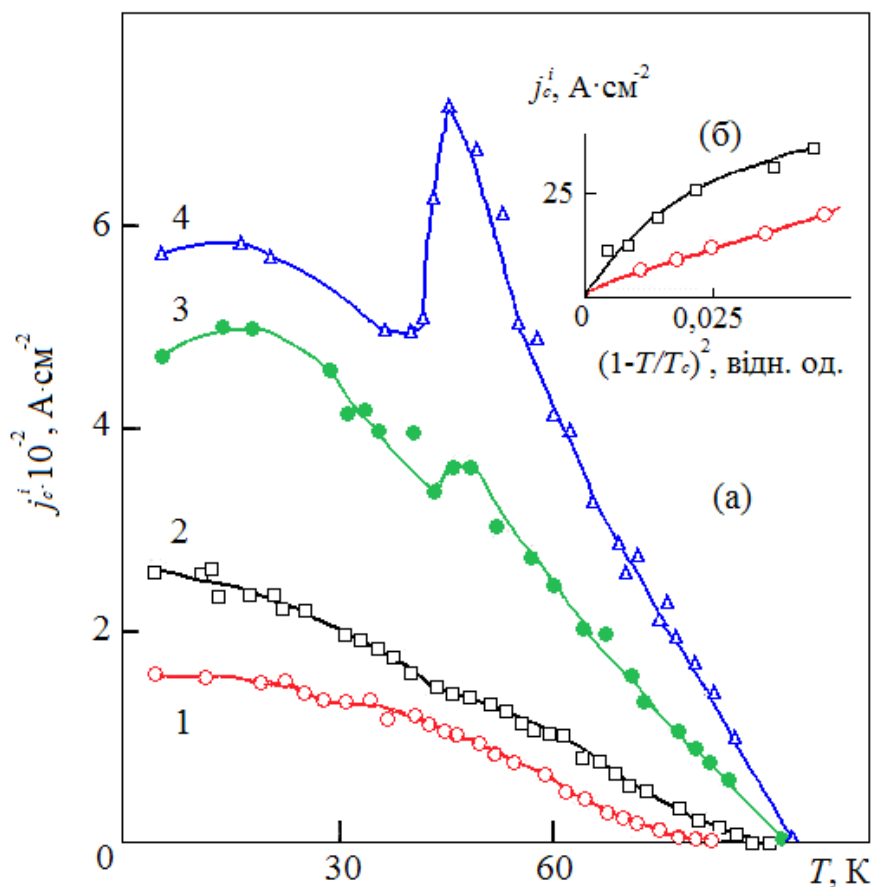


Рис. 5.11. Залежність критичного струму від температури в інтервалі 4,2 К– T_c (а) та поблизу T_c (б) ітрієвої кераміки з концентрацією оксиду цирконію x відн. од.: 1 – 0,1; 2 – 0,3; 3 – 0,375; 4 – 0,475.

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. 5.11,(б)), що узгоджується з результатами роботи

[130]. 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 $T = 45$ К та слабка зміна $j_c(T)$ при нижчих температурах. Така поведінка $j_c(T)$ може бути пов'язана зі зміною механізмів пінінгу магнітних вихорів для різних ділянок температур.

Висновки до розділу 5

1. Показано, що надлишкова провідність $\Delta\sigma(T)$ зразків YBaCuO легованих 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 Лоренца-Доніаха. Легування керамічних зразків YBaCuO гафнієм приводить до ефекту розширення температурного інтервалу існування ПЩ-режиму, тим самим, звужуючи область лінійної залежності $R(T)$.

2. Виявлено, 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 пінінга, зумовленого наявністю в структурі експериментального зразка фазових включень, що формуються при внесенні домішки гафнію. Внаслідок цього, при температурах нижче критичної $T < T_c$, відбувається пригнічення динамічного фазового переходу виду вихорова рідина – вихорова ґратка та формування в системі переходу виду вихорова рідина – вихорове "бреггівське" скло.

3. Показано, що температурні залежності критичного струму в інтервалі температур $4,2 \text{ K} - T_c$ суттєво залежать від концентрації домішок цирконію та гафнію. Поблизу T_c критичний струм зразків з домішками цирконію до 30% задовільно описується співвідношенням $j_c = A(1-T/T_c)^2$, а при зростанні концентрації домішок залежність стає лінійною. При концентраціях $\geq 35\%$ при температурі $35-50 \text{ K}$ криві $j_c(T)$ мають особливості, що вказують на наявність фазових включень, які можуть приводити до зміни механізмів пінінгу магнітних вихорів для різних ділянок температур.

4. Результати досліджень даного розділу наведено в публікаціях: [131], [138–142].

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 слабко, 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 упровадження здійснюється уздовж одновимірних скупчень нестехіометричних вакансій у режимі одноканальної дифузії (single file diffusion). Завершальний етап упровадження 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 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 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.

ПРИМІТКА

За результатами досліджень, які були проведені в дисертаційній роботі, в співавторстві з Р.В. Вовком, Ю.І. Бойко, В.П. Лебедєвим, О.В. Самойловим, А.Л. Соловйовим, В.В. Богдановим, Г.Я. Хаджаєм О.В. Добровольським, З.Ф. Насіровим, Н. Камчатною, Л.В. Омельченко, М.Г. Ревякіною, О.Є. Аврамчуком, Я. Гралевським, І.Л. Гулатісом, О. Хронеосом, К.В. Тютєревою, Я.В. Довгополовою, О.А. Чорновол-Ткаченко, В.С. Криловським, В.М. Пінто Сімоєсом, опубліковано 12 наукових праць, у тому числі 6 статей у наукових журналах та 6 тез у збірниках матеріалів наукових конференцій.

Автор вважає за необхідне висловити глибоку вдячність і щире подяку науковому керівнику – доктору фіз.-мат. наук, професору Вовку Р.В. за вибір цікавої теми, формулювання завдання даної роботи, керівництво роботою, неоціненну допомогу і невпинну увагу при виконанні роботи, доктору фіз.-мат. наук, професору Ю.І. Бойко і доктору фіз.-мат. наук, професору А.Л. Соловйову, кандидату фіз.-мат. наук, доценту О.В. Самойлову – за допомогу, моральну підтримку, всебічне обговорення результатів і незмінно добре ставлення на всіх етапах виконання дисертаційної роботи, доктору технічних наук, професору Пойді В.П. – за цінні зауваження та корисне обговорення дисертаційної роботи.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Jorgensen D. Time-dependent structural phenomena at room temperature in quenched $YBa_2Cu_3O_{6.41}$ / D. Jorgensen, P. Shiyou, P. Lightfoot, H. Shi, A.P. Paulikas, B.M. Veal. // *Physica C*. – 1990. – V. 167, № 3. – P. 571 - 578.
2. Молчанов В.М. Атомное строение монокристаллов $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ с промежуточным содержанием кислорода / В.М. Молчанов, Л.А. Мурадян, В.И. Симонов // *Письма в ЖЭТФ*. – 1989. – Т. 49. – С. 222-226.
3. Этурно Ж. Структура высокотемпературных сверхпроводящих окислов / Ж. Этурно // Москва «Мир»: Физика за рубежом. – 1989. – С.25-27.
4. Вовк Р.В. Электротранспорт и псевдощель в ВТСП соединениях системы 1-2-3 в условиях всестороннего сжатия [Обзор] / Р.В. Вовк, А.Л. Соловьев // *ФНТ*. – 2018. – Т. 44, № 2. – С. 111-153.
5. Belyaeva A.I. Twin boundaries role in superconducting properties formation of single crystals $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ / A.I. Belyaeva, S.V. Vojtsenya, V.P. Yuriyev, M.A. Obolenskii, A.V. Bondarenko // *Solid State Commun.* – 1993. – V. 85, № 5. – P. 427-430.
6. Lacayo G. Twin to tweed transition in $YBaCuO$ by substitution of Cu / G. Lacayo, R. Hermann, G. Kaestener // *Physica C*. – 1992. – V. 192. – P. 207-214.
7. Gawalek W. High critical currents in peritectically grown $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals / W. Gawalek, W. Schueppel, R. Hergt // *Supercond. Sci. Technol.* – 1992. – V. 5. – P. 407-410.
8. Квардаков В.В. Исследование дефектов монокристаллов купратов методами нейтронной топографии и селективного травления / В.В. Квардаков, В.А. Соменков, С.Ш. Шильштейн // *СФХТ*. – 1992. – Т. 5, № 4. – С. 624-630.
9. Selvamanickam V. Flux pinning by dislocation in deformed melt-textured $YBa_2Cu_3O_x$ superconductors / V. Selvamanickam, M. Mironova, S. Son,

K.Salama // *Physica C: Superconductivity and its applications*. – 1993. – V. 208, № 3, – P. 238-244.

10. Roth G. Copper deficiency in $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ / G. Roth, G. Heger, P. Schweiss et al. // *Physica C*. – 1988. – V. 152, № 4. – P. 329-334.

11. Bondarenko A.V. Effect of electron irradiation on anisotropy of vortex creep in YBCO single crystal / A.V. Bondarenko, A.A. Prodan, Yu.T. Petrusenko, V.N. Borisenko, F. Dworschak, U. Dedek // *Proceedings of the First Regional Conference, Tehran, Iran, 27 – 30 September 1999 Magnetic and superconducting materials*. – 1999. – V. 1. – P. 499-506.

12. Bondarenko A.V. Effect of electron irradiation on vortex dynamics in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals / A.V. Bondarenko, A.A. Prodan, Yu.T. Petrusenko, V.N. Borisenko, F. Dworschak, U. Dedek // *Phys. Rev. B*. – 2001. – V. 64, № 9. – P. 2513-2516.

13. Гинзберг Д.М. Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников / Д.М. Гинзберг. // М.: Мир. – 1991.– С. 543.

14. Radousky H.B. A review of the superconducting and normal state properties of $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$ / H.B. Radousky // *J.Mater. Res*. – 1992. – V.7, №7. – P. 1917-1955.

15. Anderson P.W. *The Theory of Superconductivity in the High Cuprates* / P.W. Anderson // Princeton Univ. Press, Princeton NJ. – 1997.

16. Vovk. R.V. Influence of Longitudinal Magnetic Field on the Fluctuation Conductivity in Slightly Al-doped $YBa_2Cu_{3-z}Al_zO_{7-\delta}$ Single Crystals with a Given Topology of Plane Defects / R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, Z.F. Nazyrov, I.L. Goulatis, V.V. Kruglyak, A. Chroneos // *Modern Physics Letters B*. – 2011. – V. 25, № 27. – P. 2131-2136.

17. Krekels T. Ortho II structure in $ABa_2Cu_3O_{7-\delta}$ compounds (A=Er, Nd, Pr, Sm, Yb) / T. Krekels, H. Zou, G.V. Tendeloo, D. Wagener, M. Buchgeister, S. Hosseini, P. Herzog // *Physica C*. – 1992. – V. 196. – P. 363-368.

18. Vovk R.V. Effect of praseodymium on the electrical resistance of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals / R.V. Vovk, N.R. Vovk, G.Ya. Khadzhai,

I.L. Goulatis, A. Chroneos // *Solid State Communications*. – 2014. – V. 190. – P. 18- 22.

19. Мошалоков В.В. Сверхпроводимость и локализация в системе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / В.В. Мошалоков, Муттик И.Г., Самарин Н.А., Третьяков Ю.Д., Кауль А.Р., Грабой И.Э. , Метлин Ю.Г.// *ФНТ*. –1988. – Т. 14, № 9. – С. 988-992.

20. Obolenskii M.A. Effect of twin boundaries on scattering processes of normal and fluctuating carriers in $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals / M.A. Obolenskii, R.V. Vovk, A.V. Bondarenko // *Functional Materials*. – 2006. – V. 13, № 1. – P. 35-38.

21. Puchkov A.V. Evolution of the Pseudogap State of High - T_c Superconductors with Doping / A.V. Puchkov, P.Fournier, D.N.Basov, T.Timusk, A.Капитульник, N.N. Kolesnikov // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77, № 15. – P. 3212-3215.

22. Babaev E. Crossover from Weak- to Strong-Coupling Superconductivity and to Normal State with Pseudogap / E. Babaev, H. Kleinert // *Cond. mat.* – 1998. – P. 9804206.

23. Садовский М.В. Псевдощель в высокотемпературных сверхпроводниках / М.В. Садовский // *УФН*. – 2001. – Т. 171, № 5. –С. 539-564.

24. Babaev E. Nonperturbative XY-model approach to strong coupling superconductivity in two and three dimensions / E. Babaev, H. Kleinert // *Phys. Rev. B*. – 1999. – V. 59, № 18. – P. 12083-12089.

25. Kotvitskaya K.A. Temperature dependence of the pseudogap in aluminum- and praseodymium-doped $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals / K.A. Kotvitskaya, R.V. Vovk, M.A. Obolenskiy, A.A. Zavgorodniy, D.A. Lotnyk // *Physica B*. – 2009. – V. 404. – P. 3516-3518.

26. Varma C.M. A theory of the pseudogap state of the cuprates / C.M. Varma // *Cond. mat.* – 2005. – P. 0507214.

27. Anderson P.W. “Normal” Tunneling and “Normal” Transport: Diagnostics for the Resonating-Valence-Bond State / P.W. Anderson, Z. Zou // *Phys. Rev. Lett.* – 1988. – V. 60, № 2. – P. 132-135.
28. Боярский Л.А. Флуктуации и неоднородности в сильно коррелированных электронных системах / Л.А. Боярский, С.П. Габуда, С.Г. Козлова // *ФНТ.* – 2005. – Т. 31, № 3-4. – С. 405-411.
29. Асламазов Л.Г. Влияние флуктуаций на свойства сверхпроводников при температурах выше критической / Л.Г. Асламазов, А.И. Ларкин // *ФТТ.* – 1968. – Т. 10, № 4. – С. 1104-1111.
30. Bieri J.B. Nonlocal effect in magnetoconductivity of high- T_c superconductors / J.B. Bieri, K. Maki, R.S. Thompson // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 44, № 9. – P.4709-4711.
31. Bednorz J.G. Possible high T_c superconductivity in the Ba–La–Cu–O system / J.G Bednorz and K.A. Muller // *Zeitschrift für Physik B.* – 1986. – V. 64. – P. 189-193.
32. Luo H.G. Scaling analysis of normal-state properties of high-temperature superconductors / H.G. Luo, H.P. Su, T. Xiang // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77. – P. 014529 (1-17).
33. Pureur P. Critical and Gaussian conductivity in $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ / P. Pureur, Costa R. Menegotto, R. Rodrigues, J. Schaf Jr., J.V. Kunzler // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V.47. – P.11420-11425.
34. Alexandrov A.S. Coherent ab and c Transport Theory of High- T_c Cuprates / A.S. Alexandrov, V.V. Kabanov, N.F. Mott // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77, № 23. – P. 4796-4799.
35. Vovk R.V. Metal-Insulator Transition and the Temperature of the Pseudogap Anomaly Opening in Praseodymium Doped $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Single Crystals / R.V. Vovk, Z.F. Nazirov, I.L. Goulatis, A. Chroneos, V.M. Pinto Simoes // *Modern Physics Letters B.* – 2013. – V. 27, № 4. – P. 1350029 (7 pages).

36. Claus H. Atomic short-range order in oxygen-deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / H. Claus, S. Yang, A.P. Paulicas et al. (5 auth.) // *Physica C*. – 1990. – V. 171, № 3,4. – P. 205-210.
37. Kircher J. Optical investigations of room-temperature chain ordering in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / J. Kircher, M. Cardona, A. Zibold et al. (5 auth.) // *Phys. Rev. B*. – 1993. – V. 48, № 13. – P. 9684-9688.
38. Fietz W.H. Oxygen ordering effect and the superconducting transition temperature T_c of $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ under pressure / W.H. Fietz, R. Quenzel, K. Grube et al. (6 auth.) // *Physica C*. – 1994. – V. 235-240. – P. 1785-1786.
39. Сухаревский В.Я. Проявление атомного упорядочения в характеристиках нормального и сверхпроводящего состояния ВТСП-оксидов $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ / Сухаревский В.Я., Жихарев И.В., Хохлова С.И. и др. // *ФНТ*. – 1990. – Т. 7, № 8. – С. 971-986.
40. Сайко А.П. К объяснению зависимости T_c от давления в ВТСП купратах с различной степенью кислородной нестехиометрии А.П. Сайко, В.Е. Гусаков // *ФНТ*. – 1998. – Т. 22, № 7. – С. 748-751.
41. Мамалуй А.А. Низкотемпературная закалка монокристаллов $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / А.А. Мамалуй, Л.С. Палатник, К.В. Беднов, М.А. Оболенский, А.В. Бондаренко // *ФНТ*. – 1993. – Т. 19, № 11. – С. 1180-1186.
42. Gupta R. P. Relationship between pressure-induced charge transfer and the superconducting transition temperature in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductors / R.P. Gupta, M. Gupta // *Phys. Rev. B*. – 1995. – V. 51, № 17. – P. 11760.
43. Schlesier K. An aging effect and its origin in GdBCO thin films / K. Schlesier, H. Huhtinen, S. Granroth. P. Paturi1 // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2010. – V. 234, doi:10.1088/1742-6596/234/1/012036.
44. Lotnyk D.A. Evolution of the Fishtail-Effect in Pure and Ag- doped MG-YBCO / D.A. Lotnyk, R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, J. Kovác, V. Antal, M. Kanuchová, M. Šefciková, P. Diko, A. Feher, A. Chreoneos // *Journal of Low Temperature Physics*. – 2010. – V. 161. – P. 387-394.

45. Martinez B. Aging of critical currents and irreversibility line in melt textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ / Martinez B. Sandiumenge F. Pinol S. Vilalta N. Fontcuberta J. Obradors X. // *Applied Physics Letters*. – 1995. – V. 66, Issue: 6. – P. 772-774.
46. Vovk R.V. Effect of long aging on the resistivity properties of optimally doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals / R.V. Vovk, N.R. Vovk, A.V. Samoilov, I.L. Goulatis, A. Chroneos // *Solid State Communications*. – 2013. – V. 170. – P. 6-9.
47. Kotvitskaya K.A. Temperature dependence of the pseudogap in aluminum- and praseodymium-doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals / K.A. Kotvitskaya, R.V. Vovk, M.A. Obolenskiy, A.A. Zavgorodniy, D.A. Lotnyk // *Physica B*. – 2009. – V. 404. – P. 3516-3518.
48. Esch F. Electron localization determines defect formation on ceria substrates / F. Esch, S. Fabris, L. Zhou, T. Montini, C. Africh, P. Fomasiero, G. Comelli, R. Rosei // *Science*. – 2005. – V. 309. – P. 752-755
49. Jantsch S. The onset of oxygen diffusion in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ an investigation by neutron diffraction / S. Jantsch, J. Ihringer, J. Maichle, W. Prandl // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1989. – V. 150. – P. 167
50. Ottaviani G. Out - and in - diffusion of oxygen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ oxide / G. Ottaviani, C. Nobili, F. Nava, M. Affronte // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1989. – V. 150. – P. 177.
51. Krebs H. On the kinetics of superconducting phase formation in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ / H. Krebs // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1989. – V. 150. – P. 269.
52. Heintz J. Existence and role of an amorphous layer at the grain surfaces of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ceramics obtained by solid state sintering / J. Heintz, C. Magro, A. Tressaud, P. Dordor, J. Bonnet // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1990. – V. 164 and 165. – P. 1377.
53. Hahn K. Single - File Diffusion Observation / K. Hahn, J. Karger, V. Kukla // *Physical Review, Letters*. – 1996. – V. 76, № 15. – P. 2762.

54. Nedeя S. V. Infinitely fast diffusion in single-file systems / S.V. Nedeя, A.P. Jansen, J.J. Lukkien, P.A. Hilbers // *Physical Review*. – 2003. – V. 67. – P. 046707.
55. Macey R. I. The time dependence of single file diffusion / R.I. Macey, R. M. Oliver // *Biophysical Journal*. – 1967. – V. 7. – P. 546.
56. Nelissen K. Single-file diffusion of interacting particles in a one-dimensional channel / K. Nelissen, V.R. Misko, F. M. Peeters // *EPL*. – 2007. – V. 80. – P. 56004.
57. Маннинг Дж., Кинетика диффузии атомов в кристаллах / Дж. Маннинг // [Пер. с англ. Д. Е. Темкина ; под ред. и с предисл. Б.Я. Любова] – М.: «Мир», 1971.– 277 с.
58. Бокштейн Б. С. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах / Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн, А.А. Жуховицкий // – М.:«Металлургия», 1974. – 280 с.
59. Болтакс Б. И., Диффузия в полупроводниках / Б.И. Болтакс // – М.: ГИФМЛИ, 1961. – 462 с.
60. Lutgemeier H. A different type of oxygen order in $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ HTc superconductors with different Re ionic radii / H. Lutgemeier, S. Schmenn, P. Meuffels, O. Storz, R. Schollhorn, C. Niedermayer, I. Heinmaa, Y. Baikov // *Physica C*. – 1996. – V. 267. – P. 191-203.
61. Giapintzakis J. A method for obtaining single domain superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ single crystals / J. Giapintzakis, D.M. Ginzberg, P.D. Han // *J. Low Temp. Phys.* – 1989. – V. 77, № 1/2. – P. 155-161.
62. Hauck J. Phase relations in pseudobinary $\text{Ba}_2\text{MCu}_3\text{O}_{6.5+x}$ ($\text{M}=\text{Y},\text{Gd}$) / J. Hauck, K. Bickmann, F. Zucht // *J. Mater. Research*. – 1987. – V. 2, № 6. – P. 762-764.
63. Оболенский М.А. Локализация носителей и сверхпроводимость в монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ / М.А. Оболенский, А.В. Бондаренко, М.О. Зубарева // *ФНТ*. – 1989. – Т. 15, № 11. – С. 1152-1158.

64. Бондаренко А.В. Синтез монокристаллов ВТСП на основе иттрия / Бондаренко А.В, Веркин Б.И., Зубарева М.О., Оболенский М.А. // Препринт ФТИНТ АН УССР. – 1988. – № 41. – С. 12.
65. Reyers R. The Structure of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ and its Derivatives / R. Reyers, T.M. Show // Sol. St. Physics. – 1989. – V. 42. – P. 150-151.
66. Оболенский М.А. Синтез и физические свойства монокристаллов $YBa_2Cu_3O_7$ / М.А. Оболенский, А.В. Бондаренко, В.И. Белецкий, и др. (10 соавторов) // ФНТ. – 1990. – Т. 16, № 9. – С. 1103-1127.
67. Миткевич В.В. Структура и сверхпроводящие свойства монокристалла $YBaCuO$ / В.В. Миткевич, С.А. Васильченко, А.В. Бондаренко, М.А. Оболенский // ФНТ. – 1990. – Т. 16, № 1. – С. 117-119.
68. Schleger P. Thermodynamics of oxygen in $YBa_2Cu_3O_x$ between 450°C and 650°C / P. Schleger, W.N. Hardy, B.X. Yang // Physica C. – 1991. – V. 176. – P. 261-273.
69. Hong D.J.L. Effect of the temperature annealing on the oxygen content in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconductor / D.J.L. Hong, D.M. Smith // J. Am. Ceram. Soc. – 1991. – V. 74, № 5. – P. 1751-1759.
70. Akhavan M. Angular dependence of switching field of magnetic recording particles / M. Akhavan, A. Sebt // Physica B. – 2002. – V. 321, № 1-4. – P. 120-123.
71. Ицкевич Е.С. Бомба высокого давления для работы при низких температурах / Е.С. Ицкевич // ПТЭ. – 1963. – № 4. – С. 148-151.
72. Галкин А.А. Магнитоакустическое исследование электронной структуры галлия под давлением / А.А. Галкин, А.И. Попович, Е.П. Дегтярь, А.И. Дьяченко // ЖЭТФ. – 1975. – Т. 68, № 2. – С. 711-720.
73. Mitsen K. Mechanism of carrier generation and the origin of the pseudogap and 60 K phases in YBCO / K. Mitsen, O. Ivanenko // J. Exp. Theor. Phys. – 2005. – V. 82, № 3. – P. 129-133.

74. Ashkenazi J. A Theory for the High-T_c Cuprates: Anomalous Normal-State and Spectroscopic Properties, Phase Diagram, and Pairing / J. Ashkenazi // *Supercond. Nov. Magn.* – 2011. – V. 24, № 4. – P. 1281-1308.

75. Vovk R. V. Fluctuation conductivity of oxygen underdoped YBa₂Cu₃O_{7- δ} single crystals / R. V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, I. L. Goulatis, A. Chroneos // *Physica B.* – 2014. – V. 436. – P. 88-90.

76. Kohsaka Y. Imaging Nanoscale Electronic Inhomogeneity in the Lightly Doped Mott Insulator Ca_{2-x}Na_xCuO₂Cl₂ / Y. Kohsaka, K. Iwaya, S. Satow, T. Hanaguri, M. Azuma, M. Takano, H. Takagi // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 93, № 9. – P. 097004.

77. Кембелл А. Критические токи в сверхпроводниках. / Кембелл А., Иветс Дж. [пер. с англ.] // – М.: Мир, 1975. – 332с.

78. Levin G.A. Two-Dimensional Localization and Superconductor-Insulator Transition in Strongly Underdoped Single Crystals of Y_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O_{7- δ} / G.A. Levin, T. Stein, C.C. Almasan, S. H. Han, D. A. Gajewski, M.B. Maple // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 80. – P. 841-844.

79. Wu M.K. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure / M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C.W. Chu // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – V. 58, № 9. – P. 908–910.

80. Vovk R.V. Phase separation in oxygen deficient HoBa₂Cu₃O_{7- δ} single crystals: effect of high pressure and twin boundaries / R. V. Vovk, Z.F. Nazyrov, M.A. Obolenskii, I.L. Goulatis, A. Chroneos, V.M. Pinto Simoes // *Philosophical Magazine.* – 2011. – V. 91, № 17. – P. 2291-2302.

81. Vovk R. V. Relaxation of the normal electrical resistivity induced by high-pressure in strongly underdoped YBa₂Cu₃O_{7- δ} single crystal / R.V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, Z.F. Nazyrov, I.L. Goulatis, A. Chroneos // *Physica B.* – 2012. – V. 407, № 22. – P. 4470-4472.

82. Schlesier K. An aging effect and its origin in GdBCO thin film / K Schlesier, H Huhtinen, S. Granroth, P. Paturi // J. Phys.: Conf. Ser. – 2010. – 234 012036 doi:10.1088/1742-6596/234/1/012036.

83. Colquitt L. Electrical and Thermal Resistivities of the Nonmagnetic Transition Metals with a Two-Band Model / L. Colquitt // J. Appl. Phys. –1965. – V. 36. – P. 2454.

84. Lawrence W.E. Theory of layer-structure superconductors / W.E. Lawrence, S. Doniach // Proceedings of the 12th International Conference on Low Temperature Physics. Academic Press of Japan, Kyoto – 1971

85. Aisaka T. Electrical Resistance, Thermal Conductivity and Thermoelectric Power of Transition Metals at High Temperatures / T. Aisaka, M.J. Shimizu // Phys. Soc. Jpn. – 1970. – V. 28. – P. 646-654.

86. Жураковский Е.А. Кинетические свойства и электронная структура фаз внедрения / Е.А. Жураковский, В.Ф. Немченко // Наукова думка, Киев (1989).

87. Leridon B. Conductivity of Underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: Evidence for Incoherent Pair Correlations in the Pseudogap Regime / B. Leridon, A. Défossez, J. Dumont, J. Lesueur, and J. P. Contour // Phys. Rev. Lett. – 2001. – V. 87, № 19. – P. 197007.

88. Алексеевский Н.Е. Теплоемкость высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ / Н.Е. Алексеевский, А.В. Гусев, Г.Г. Девярых, А.В. Кабанов, А.В. Митин, В.И. Нижанковский, Е.П. Хлыбов // Письма в ЖЭТФ. – 1988. – V. 47. – P. 139-141.

89. Varshney D. Analysis of Specific Heat in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Ceramic Superconductors / D. Varshney, R.K. Singh, A.K. Khaskalam // Phys. stat. sol. (b). – 1998. – V. 206, № 2. – P. 749-757

90. McMillan W.L. Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors / W.L. McMillan // Phys. Rev. – 1968. – V. 167, № 2. –P. 331-344.

91. Klaser M. Comparative study of oxygen diffusion in rare earth $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals (RE=Y, Er, Dy) with different impurity levels / M. Klaser, J. Kaiser, F. Stock, G. Muller-Vogt, A. Erb // *Physica C*. –1998. – V. 306. – P. 188-198.
92. Ruslan V. Vovk. Transverse conductivity in $\text{Pr}_y\text{Y}_{1-y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals in a wide range of praseodymium concentrations / Ruslan V. Vovk, Georgij Ya. Khadzhai, Oleksandr V. Dobrovolskiy // *Appl. Phys. A*. – 2014. – V. 117, № 3. – P. 997-1002.
93. Balla D.D. Effect of hydrostatic pressure on the resistance and critical temperature of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals / D.D. Balla, A.V. Bondarenko, R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Prodan // *Low Temp. Phys.* – 1997. – Vol. 23, № 10. – P. 777-781.
94. Solovjov A. Fluctuation conductivity and pseudogap in $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals under pressure with transport current flowing under an angle 45° to the twin boundaries / A. Solovjov, A.M. Tkachenko, R. Vovk, A. Chroneos // *Physica C*. – 2014. – V. 501. – P. 24-31.
95. Chroneos A. Modeling self-diffusion in UO_2 and ThO_2 by connecting point defect parameters with bulk properties / A. Chroneos, R.V. Vovk // *Solid State Ionics*. – 2015. – V. 274. - P. 1-3.
96. Esch F. Electron localization determines defect formation on ceria substrates / F. Esch, S. Fabris, L. Zhou, T. Montini, C. Africh, P. Fomasiero, G. Comelli, R. Rosei // *Science*. – 2005. – V. 309. – P. 752.
97. Мицен К.В. Зарядовое упорядочение, сверхпроводимость и страйпы в допированном La_2CuO_4 / К.В. Мицен, О.М. Иваненко // *ЖЭТФ*. – 2005. – Т. 100. – С. 1082.
98. Hahn K. Single-File Diffusion Observation / K. Hahn, J. Karger, V. Kukla // *Physical Review, Letters*. – 1996. – V 76, № 15. – P. 2762.
99. Vovk R.V. Effect of Structural Relaxation on the In-Plane Electrical Resistance of Oxygen-Underdoped $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Re = Y, Ho) Single Crystals /

R.V. Vovk, N.R. Vovk, O.V. Dobrovolskiy // *J. Low Temp. Phys.* – 2014. – V. 175, №3-2. – P. 614-630.

100. Vovk R.V Influence of planar and point defects on the basal-plane conductivity of HoBaCuO single crystals / R.V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, Oleksandr V. Dobrovolskiy, Z.F. Nazyrov, and A. Chroneos // *Physica C.* – 2015. – V. 516. – P. 58-61.

101. Малкович Р.Ш. Математика диффузии в полупроводниках / Р.Ш. Малкович // – С.-П.: «Наука», 1999.– 390 стр.

102. Mitsen K. Fluctuation-induced pseudogap in high-Tc cuprates / K. Mitsen, O. Ivanenko // *Physica C.* – 2004. – V. 408-410. – P. 422-423.

103. Evans R. Introduction to Crystallochemistry / R. Evans//– М.: Goskhimizdat, 1948.– 367 p.

104. Lifshitz I. M. Kinetics of Diffusive Decomposition of Supersaturated Solid Solutions / I. M Lifshitz, V. V. Slezov // *ЖЕТР.* –1959. – V. 8, № 2. – P. 331-339.

105. Бондаренко С.И. Высокотемпературные сверхпроводники семейства REBa₂Cu₃O_{7-δ} и их применение [обзор]/ С.И. Бондаренко, В.П. Коверя, А.В. Кревсун, С.И. Линк // *ФНТ.* – 2017. – Т. 43, № 10. – С. 1411-1445.

106. Bondarenko A.V. Resistivity investigations of plastic vortex creep in YBa₂Cu₃O_{6.95} crystals / A.V. Bondarenko, V.A. Shklovskij, M.A. Obolenskii, R. V. Vovk, A.A. Prodan, M. Pissas, D. Niarchos, and G. Kallias // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58, № 5. – P. 2445-2447.

107. Vovk R.V. Evolution of normal electrical resistance in oxygen underdoped Ho₁Ba₂Cu₃O_{7-delta} single crystals in the process of application-removal of high hydrostatic pressure / R.V.Vovk, G.Ya.Khadzhai, Z.F.Nazyrov // *Functional Materials.* – 2012. – V 19, № 4. – P. 452

108. Borges H.A. Pressure study of the paraconductivity of high Tc superconductors / H.A. Borges, M.A. Continentino // *Solid State Commun.*– 1991. – V 80, № 3. – P. 197-199.

109. Feng Q.-R. Effect of time aging on the properties of Ag-doped YBaCuO superconductors /Q.-R. Feng, X. Zhu, S.-Q. Feng, H. Zhang, and Z.Z. Gan. // *Supercond. Sci. Technol.* – 1993. – V. 6. – P. 715-712.

110. Vovk R.V. Aging Effect on Electrical Conductivity of Pure and Al-Doped YBa₂Cu₃O_{7-δ} Single Crystals with a Given Topology of Planar Defects / R.V. Vovk, N.R. Vovk, O.V. Dobrovolskiy // Hindawi Publishing Corporation *Advances in Condensed Matter Physics.* – 2013. – V. 2013, Article ID 931726, 7 pages.

111. Chroneos A. Atomic Scale Models for RBa₂Cu₃O_{6.5} and R_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O_{6.5} Compounds (R=Y and Lanthanides)/ A. Chroneos, I.L. Goulatis, R.V. Vovk // *Acta Chim. Sloven.* – 2007. – V. 54. – P. 179-184.

112. Vovk R.V. Effect of high pressure on the fluctuation paraconductivity in Y_{0.95}Pr_{0.05}Ba₂Cu₃O_{7-δ} single crystals / R.V. Vovk, N.R. Vovk, G.Y. Khadzhai, O.V. Dobrovolskiy, Z.F. Nazyrov // *Curr. Appl. Phys.* – 2014. – V. 14, № 12. – P. 1779 – 1782.

113. Widdera K. Optical investigation of the metal-insulator transition in NdBa₂Cu₃O_x a comparison with YBa₂Cu₃O_x / K. Widdera, D. Bernera, H.P. Gesserich, W. Widderb, H.F. Braunb // *Physica C.* – 1995. – V. 251, № 3-4. – P. 274-278.

114. Vovk R.V. C-axis hopping conductivity in heavily Pr-doped YBCO single crystals / R.V. Vovk, N.R. Vovk, O.V. Shekhovtsov, I.L. Goulatis, A. Chroneos // *Supercond. Sci. Technol.* – 2013. – V. 26. – P. 085017.

115. Vovk R.V. Conductivity anisotropy in Y_{1-y}Pr_yBa₂Cu₃O_{7-δ} single crystals in a wide range of praseodymium concentrations / R.V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, O.V. Dobrovolskiy // *Mod. Phys. Lett. B.* – 2014. – V. 28, № 31. – P.1450245 [10 pages]

116. Akhavan M. Angular dependence of switching field of magnetic recording particles / M. Akhavan, A. Sebt // *Physica B.* – 2002. – V. 321, № 1-4. – P. 120-123.

117. Cchleger P. S. Thermodynamics of oxygen in $YBa_2Cu_3O_x$ between 450°C and 650° /P.S Cchleger, W. Hardy, and B. Yang // *Physica C: Superconductivity*. – 1991. – V. 176, № 1-3. – P. 261-273.

118. Puchkov A.V. Evolution of the Pseudogap State of High - T_c Superconductors with Doping / A.V. Puchkov, P.Fournier, D.N.Basov, T.Timusk, A.Kapitulnik, N.N. Kolesnikov // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77, № 15. – P. 3212-3215.

119. Vovk R.V. Influence of high pressure on the temperature-dependence of the pseudo-gap in oxygen deficient $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals / R.V. Vovk , A.A. Zavgorodniy, M.A. Obolenskii, I.L. Goulatis, A. Chroneos., V.M.P. Simoes // *Modern Physics Letters B*. – 2010. – V. 24 (22). –P. 2295-2301.

120. Chryssikos G.D. X-ray diffraction and infrared investigation of $RBa_2Cu_3O_7$ and $R_{0.5}Pr_{0.5}Ba_2Cu_3O_7$ compounds (R=Y and lanthanides) / G.D. Chryssikos, E.I. Kamitsos, J.A. Kapoutsis, A.P. Patsis, V. Psycharis, A. Koufoudakis, C. Mitros, G. Kallias, E. Gamari-Seale, and D. Niarchos // *Physica C: Superconductivity* . – 1995. – V. 254, № 1-2. – P. 44-62.

121. Friedmann T.A. In-plane paraconductivity in a single crystal of superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ / T.A. Friedmann, J.P. Rice, J. Giapintzakis, D.M. Ginsberg // *Phys. Rev. B*. – 1989. – V. 39, № 7. – P. 4258-4266.

122. Blatter G. Vortices in high-temperature superconductors /G. Blatter, M.V. Feigel'man, V.B. Geshkenbein, A.I. Larkin, V.M. Vinokur // *Rev. Mod. Phys.* – 1994. – V. 66, № 4. – P. 1125.

123. Bondarenko A.V. Pinning and dynamics of magnetic flux in $YBaCuO$ single crystals for vortex motion along twin boundaries / A.V. Bondarenko, V.A Shklovskij, R.V Vovk, M.A Obolenskii, A.A Prodan // *Low Temperature Physics*. – 1997. – V. 23, № 12. – P. 962-967.

124. Pan V.M. $YBaCuO$ single crystals microstructure related to critical current density / V.M. Pan, V.L. Svechnikov, V.F. Solovjov, V.F. Taborov, H.W. Zandbergen // *Supercond. Sci. Technol.* – 1992. – V. 5, № 12. – P. 707-711.

125. Costa R.M. Coherence transition in polycrystalline $Y_{0.95}Tb_{0.05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductors / R.M. Costa, I.C. Riegel, A.R. Jurelo, J. L. Pimentel Jr. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2008. – V. 320, № 14. – P. 493-495.
126. Kouvel J.S. Detailed Magnetic Behavior of Nickel Near its Curie Point / J.S. Kouvel, M.E. Fischer // *Phys. Rev.* – 1964. – V. 136, № 6A. – P. 1616.
127. Roa-Rojas J. Pairing transition, coherence transition, and the irreversibility line in granular $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / J. Roa-Rojas, R. Menegotto Costa, and P. Pureur // *Phys. Rev. B*. – 2000. – V. 61, № 18. – P. 12457-12462.
128. Kwok W.K. Vortex lattice melting in untwinned and twinned single crystals of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / W.K. Kwok, S. Fleshler, U. Welp, V.M. Vinokur, et.al. // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – V. 69, № 23. – P. 3370.
129. Vovk R.V. Effect of small oxygen deficiency on the para-coherent transition and 2D-3D crossover in untwinned $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals / R.V. Vovk, Z.F. Nazyrov, M.A. Obolenskii, I.L. Goulatis, A. Chroneos, V.M.P. Simoes // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509, № 13. – P. 4553-4556.
130. Жуков А.А., Мошталков В. В. // *СФХТ*. – 1991. – Т. 4, № 5. – С. 850.
131. 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.
132. Процессы старения в монокристаллах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / **С.В. Савич**, Р.В. Вовк, А.В. Самойлов, К.В. Тютерева // материалы конф. XI Міжнародна науково-практична конференція магістрантів і аспірантів, 18-21 квітня 2017 р., Харків. Частина 1 / Відповідальний за випуск к.т.н., доц. Томашевський Р.С. – Харків, 2017. – С. 178-179.
133. Бойко Ю.И. Одноканальная диффузия ионов кислорода в соединении $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ / 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.

134. Різні механізми дифузії кисню в монокристалах $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (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. Коцура В.П. – Переяслав-Хмельницький, 2017. – С. 148-156.*

135. 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.*

136. 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.

137. 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 ХНУ, серія «Фізика».* – 2017.– Вип. 27. – С. 59-67.

138. Savich S.V. Excess conductivity and the pseudogap state in Hf-doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramics / S.V. Savich, A.V. Samoilo, R.V. Vovk, O.V. Dobrovolskiy, S.N. Kamchatna, Ya.V. Dolgopolova and O.A. Chernovol-Tkachenko // *Modern Phys. Let. B.* – 2016. – V. 30. – P.1650034-1–1650034-9.

139. Savich S.V. Effect of Hafnium Impurities on the Magnetoresistance of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / S.V. Savich, A.V. Samoylov, S.N. Kamchatnaya, I.L. Goulatis,

R.V. Vovk, A. Chroneos, A.L. Solovjov, L.V. Omelchenko // Journal of Low Temperature Physics. – 2017. – V. 186. – P. 285-293.

140. Savich S.V. Paraconductivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}+\text{HfO}_2$ 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 конф. з міжнародною участю, 26 лютого 2016 р. : матеріали доп. – Харків, 2016. – С. 255-257.

141. Suppression of order-disorder transition in Hf-doped YBaCuO compounds / S.V. Savich, A.V. Samoylov, R.V. Vovk, Z.F. Nazyrova, 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.

142. 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. В.С. Криловський, В.П. Пойда. – Харків, 2017. – С. 92.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**Наукові праці у наукових фахових виданнях України**

13. **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).

14. 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).

15. 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

16. 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).

17. **Savich S.V.** Excess conductivity and the pseudogap state in Hf-doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramics / **S.V. Savich**, A.V. Samoilov, R.V. Vovk, O.V. Dobrovolskiy S.N. Kamchatna, Ya.V. Dolgopolova, 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).

18. **Savich S.V.** Effect of Hafnium Impurities on the Magnetoresistance of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / **S.V. Savich**, A.V. Samoylov, S. N. Kamchatnaya, I.L. Goulatis, R. V. Vovk, A. Chroneos, 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) за темою дисертації

19. **Savich S.V.** Paraconductivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}+\text{HfO}_2$ 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.

20. 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.

21. 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.

22. Вплив високого гідростатичного тиску на провідність монокристалів $YBaCuO$ з односпрямованими двійниковими межами / К.В. Тютерева, **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.

23. 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.

24. Влияние примеси TiO_2 на магнитосопротивление керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / **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.