

PACS: 74.72.-h

УДК 538.945+537.312.62

Вплив високого гідростатичного тиску на перехід метал-діелектрик і температуру відкриття псевдощілини в недодопованих киснем монокристалах $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

А.А. Завгородній, Р.В. Вовк, М.О. Оболенський, О.В. Самойлов

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

Україна 61077 р. Харків-77 пл. Свободи 4

email: Ruslan.V.Vovk@univer.kharkov.ua

В роботі досліджено вплив високого гідростатичного тиску на електроопір в ab -площині монокристалів $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ з нестачею кисню. Встановлено, що індукований високим тиском перерозподіл лабільного кисню приводить до посилення фазового розшарування, що супроводжується процесами структурної релаксації і висхідної дифузії в об'ємі експериментального зразка. При цьому відбувається істотне зміщення температурних ділянок, які відповідають переходам виду метал-діелектрик та режиму реалізації псевдощілинної аномалії.

Ключові слова: монокристали $YBaCuO$, гідростатичний тиск, лабільний кисень, псевдощілинна аномалія, перехід метал-діелектрик.

В роботі досліджено вплив високого гідростатичного тиску на електроопір в ab -площині монокристалів $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ з нестачею кисню. Встановлено, що індукований високим тиском перерозподіл лабільного кисню приводить до посилення фазового розшарування, що супроводжується процесами структурної релаксації і висхідної дифузії в об'ємі експериментального зразка. При цьому відбувається істотне зміщення температурних ділянок, які відповідають переходам виду метал-діелектрик та режиму реалізації псевдощілинної аномалії.

Ключові слова: монокристали $YBaCuO$, гідростатичний тиск, лабільний кисень, псевдощілинна аномалія, перехід метал-діелектрик.

In present work effect of high hydrostatical pressure on electro resistivity in the ab -plane of in oxygen underdoped $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals are investigated. It shown that the redistribution of labile oxygen induced by high pressure results in increasing of phase stratification, that is accompanied by the processes of structural relaxation and ascending diffusion in the volume of experimental samples. Thus there is substantial displacement of temperature areas which correspond of metal-insulation transitions and mode of realization of pseudogap anomaly.

Keywords: $YBaCuO$ single crystals, hydrostatical pressure, labile oxygen, pseudogap anomaly, metal-insulation transition.

Дослідження структурного стану та резистивних властивостей високотемпературних надпровідних купратів (ВТНП) [1] є одним з важливих напрямків фізики твердого тіла. Істотна анізотропія і достатня складність кристалічної структури [2], неоднорідність розподілу дефектів, наявність кластерних включень і релаксаційних явищ [3], - ось деякі з характерних особливостей, властивих цим сполукам, які, у свою чергу, зумовлюють появу цілої низки цікавих фізичних ефектів. Серед електротранспортних властивостей до їх числа перш за все можна віднести виникнення у ВТНП широкої температурної ділянки надлишкової паропровідності в базисній ab -площині [3], некогерентного поперечного електротранспорту [2], переходів виду метал-діелектрик [3], псевдощілинної аномалії (ПЩ) і т.ін. Усі вищеперелічені явища є надзвичайно важливими для вирішення однієї з основних прикладних і фундаментальних задач фізики

твердого тіла - створення нових функціональних матеріалів з високою струмонесучою здібністю. В цьому аспекті особливе значення набуває використання експериментальних методів і зовнішніх чинників, які не тільки дають можливість встановити параметри ВТНП, що найістотніше впливають на їх фізичні характеристики, а й перевірити адекватність тих або інших теоретичних моделей. Серед цих найважливіших методів особливе місце займає використання дії на ВТНП високого гідростатичного тиску [4]. Як відомо, докладання тиску до високотемпературного надпровідника $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ нестехіометричного по кисню складу може приводити до виникнення нерівноважного стану, що супроводжується процесами перерозподілу лабільної компоненти [4]. Це, у свою чергу, повинно змінювати транспортні характеристики зразка в нормальному і надпровідному стані, у тому числі і в області реалізації псевдощілинного режиму.

Аналіз вельми обширного літературного матеріалу по вивченню ПЩ в системі 1-2-3 показує, що до теперішнього часу є достатньо незначна кількість робіт, в яких досліджувався вплив тиску на ПЩ [5] оптимально допованих киснем зразків. У даній роботі досліджується вплив високого гідростатичного тиску до 14 кбар на провідність в базисній площині монокристалів $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ з нестачею кисню.

Експериментальні методики

Монокристали $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ вирощували за розчин-розплавною технологією в золотому тиглі, згідно методики [3,4]. Для проведення резистивних досліджень відбирали кристали прямокутної форми з характерними розмірами $3 \times 0.5 \times 0.03 \text{ мм}^3$. Мінімальний розмір кристала відповідав напрямку уздовж вісі c . Для отримання зразків з оптимальним вмістом кисню відібрані кристали відпалювали в потоці кисню при температурі 400°C протягом п'яти діб. Для зменшення вмісту кисню проводили їх додаткове відпалювання протягом доби в атмосфері повітря при температурі 600°C з подальшим загартуванням. Електроконтакти створювали по стандартній 4-х зондовій схемі за допомогою нанесення срібної пасти на поверхню кристала і під'єднання золотих провідників діаметром 0.05 мм з подальшим тригодинним відпалюванням при температурі 200°C в атмосфері кисню. Така процедура дозволяла одержувати перехідний опір контактів менше одного Ома і проводити резистивні вимірювання при транспортних струмах до 10 мА в ab -площині. Гідростатичний тиск створювали в автономній камері типу поршень-циліндр [4]. Величину тиску вимірювали за допомогою манганінового манометра, температуру - мідь-константановою термопарою, вмонтованою в зовнішню поверхню камери на рівні розташування зразка. Для визначення впливу перерозподілу кисню проводили вимірювання після закінчення трьох-семи діб після докладання-знімання тиску, по мірі завершення релаксаційних процесів.

Експериментальні результати і обговорення

На рис.1 представлені температурні залежності електроопору в базисній площині $\rho_{ab}(T)$, виміряні після докладання-знімання високого тиску. Частина кривих на малюнку не приведена, щоб не ускладнювати загальну картину. Видно, що по мірі збільшення величини прикладеного тиску критична температура (T_c) зразка зростає, електроопір зменшується, а також відбувається істотне розширення лінійної ділянки залежності $\rho_{ab}(T)$ у області високих температур. Останнє відображається в зниженні величини температури T^* , при якій починається систематичне відхилення експериментальних точок вниз від лінійної залежності. Згідно з сучасними

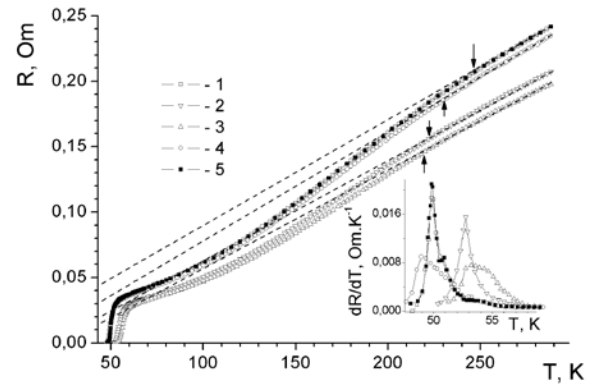


Рис.1. Залежності $\rho_{ab}(T)$ при різному тиску. Крива 1 - залежність виміряна до прикладання тиску; крива 2 виміряна безпосередньо після прикладання тиску 7.8 кбар; крива 3 - після витримки зразка при кімнатній температурі під тиском 7.8 кбар протягом тижня; крива 4 - безпосередньо після знімання тиску і крива 5 була виміряна після витримки зразка при нульовому тиску протягом трьох діб. Стрілками показані точки, що відповідають температурі відкриття псевдоцілини T^* . Вставка: залежності $d\rho_{ab}(T)/dT$ у області надпровідного переходу. Позначення кривих на вставці відповідає нумерації на рисунку.

уявленнями T^* відповідає температурі відкриття псевдоцілини [2,3]. При цьому важливо відзначити, що вищеперелічені зміни відбуваються не тільки в результаті дії гідростатичного тиску, а і в процесі ізобаричної витримки зразка при кімнатній температурі безпосередньо після докладання-знімання високого тиску. Так, наприклад, на рис. 1 кривим 1 і 4 відповідають залежності, виміряні до прикладання і безпосередньо після знімання тиску. Порівняння цих кривих показує, що результати вимірювань істотно залежать від часу витримання зразка при кімнатній температурі. Так, безпосередньо після знімання тиску, значення електроопору зразка при кімнатній температурі склало величину приблизно на 5 % меншу, ніж виміряне до прикладання тиску і надалі релаксувало протягом трьох діб до рівноважного значення. Після цього залежність $\rho_{ab}(T)$ повністю співпадала з виміряною до прикладання тиску. Це свідчить про зворотність процесу, про що більш детально буде сказано нижче.

Слід зазначити, що зменшення вмісту кисню, крім зниження T_c (від 92 до 50 K), приводить до трансформації форми залежностей $\rho_{ab}(T)$, яке виражається в переході від квазіметалевої поведінки кривих, характерної для оптимально допованих зразків [2], до залежностей з характерним термоактиваційним прогином. На рис.2 ці залежності приведені в координатах $\ln[\rho_{ab}(T)] - 1/T$. Видно, що експериментальні криві мають вид прямих в досить широкому інтервалі температур $115 \text{ K} \leq T \leq 255 \text{ K}$, що відповідає їх описанню за допомогою аналітичного виразу:

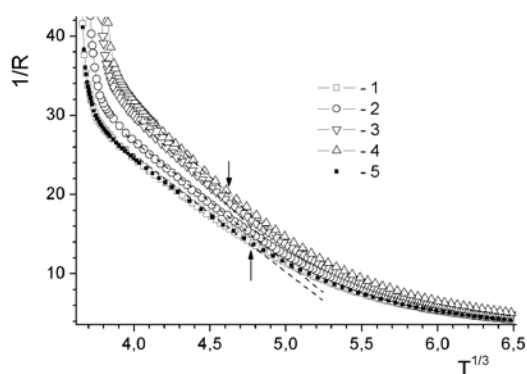


Рис.2. Залежності $\ln(R_{ab}/T) - 1/T$ при різному тиску. Позначення кривих відповідають позначенням на рис.1. Стрілки показують точки в яких починається систематичне відхилення кривих від лінійної залежності.

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

де A – деяка константа, а Δ – енергія активації. При подальшому зниженні температури спостерігається більш швидке зниження $\rho_{ab}(T)$, що, згідно класичним критерієм Мотта [6], може слугувати достовірною ознакою реалізації в системі переходу метал-діелектрик (МД) «андерсонівського» типу.

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

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

Така поведінка залежностей $\rho(T)$ вже спостерігалася раніше експериментально для

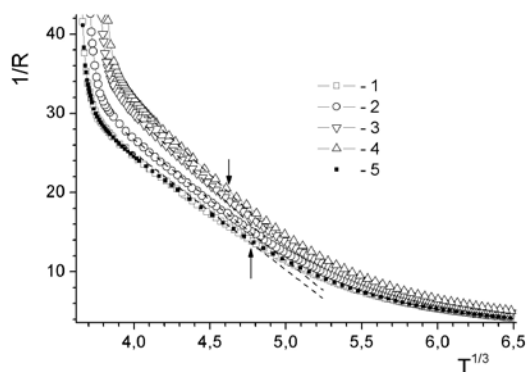


Рис.3. Залежності $1/\rho_{ab} - T^{1/3}$ при різному тиску. Позначення кривих відповідають позначенням на рис.1. Стрілки показують точки в яких починається систематичне відхилення кривих від лінійної залежності.

аморфних сплавів Gd-Sn [7]. Згідно [7] залежність вигляду (2) слідують зі скейлінгового описання околиці переходу метал-діелектрик у разі реалізації в системі, так званого, «критичного» режиму, при якому провідність носить в основному квантовий характер [8]. У даній роботі ми не проводимо докладний розгляд цього питання, залишаючи детальний аналіз для окремого повідомлення.

Як відомо з літератури [6], перехід Андерсона може відбуватися також і в речовинах які не є аморфними, але які одночасно мають певний ступінь неупорядкованості. У сполуках системи 1-2-3 роль такого чинника може відігравати розупорядкування лабільної компоненти [3,4]. Непрямим підтвердженням цього припущення може слугувати наявність залишкового зміщення температурного інтервалу реалізації МД-переходу. Так, наприклад, порівняння кривих 1 і 2 на рис.2, одержаних при нульовому тиску до прикладання і безпосередньо після знімання тиску, показує, що на кривій 2 точка, що відповідає температурі початку МД-переходу, виявляється зміщеною приблизно на 5 К по температурі у порівнянні з відповідною точкою на кривій 1. При цьому важливою особливістю є той факт, що після витримання зразка при кімнатній температурі протягом трьох діб ця залежність $\rho(T)$ повністю співпадала з виміряною до прикладання тиску, що свідчить про оборотність процесу. Як було показано в [4], такі процеси зумовлені ідукованим високим тиском перерозподілом лабільного кисню.

У даному випадку нас цікавить питання, яким чином вищезгадані особливості можуть бути пов'язані з проявом ПЩ-аномалії, про яку йшла мова у вступній частині роботи. Як вперше вказав Мотт [6], появу ПЩ (або мінімуму густини станів) можна очікувати у випадку, коли смуги провідності і валентна в сполуці слабо перекриваються. Така ситуація може реалізуватися, зокрема, у разі, коли змінюється середня відстань між атомами, склад або координаційне число, що супроводжують перехід метал-ізолятор [6].

Слід зазначити, що останніми роками однією з домінуючих версій виникнення ПЩ-аномалії є, так звана, кластерна модель [9-11]. Серед недавніх теоретичних робіт, які відстоюють такий механізм формування псевдоцілини можна відзначити модель NUC (негативних U центрів) [9], домішковий механізм високотемпературної надпровідності [10], перколяційну теорію псевдоцілини Абрикосова [11] та інші. Згідно з домішковою моделлю високотемпературної надпровідності [10], виникнення ПЩ-аномалії у ВТНП-сполуках може реалізовуватися за рахунок існування в системі значного числа кисневих вакансій, які можуть захоплювати електрон у іона O^{2-} і разом з сусіднім іоном O утворювати дворівневу систему з локалізованою на ній парою електронів. При цьому розмір дворівневої системи є мінімальною довжиною когерентності, а критична температура визначається

співвідношенням [11]:

$$T_c \propto \{E_1 - E_2 - 0.5 (W_1 - W_2)\} / k_B,$$

де W_1 і W_2 – ширини смуг (зон), утворюваних при перекритті хвильових функцій сукупності всіх електронів, що знаходяться на енергетичних рівнях E_1 і E_2 такої дворівневої системи. Куперівськими парами є пари електронів з протилежно спрямованими спінами на нижніх рівнях цих дворівневих систем, які когерентно рухаються при $T < T_c$. В той же час при $T > T_c$ щільна між смугами не зникає, що і пояснює появу псевдоцілини [11].

Як було показано в [10,11], температура відкриття псевдоцілини T^* однозначним чином пов'язана з розмірами надпровідних кластерів, утворюваних іонами кисню. Очевидно, що індукований високим тиском перерозподіл лабільного кисню повинен певним чином позначатися на розмірах кластерів, які можуть бути окремими надпровідними фазами, а також на досягненні порогу перколяції. Це, у свою чергу, повинне відображатися на залежностях $\rho_{ab}(T)$.

Дійсно, як видно зі вставки до рис. 1, витримання зразка при кімнатних температурах в процесі прикладання-знімання високого тиску надпровідного переходу. Характерною особливістю впливу такого витримання протягом 3-5 діб є істотне, до $\Delta T_c \approx 2$ К, зміщення піку на залежностях $dR_{ab}(T)/dT$ (згідно [12], температура, що відповідає цьому максимуму дорівнює T_c) вгору-вниз по температурі, яке вказує на зміну шляхів протікання транспортного струму. Це, у свою чергу, можливо у випадку фазового розшарування нестехіометричних по кисню зразків при зміні просторового розподілу і розмірів кластерів низько- і високотемпературної фаз [3]. Останнє вимагає дифузійного переміщення кисню на відстань порядку розмірів кластерів.

На вставці до рис. 1. крива 1 відповідає залежності виміряній до прикладання тиску, крива 2 була виміряна безпосередньо після прикладання тиску в 7.8 кбар, крива 3 – після витримки зразка при кімнатній температурі під тиском 7.8 кбар протягом тижня; крива 4 одержана безпосередньо після знімання тиску і крива 5 – після витримки зразка при атмосферному тиску протягом трьох діб. Як випливає з рисунка, витримка зразка при кімнатній температурі в процесі прикладання-знімання тиску крім абсолютної зміни величини T_c приводить до істотних якісних змін ширини і форми надпровідного переходу. Порівняння кривих 2 і 3 показує, що після витримки зразка під тиском протягом тижня абсолютна величина похідної dR_{ab}/dT зменшується більше ніж у 2 рази, а сам перехід значно розширюється. На залежності виміряній безпосередньо після знімання тиску (крива 4), змінюється тільки абсолютне значення T_c , а ширина переходу і величина dR_{ab}/dT залишаються практично незмінними. Порівняння ж кривих 4 і 5 показує, що після витримки зразка при атмосферному тиску

протягом трьох діб при кімнатній температурі ширина і форма переходу практично повністю відновлюється до початкових значень. Це дає нам підставу припустити, що при збільшенні тиску частина кисню з фази з меншою T_c мігрує у фазу з більшою критичною температурою, а при зменшенні тиску відбувається зворотний перерозподіл. Подібне явище можливе, наприклад, у разі реалізації процесу висхідної дифузії [13], суть якого полягає в тому, що в неоднорідному полі механічної напруги, (зокрема в результаті зовнішнього стиснення) унаслідок різниці об'ємів атомів домішок і власних атомів кристалічної решітки, на домішкові атоми діє сила пропорційна цій різниці. В результаті цього атоми з великим іонним радіусом дифундують в область розтягнення і навпаки, атоми меншого об'єму – в область стиснення. Згідно з існуючим уявленням, в процесі висхідної дифузії можуть брати участь і власні дефекти [13], у нашому випадку – кисневі вакансії. Важлива особливість цього ефекту – його зворотність. Так, наприклад, при зніманні зовнішньої дії повинне відбуватися зворотне вирівнювання концентрації точкових дефектів за зразком, що спостерігалось і в нашому випадку.

Згідно [14,15], величина критичної температури в сполуці $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ пов'язана з числом носіїв в площині CuO_2 за допомогою універсальної параболическої залежності:

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

де $T_{c\max}$ – максимальна критична температура, а $n_{opt} = 0.25$ – оптимальне значення числа дірок на площину для цієї сполуки. Розрахунки, проведені з урахуванням цього співвідношення, показують, що зі збільшенням тиску, в процесі витримки при кімнатній температурі, число носіїв для низькотемпературної фази зменшується приблизно на 2-3 %, тоді як для високотемпературної фази відбувається зворотний процес збільшення їх кількості. Це підтверджує вказане раніше припущення про те, що прикладання високого гідростатичного тиску приводить до дифузійного переміщення лабільної компоненти з фази з меншою T_c у високотемпературну фазу, що супроводжується процесами утворення-розпаду кластерів різного розміру, що також може служити додатковим підтвердженням взаємозв'язку структурних і електротransпортних аномалій у системі.

Висновки

На закінчення стисло підсумуємо основні результати, одержані в даній роботі. Індукований високим тиском перерозподіл лабільного кисню приводить до посилення фазового розшарування монокристалічного зразка $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ і стимуляції в ньому процесів висхідної дифузії між надпровідними кластерами з різним ступенем відхилення від кисневої стехіометрії. Це, в свою чергу, викликає істотне зміщення температурних ділянок, що відповідають

переходам виду метал-діелектрик та режиму реалізації псевдоцилінної аномалії.

1. T. Krelks, H. Zou, G. Van Tendeloo, D. Wagener, M. Buchgeister, S. M. Hosseini, and P. Herzog, *Physica C* **196**, 363 (1992).
2. M. A. Obolenskii, R. V. Vovk, A. V. Bondarenko, and N. N. Chebotaev, *Low Temp. Phys.* **32**, 571 (2006).
3. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, I.L. Goulatis, V.I. Beletskii, A. Chroneos. *Physica C.* – 2009. –V.469. – P. 203-206.
4. R. V. Vovk, M. A. Obolenskii, A. A. Zavgorodniy, A. V. Bondarenko, I. L. Goulatis, A. V. Samoilov, and A. Chroneos, *J. Alloys Compds* **453**, 69 (2008).
5. E.V.L. de Mello et. al. *Phys. Rev. B* **66** (2002) P. 092504 (1-4).
6. N. F. Mott, *Metal-insulator transition*, Word Scientific, London (1974).
7. Y. Imry, *J. Appl. Phys.* **52**, 1817 (1981).
8. В.Ф. Гантмахер и др. *ЖЭТФ* **103**, №4, с.1460-1475 (1993).
9. K. V. Mitsen and O. M. Ivanenko, *JETP Lett.* **82**, 129 (2005).
10. I. A. Chaban, *Physics of the Solid State* **50**, 803 (2008).
11. A. A. Abrikosov. *Phys. Rev. B* **74**, 180505(R) (2006).
12. L. Mendonça Ferreira, P. Pureur, H. A. Borges, and P. Lejay, *Phys. Rev. B* **69**, 212505 (2004).
13. А.М.Косевич, *УФН* **114**, 3, 507 (1974).
14. M.R.Presland, J.L.Tallon, R.G.Buckley, R.S.Liu, N.D.Flower, *Physica C* **176**, 96 (1991)
15. J.L.Tallon, C.Berbhard, H.Shaked, R.L.Hitterman, J.D.Jorgensen, *Phys. Rev. B* **51**, 12911 (1995).