

УДК 538.945

© 1992

ВЛИЯНИЕ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ КИСЛОРОДА В $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И T_c В ИНТЕРВАЛЕ $0.21 \leq x \leq 0.73$

К. В. Кавокин, Е. И. Никулин, Ю. М. Байков, Ю. П. Степанов

Исследована проводимость закаленных и отожженных образцов соединения $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ при $0.21 \leq x \leq 0.73$. При $x=0.5$ у отожженных образцов наблюдается резкое изменение температуры сверхпроводящего перехода T_c и энергии активации ϵ . Сверхпроводимость исчезает при $x=0.41$. При $x=0.21$ в интервале температур от 300 до 4.2 К сопротивление меняется по закону $\ln R \sim T^{-1/4}$. Отличие T_c отожженных и закаленных образцов объясняется на основе теории протекания с учетом флуктуаций концентрации кислорода.

Известно, что образцы, имеющие один и тот же состав по кислороду, но полученные различными способами — термическим вакуумированием, закалкой от высокой температуры, геттерированием или низкотемпературным отжигом в восстановительной атмосфере, — имеют разную температуру сверхпроводящего перехода. В [1] методом дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что все образцы, кроме полученных термическим вакуумированием, имеют повышенное теплосодержание, которое авторы связывают с неравновесностью распределения атомов кислорода по кристаллографическим позициям. Исследование влияния этих термических структурных дефектов на электропроводность и T_c является целью настоящей работы.

1. Эксперимент

Исходный материал состава $YBa_2Cu_3O_{6.93}$ с $T_c = 92$ К и $\Delta T_c = 1.5$ К получали керамическим методом из окислов иттрия, меди и карбоната бария с длительным отжигом при 350°C в атмосфере кислорода [2]. Образцы в виде таблеток $1.5 \times 2 \times 6$ мм для закалки выдерживали при температуре $T_{\text{зак}}$ в течение 5 ч в атмосфере воздуха и быстро охлаждали жидким азотом. Изменение содержания кислорода контролировалось взвешиванием с точностью $\Delta x = 0.01$. Состав и температура закалки следующие:

$T_{\text{зак}}$, К	1173	1075	1027	1005	1001	988	963	932	915	873
x	0.21	0.34	0.38	0.41	0.46	0.49	0.56	0.60	0.64	0.73

Процедура термического отжига закаленных образцов осуществлялась в запаянных вакуумированных стеклянных ампулах объемом 1 см^3 . Режим отжига для всех образцов был одинаков: ампулы нагревали до 500°C и затем охлаждали до 250°C со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{ч}$, далее — до комнатной температуры со скоростью $60^\circ\text{C}/\text{ч}$.

Измерение сопротивления проводилось четырехконтактным методом в интервале температур $4.21\text{—}300$ К. Оказалось, что при всех составах сопротивление

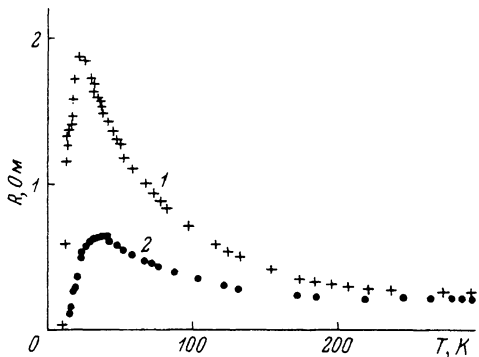


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления отожженного (1) и закаленного (2) образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.41}$.

закаленных образцов меньше отожженных. На рис. 1 в качестве примера представлена зависимость $R(T)$ для состава $x=0.41$. При большей концентрации кислорода ($x > 0.56$) закалка не изменяет общий ход зависимости $R(T)$ и температуру сверхпроводящего перехода T_c . Существенное влияние закалки

наблюдается в интервале $0.41 \leq x \leq 0.56$, где $|T_{c\text{ закл}}| > |T_{c\text{ отож}}|$. При $x < 0.41$ сопротивление образцов растет во всем интервале температур от 300 до 4.2 К. На рис. 2 ход зависимости сопротивления от температуры представлен в координатах $\ln R - 1/T$. Видно, что при достаточно высоких температурах на графике имеется прямолинейный участок. В этом интервале температур ход сопротивления можно представить зависимостью $R = R_0 \exp(\epsilon/kT)$ и определить энергию активации ϵ . При более низких температурах ход сопротивления уже не следует определенной энергии активации.

На рис. 3 представлена зависимость температуры T_c и энергии активации ϵ от содержания кислорода x для отожженных и закаленных образцов. Вблизи $x=0.5$ обнаруживается скачок значений T_c и ϵ для отожженных образцов. Для закаленных образцов зависимости $T_c(x)$ и $\epsilon(x)$ имеют плавный характер. Логичным является заключение о том, что такое различие связано с упорядочением кислородной подсистемы в процессе отжига. Свидетельства такого упорядочения имеются; например, в работе [3] методами электронной дифракции установлено, что в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ происходит упорядочение кислородных вакансий, приводящее к удвоению периодичности по оси a элементарной ячейки.

Перед тем как перейти к обсуждению наблюдаемого скачка при $x \approx 0.5$, кратко рассмотрим еще один интересный экспериментальный факт — наблюдение зависимости $\ln R \sim T^{-1/4}$, которая с хорошей точностью выполняется для отожженных и закаленных образцов с $x=0.21$ в диапазоне температур от 4.2 до 300 К (рис. 4). При увеличении содержания кислорода температурный интервал, где выполняется эта зависимость, уменьшается. Известно, что такая зависимость соответствует закону Мотта $R \sim \exp(Q/kT)^{1/4}$ [4], который выполняется при очень низких температурах и свидетельствует о наличии перескоков носителей с переменной длиной прыжка. Рядом исследований (см., например, [5]) показано, что в системе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ при $x=0.35$ происходит андерсоновская локализация, когда уровень Ферми перемещается из области распространенных в область локализованных состояний. При этом реализуются условия для выполнения зависимости $T^{-1/4}$. Однако причины выполнения этой закономерности в очень

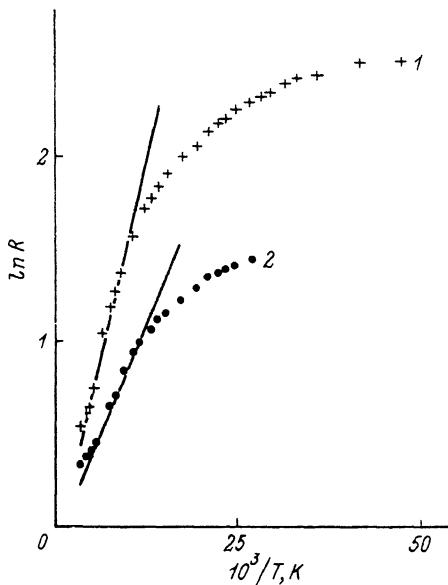


Рис. 2. Зависимость $\ln R$ от обратной температуры отожженного (1) и закаленного (2) образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.41}$.

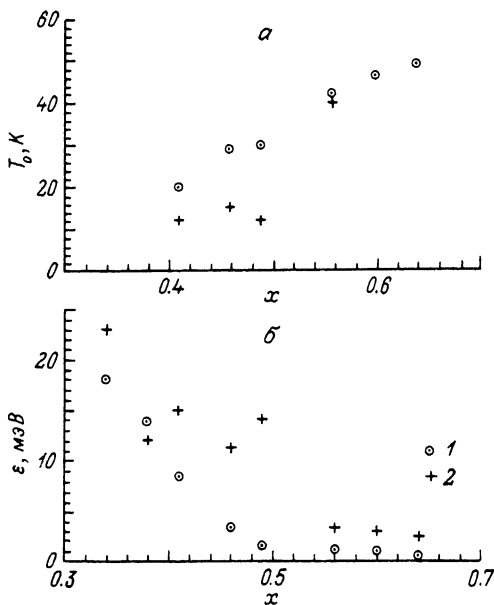


Рис. 3. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода T_c (а) и энергии активации ϵ (б) от содержания кислорода x .

1 — закаленный образец, 2 — отожженный.

широком температурном интервале, что наблюдалось и ранее [6], остаются непонятными.

2. Обсуждение

Теперь мы попытаемся объяснить скачок T_c и ϵ , наблюдаемое для систем с большой вероятностью беспорядка по кислороду в кристаллической решетке (закаленные образцы), используя идеи теории протекания.

Различие температур сверхпроводящего перехода для закаленных и отожженных образцов вблизи $x = 0.5$ может быть связано с пространственной неоднородностью свойств материала в закаленных образцах, где кислородные вакансии расположены неупорядоченно. Действительно, на масштабе характерных длин когерентности ВТСП (порядка размера элементарной ячейки) существуют флуктуации концентрации кислорода. В результате в некотором диапазоне температур в образце могут сосуществовать случайно расположенные сверхпроводящие и нормальные области. Макроскопическая проводимость подобных систем оценивается теорией протекания [7]. При этом экспериментально определяемая T_c — это такая температура, при которой доля объема, занимаемая сверхпроводящей фазой, равна порогу протекания. Для оценки T_c закаленного образца предположим, что зависимость $T_c(x)$, измеренная на отожженных образцах, не искажена флуктуациями и отражает микроскопические свойства материала. Чтобы найти среднюю флуктуацию локальной критической температуры, следует усреднить концентрацию кислорода по некоторому характерному объему $V \sim \xi^3$ (ξ — длина когерентности). В таком объеме имеется $s = V/\Omega$ (Ω — объем элементарной ячейки) мест для атомов кислорода, каждое из которых может быть заполнено с вероятностью x . Тогда вероятность того, что в объем V попало n атомов кислорода, дается биномиальным распределением $P(n) = C_s^n x^n (1-x)^{s-n}$ со средним

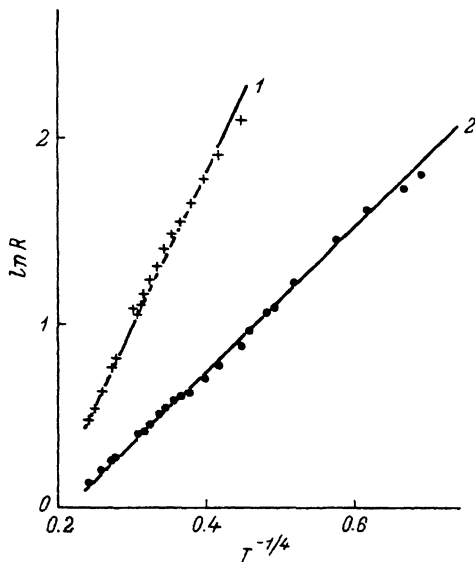


Рис. 4. Зависимость $\ln R$ от $T^{-1/4}$ для отожженного (1) и закаленного (2) образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.21}$.

$\bar{n} = sx$ и дисперсией $\sigma_n^2 = sx(1-x)$. Переходя к числу атомов кислорода на одну ячейку $x' = n/s$, получаем $\bar{x}' = x$, $\sigma_{x'} = \sqrt{x(1-x)}/s$. Вблизи $x = 0.5$ можно перейти от биномиального к распределению Гаусса

$$f(x, x') = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_x^2}} \exp \left[-\left(\frac{x' - x}{\sigma_x} \right)^2 \right]. \quad (1)$$

Эффект близости, проявляющийся также на масштабе ξ , приводит к сглаживанию локальной критической температуры $T_c^{\text{лок}}$ как функции координат. Для оценки будем считать $T_c^{\text{лок}}$ гауссовой случайной функцией со средним

$$\bar{T}_c(x) = \langle T_{co}(x') \rangle \quad (2)$$

и дисперсией

$$\sigma_{T_c}^2(x) = \langle [T_{co}(x') - \bar{T}_c(x)]^2 \rangle, \quad (3)$$

где $T_{co}(x')$ — критическая температура однородного материала с составом x' , а угловые скобки означают усреднение по x' с функцией распределения [1].

В трехмерном пространстве протекание наступает тогда, когда доля объема, занимаемая проводящей фазой, достигает 0.15—0.17. Отсюда при гауссовом распределении локальной критической температуры можно выразить экспериментально измеряемую критическую температуру макроскопического образца как

$$T_c^{\text{exp}}(x) \approx \bar{T}_c(x) + \sigma_{T_c}(x). \quad (4)$$

Из (4) следует, что при наличии в зависимости $T_c(x)$ для однородного материала особенности в виде скачка (подобного наблюдаемому для отожженных образцов; рис. 3) флуктуации концентрации кислорода приводят к уширению этой особенности и сдвигу в область меньших значений x , причем уширение и

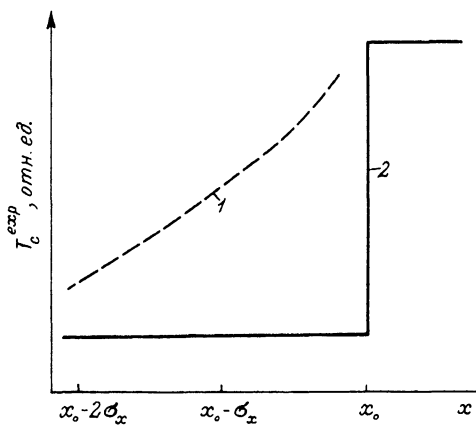


Рис. 5. Зависимость экспериментально измеряемой T_c^{exp} от состава x для случайно-неоднородных образцов (1) и для случая, когда T_c^{exp} для однородных образцов (2) испытывает скачок при $x = x_0$. σ_x — среднеквадратичная флуктуация состава.

сдвиг одного порядка и определяются величиной $\sigma_x = \sqrt{x(1-x)/s}$ (рис. 5). Такая картина качественно согласуется с данными эксперимента для закаленных образцов с $x = 0.41 \div 0.56$. Наилучшее количественное согласие достигается при $s \approx 25$. Отсюда получаем характерный пространственный масштаб флуктуации $\nu^{1/3} \approx 3 \text{ \AA} \approx 20 \text{ \AA}$, что в соответствии с нашим предположением совпадает по порядку величины с типичными длинами когерентности высокотемпературных сверхпроводников.

Авторы благодарны Б. П. Захарчене, Ю. М. Гальперину и В. Г. Флейшеру за обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] Baikov Yu. M. et al. // Proc. of the Third German-Soviet Bilateral Seminar on High-Temperature Superconductivity. Karlsruhe, October 8—12, 1990. P. 641—647.
- [2] Грабой И. Э., Кауль А. Р., Метлин Ю. Г. Химия твердого тела. М., 1989. Т. 6. С. 21, 34.
- [3] Rao C. N. R., Nagarajan R., Gangule A. K., Sabbanna C. N., Bhat S. V. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. N 10. P. 6765—6768.
- [4] Мотт Н. Ф. Переходы металл—изолятор. М.: Наука, 1979. С. 62.
- [5] Мошалков В. В. и др. // ФНТ. 1988. Т. 14. № 9. С. 988—992.
- [6] Самохвалов А. А. и др. // ФММ. 1989. Т. 67. В. 4. С. 741—746.
- [7] Эфрос А. Л. Физика и геометрия беспорядка М.: Наука, 1982. 176 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
7 августа 1991 г.