

05.2;05.4;12

Воздействие импульсных магнитных полей на ВТСП керамику $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

© М.Н. Левин, В.В. Постников, М.А. Дронов

Воронежский государственный университет
E-mail: levin@lev.vsu.ru

Поступило в Редакцию 8 января 2002 г.

Обнаружен эффект изменения знака температурного коэффициента сопротивления керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ в области перехода в сверхпроводящее состояние в результате воздействия импульсного магнитного поля. Эффект предположительно обусловлен переходом оксидного сверхпроводника из нормального металлического состояния в псевдощелевой режим за счет потери части атомов кислорода в цепочках $\text{Cu}-\text{O}$.

Ранее была установлена уникальная способность относительно слабых ($< 1 \text{ Т}$) импульсных магнитных полей (ИМП) оказывать существенное воздействие на реальную структуру и свойства широкого класса немагнитных материалов, включая кристаллы кремния [1], полупроводниковые соединения $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ [2], сегнетоэлектрики с водородными связями [3] и кристаллизующиеся полимеры [4].

Особенность обнаруженных эффектов заключается в том, что энергетическое воздействие ИМП, вызывающих эти эффекты, пренебрежимо мало по сравнению с тепловой энергией кристалла, а именно, $\mu_B B \leq 10^{-3} \text{ кТ}$, где μ_B — магнетон Бора, B — индукция магнитного поля, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Предполагается, что воздействие ИМП имеет спиновую природу и инициирует распад дефектных комплексов в реальных кристаллах снятием запретов на интеркомбинационный переход, приводящие к возбуждению химических связей в этих комплексах, а разрыв возбужденных ИМП связей с последующим распадом дефектных комплексов и перестройкой реальной структуры кристалла происходит за счет тепловой энергии кристаллической решетки.

В связи с тем что построение феноменологической картины ИМП-индуцированных эффектов в реальных кристаллах далеко от завершения, а механизмы воздействия ИМП во многом не установлены, пред-

ставляется целесообразным продолжение последовательного поиска и исследования объектов, изменяющих свои свойства в результате такого воздействия.

В предлагаемой работе исследовалось влияние обработки ИМП высокотемпературного сверхпроводника (ВТСП) на основе соединения $Y-Ba-Cu-O$ на температурную зависимость его электрического сопротивления в области фазового перехода в сверхпроводящее состояние.

Объектом исследования явились образцы ВТСП керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, где $0 < x < 1$, полученные способом двухстадийного спекания на воздухе однородной смеси тонко размолотых порошков Y_2O_3 , $BaCO_3$ и CuO (5 h при 1200 K и 5 h при 1250 K с последующим медленным охлаждением). Для исследования были отобраны образцы, имеющие резкий „полный“ переход в сверхпроводящее состояние при $T_c = 90 \pm 0.5$ K. Образцы имели форму прямоугольных параллелепипедов со сторонами $1.5 \times 5 \times 20$ mm. На каждой из граней 1.5×5 mm формировались вжиганием два индиевых контакта, к которым припаивались провода для включения образца в измерительную цепь. Электрическое сопротивление образцов измерялось стандартным четырехзондовым методом в криостате, охлаждаемом жидким азотом. Температура в интервале 77–300 K контролировалась германиевым термометром сопротивления с точностью не хуже 0.05 K. Скорость изменения температуры поддерживалась автоматически, могла варьироваться и составляла 0.5 K/min вблизи температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c .

Обработка образцов ИМП осуществлялась сериями $N = 3000$ однополярных симметричных импульсов, близких к треугольной форме, с длительностью $\tau = 4 \times 10^{-5}$ s и частотой следования $f = 50$ Hz. Амплитуда импульсов варьировалась и составляла $B_0 = 0.3; 0.35$ и 0.5 T. Импульсы магнитного поля формировались разрядами батареи конденсаторов через низкоиндуктивный соленоид.

Образцы для обработки ИМП помещались в медную капсулу, температура которой задавалась в интервале 400–420 K и поддерживалась постоянной во время воздействия ИМП. После воздействия капсула с образцом охлаждалась до комнатной температуры, а образец помещался в криостат и включался в измерительную схему. Измерения температурной зависимости сопротивления образцов $\rho(T)$ проводились через различные интервалы времени после воздействия ИМП. В интервалах

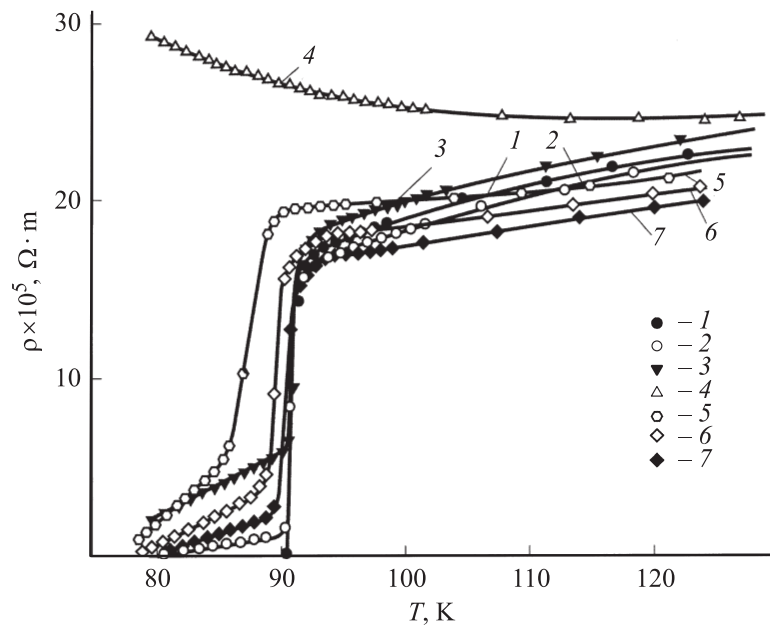


Рис. 1. Температурные зависимости электрического сопротивления соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$: 1 — исходная; 2, 3 и 4 — через 1 h после минутного воздействия ИМП с $B_0 = 0.3 \text{ T}$ при 400 K, $B_0 = 0.32 \text{ T}$ при 410 K и $B_0 = 0.5 \text{ T}$ при 420 K соответственно; 5, 6 и 7 — через 24, 48 и 120 h после воздействия ИМП с $B_0 = 0.5 \text{ T}$ при 420 K соответственно.

между измерениями образцы хранились при комнатной температуре на воздухе.

Результаты воздействия ИМП на ВТСП керамику $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ представлены температурными зависимостями сопротивления $\rho(T)$ на рис. 1.

До определенных значений амплитуды индукции ИМП B_0 и температуры обработки образцов заметных изменений исходной зависимости $\rho(T)$ до перехода в сверхпроводящее состояние не наблюдалось (кривые 1–3). В то же время эти обработки ИМП приводили к появлению остаточного сопротивления образцов при температурах ниже температуры перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 90 \text{ K}$, причем

величина остаточного сопротивления и температурный интервал его сохранения возрастали с амплитудой ИМП и температурой обработки образцов.

Основной результат заключается в том, что при достижении определенного порогового значения амплитуды ИМП ($B_0 = 0.5$ Т при $T = 420$ К в наших экспериментах) характер температурной зависимости электрического сопротивления образцов ВТСП керамики меняется радикальным образом. Исходная зависимость $\rho(T)$ с резким скачком сопротивления при T_c и близким к линейному температурным ростом сопротивления при $T > T_c$ (кривая 1) в результате воздействия ИМП превращается в плавную нелинейную зависимость с монотонным уменьшением сопротивления с ростом температуры (кривая 4). Отметим, что термическая обработка образцов при $T = 420$ К в течение 10 min без воздействия ИМП не приводила к каким-либо изменениям температурной зависимости их сопротивления.

Существенно то, что ИМП-обработка меняет знак температурного коэффициента сопротивления образца, что свидетельствует об изменении механизма проводимости оксидной ВТСП керамики в результате такого воздействия.

Обнаруженный эффект ИМП-индуцированного изменения характера температурной зависимости сопротивления ВТСП керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ сопровождается долговременной (сотни часов при $T = 300$ К) релаксацией образца к исходному состоянию. Кривые 5–7 на рис. 1 демонстрируют этапы этой релаксации.

Совокупность представленных выше экспериментальных результатов может быть интерпретирована следующим образом.

Считается установленным, что фазовое состояние соединения $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ при заданной температуре T определяется долей и характером распределения кислородных вакансий x в линейных цепочках Cu–O, являющихся резервуаром носителей для сверхпроводящих плоскостей CuO_2 [5,6]. При изменении параметра x от 1 до 0 свойства материала могут изменяться от диэлектрических до сверхпроводящих.

На качественной фазовой диаграмме, представленной на рис. 2, показаны основные фазовые состояния, в которых может находиться соединение $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в зависимости от содержания кислородных вакансий x и температуры T , а именно диэлектрическое антиферромагнитное (AF), сверхпроводящее (SC) и металлическое. Существование этих фаз в сверхпроводящих купратах хорошо известно [5,6]. Кроме

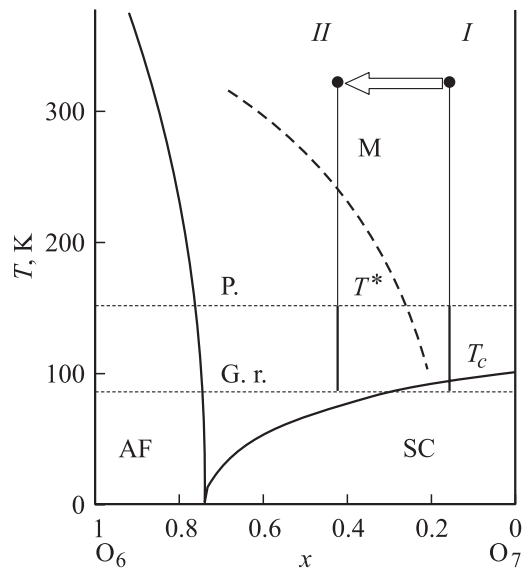


Рис. 2. Качественный вид фазовой диаграммы соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$: AF, SC, M — антиферромагнитная, сверхпроводящая и металлическая фазы соответственно; T^* и T_c — температуры переходов из металлического в псевдощелевое и сверхпроводящее состояния соответственно.

того, на фазовой диаграмме условно отмечена область так называемого „псевдощелевого режима“ (P.G.r), идентифицированная сравнительно недавно (см., например, [7]).

Отличием псевдощелевого режима от нормального металлического состояния является пониженная электронная плотность состояний вблизи поверхности Ферми.

Одной из возможных причин уменьшения электронной плотности одночастичных состояний с температурой, характерного для псевдощелевого режима, считается образование спаренных электронов при температурах ниже температуры T^* перехода (crossover) из нормального металлического состояния. Для участия в токопереносе образующимся электронным парам требуется преодоление некоторой энергетической щели, что определяет сложный характер температурной зависимости

сопротивления в псевдощелевой области. С понижением температуры повышается количество спаренных электронов при одновременном уменьшении как концентрации электронов проводимости, так и доли электронных пар, дающих вклад в проводимость. Присущий псевдощелевой области отрицательный знак температурного коэффициента сопротивления свидетельствует о том, что падение проводимости при понижении температуры за счет снижения числа носителей не компенсируется ее повышением за счет уменьшения рассеяния носителей на фононах.

Если предположить, что воздействие ИМП приводит к уменьшению содержания кислорода в линейных цепочках $\text{Cu}-\text{O}$ или, другими словами, повышению содержания кислородных вакансий x , то точка, характеризующая состояние образца на фазовой диаграмме $x-T$, сместится влево. Из рис. 2 легко понять, что такое смещение может перевести образец из металлического состояния с положительным температурным коэффициентом сопротивления в псевдощелевое, характеризующееся отрицательным температурным коэффициентом сопротивления. При этом температура перехода в сверхпроводящее состояние понижается и может быть не достигнута в исследуемом интервале температур.

Правая жирная вертикальная черта (*I*) на фазовой диаграмме рис. 2 соответствует температурной зависимости сопротивления при переходе исходного образца из металлического состояния в сверхпроводящее (кривая *I* на рис. 1), а левая (*II*) — температурной зависимости сопротивления образца, перешедшего в псевдощелевой режим в результате воздействия ИМП (кривая *4* на рис. 1).

Предпосылкой для сделанного выше предположения об уходе части атомов слабосвязанного кислорода из линейных цепочек $\text{Cu}-\text{O}$ в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ в результате воздействия ИМП явилось то, что ранее наблюдался ИМП-индуцированный выход атомов кислорода из междоузельного положения $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ в кристаллах кремния с предельно высоким содержанием растворенного кислорода, полученных по технологии Чохральского ($\text{Cz}-\text{Si}$) [1].

В качестве возможного стартового механизма возникновения ИМП-индуцированных эффектов в кристаллах $\text{Cz}-\text{Si}$ было рассмотрено возбуждение $\text{Si}-\text{O}$ связи междоузельного кислорода за счет заселения колебательных уровней ее метастабильного терма [1]. Отличительным признаком этого механизма является наличие порога по амплитуде ИМП и достаточно высокая температура для заселения верхних

колебательных уровней метастабильного терма. Наличие указанных признаков у ИМП-индуцированного эффекта, обнаруженного в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, свидетельствует о возможности использования для объяснения его возникновения предложенной в [1] модели (по крайней мере, на данном этапе исследования и понимания ИМП-индуцированных эффектов).

Кислород, выходящий из цепочек $\text{Cu}-\text{O}$ в результате воздействия ИМП, может задерживаться на границах зерен керамики или уходить из образца в атмосферу. Известно, что слабосвязанный кислород из цепочек $\text{Cu}-\text{O}$ способен покидать кристалл $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и при обычном термическом воздействии, однако этот процесс происходит при значительно более высоких температурах $T > 800 \text{ K}$ [5].

Релаксация образца после воздействия ИМП, по-видимому, обусловлена уменьшением дефицита кислорода в цепочках $\text{Cu}-\text{O}$ за счет его возвращения с границ зерен керамики и/или поступления из атмосферы. Долговременный характер релаксации определяется процессом диффузии кислорода, достаточно медленным при комнатной температуре. Отсутствие полного восстановления исходной температурной зависимости сопротивления образцов может быть связано с отличием распределения кислородных вакансий в цепочках $\text{Cu}-\text{O}$ до и после воздействия ИМП.

В заключение отметим, что обнаруженный эффект открывает дополнительные возможности для управления реальной структурой и свойствами оксидных высокотемпературных сверхпроводников.

Список литературы

- [1] Левин М.Н., Зон Б.А. // ЖЭТФ. 1997. Т. 111. № 4. С. 1373–1397.
- [2] Левин М.Н., Семенова Г.В., Сушкова Т.П., Долгополова Э.А., Постников В.В. // ПЖТФ. 2002. Т. 28. № 19. С. 50–55.
- [3] Левин М.Н., Постников В.В., Палагин М.Ю., Косцов А.М. // ФТТ. 2003. Т. 45. № 3. С. 513–517.
- [4] Левин М.Н., Матвеев Н.Н. // ЖФХ. 2001. Т. 75. № 10. С. 1886–1890.
- [5] Плакида Н.М. Высокотемпературные сверхпроводники. М.: Международная программа образования, 1996. 288 с.
- [6] Dagotto E. // Rev. Mod. Phys. 1994. V. 66. N 3. P. 763–840.
- [7] Timusk T., Statt B. // Rep. Prog. Phys. 1999. V. 62. P. 61–69.