

Анизотропия нормального электросопротивления и подавление сверхпроводимости на двойниковых границах в монокристаллах $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с различным содержанием кислорода

Р.В. Вовк, М.А. Оболенский, А.А. Завгородний, А.В. Бондаренко,
М.Г. Ревякина

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина
E-mail: Ruslan.V.Vovk@univer.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 19 октября 2006 г., после переработки 13 ноября 2006 г.

Исследованы температурные зависимости продольной и поперечной проводимости монокристаллов $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с различным содержанием кислорода. Показано, что двойниковые границы являются эффективными центрами рассеяния нормальных носителей и подавления сверхпроводящего состояния. Обнаружено, что анизотропия нормального электросопротивления $\rho_c/\rho_{ab}(T)$ хорошо описывается в рамках универсального «закона 1/2» для термоактивационной прыжковой проводимости.

Досліджено температурні залежності подовжньої та поперечної провідності монокристалів $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ з різним вмістом кисню. Показано, що двійникові межі є ефективними центрами розсіювання нормальних носіїв і пригнічення надпровідного стану. Виявлено, що анізотропія нормального електроопору $\rho_c/\rho_{ab}(T)$ добре описується в рамках універсального «закона 1/2» для термоактиваційної стрибкової провідності.

PACS: 74.72.-h Купратные сверхпроводники (ВТСП и матричные изоляторы).

Ключевые слова: монокристаллы $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, анизотропия проводимости, двойниковые границы, прыжковая проводимость.

Введение

Как известно, общей особенностью высокотемпературных сверхпроводящих соединений (ВТСП) является ярко выраженная слоистая структура, наличие которой приводит к существенной анизотропии целого ряда физических свойств, в частности электропроводности [1–3]. Так, например, для соединения вида $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ существует принципиальное отличие в поведении температурных зависимостей электросопротивления, измеренных в направлении базисной ab -плоскости $\rho_{ab}(T)$ и вдоль c -оси $\rho_c(T)$. В то время как даже малое отклонение от стехиометрии по кислороду приводит к переходу от квазиметаллического к полупроводниковому поведению кривых $\rho_c(T)$, на зависимостях $\rho_{ab}(T)$ даже при значительном дефиците кислорода $\delta > 0,5$ в области относительно высоких температур сохраняется достаточно широкий линей-

ный участок, свидетельствующий о стабильности интенсивности рассеяния нормальных носителей [4]. Несмотря на значительное число работ, посвященных изучению продольного и поперечного транспорта в системе 1–2–3, многие аспекты этого вопроса остаются до сих пор окончательно невыясненными. Так, например, в теоретической работе [5] был предложен механизм резонансного тунелирования носителей заряда между проводящими CuO_2 -плоскостями через локализованные состояния в CuO -цепочках. Согласно [5], температурная зависимость анизотропии электросопротивления $\rho_c/\rho_{ab}(T)$ должна описываться соотношением

$$\rho_c / \rho_{ab} \sim T \text{ch}^2(T_0 / T), \quad (1)$$

где T_0 — некоторая энергия активации процесса. Экспериментальная проверка этой модели была прове-

дена в [3] на монокристаллических образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. При этом, однако, было показано, что, хотя теория [5] качественно согласуется с экспериментом, наилучшее описание экспериментальных данных получается для экспоненциальной зависимости вида

$$\rho_c / \rho_{ab} \sim \exp(\Delta / T). \quad (2)$$

Подобное выражение было обосновано ранее в теоретической модели [6], предполагающей поляронный механизм осуществления поперечного транспорта в ВТСП.

Характерная особенность соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ — относительная простота полной или частичной замены Y его изоэлектронными аналогами, что дает возможность варьирования проводящих характеристик для проверки адекватности тех или иных теоретических моделей. В этом аспекте особый интерес представляет замена иттрия на гольмий, имеющий достаточно большой (более $10 \mu_B$) магнитный момент, что обеспечивает парамагнетизм соединения в нормальном состоянии. Тем не менее, как известно из литературы [7], при замене Y на парамагнитные ионы Ho и Dy сверхпроводящие свойства системы 1–2–3 в случае оптимально допированных кислородом образцов существенным образом не изменяются, что, видимо, связано с локализацией этих ионов вдали от сверхпроводящих плоскостей, что, в свою очередь, препятствует образованию дальнего магнитного порядка. Учитывая сказанное выше, в настоящей работе проведено исследование продольной и поперечной проводимости монокристаллических образцов системы 1–2–3 с различным содержанием кислорода при замене иттрия на гольмий.

Следует также отметить, что дополнительный источник анизотропии в монокристаллах YBCO — наличие границ двойникования (ДГ) [2], влияние которых на транспортные свойства в нормальном состоянии недостаточно изучено, что связано с экспериментальными трудностями, возникающими при определении вклада этих дефектов. В связи с этим в настоящей работе были изготовлены образцы с системой контролируемых дефектов и различной геометрией протекания транспортного тока: $\mathbf{I} \parallel \text{ДГ}$, когда влияние двойников на процессы рассеяния носителей минимизировано, а также когда угол между \mathbf{I} и ДГ составлял 45° .

Экспериментальные методики

Монокристаллы $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ выращивали раствор-расплавным методом в золотом тигле по технологии, аналогичной технологии синтеза монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [1,2]. Для проведения резистивных

измерений из одной ростовой партии были отобраны монокристаллы размерами: K1 — $2 \times 1,8 \times 0,5$ мм и K2 — $1,9 \times 1,9 \times 0,5$ мм (наименьший размер соответствовал направлению вдоль оси \mathbf{c}), из которых были изготовлены экспериментальные образцы, которые отличались ориентацией плоскости двойникования относительно направления транспортного тока в ab -плоскости ($\mathbf{I} \parallel \text{ДГ}$ для K1 и 45° для кристалла K2). Электроконтакты наносили путем приклеивания золотых проводников диаметром 0,05 мм с помощью серебряной пасты, что позволяло получать низкое переходное контактное электросопротивление менее 1 Ом. Электросопротивление в ab -плоскости и вдоль оси \mathbf{c} измерялось на постоянном токе до 10 мА при двух противоположных направлениях тока по методике, подробно описанной в [1]. Для получения образцов с оптимальным содержанием кислорода и высокой T_c проводили их отжиг в потоке кислорода в течение трех суток при температуре 420°C . Для уменьшения содержания кислорода образцы отжигали в атмосфере воздуха в течение суток при температуре 500°C . Температуру образца измеряли медь-константановой термопарой. Измерения проводили при охлаждении и нагревании. При этом все измерения осуществляли спустя трое суток после завершения отжига, что обеспечивало равновесное распределение кислорода по объему образца при комнатной температуре [8].

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* и *b* показаны зависимости $\rho_c(T)$, измеренные соответственно до и после отжига образца (резистивные переходы в сверхпроводящее состояние показаны на соответствующих вставках). Понижение содержания кислорода приводит к увеличению удельного электросопротивления приблизительно от 9 до 146 мОм·см и понижению T_c от 91 до 69,5 К. При этом высота максимума, предшествующего сверхпроводящему переходу на зависимости $\rho_c(T)/\rho_c(300)$, возрастает в 4–5 раз. На рис. 1, *в* и *г* показаны температурные зависимости электросопротивления тех же образцов, измеренные в ab -плоскости $\rho_{ab}(T)$ соответственно до и после понижения содержания кислорода. Видно, что существует принципиальное отличие в поведении этих зависимостей от измеренных перпендикулярно базисной плоскости. В то время как отклонение от стехиометрии по кислороду приводит к ярко выраженному полупроводниковому поведению кривых $\rho_c(T)$ (рис. 1, *б*), в базисной плоскости на зависимостях $\rho_{ab}(T)$ в области относительно высоких температур сохраняется достаточно широкий (≈ 30 К) линейный участок, что, согласно теории NAFL [4], служит достоверным признаком нормального состояния системы. При понижении температуры ниже некоторого ха-

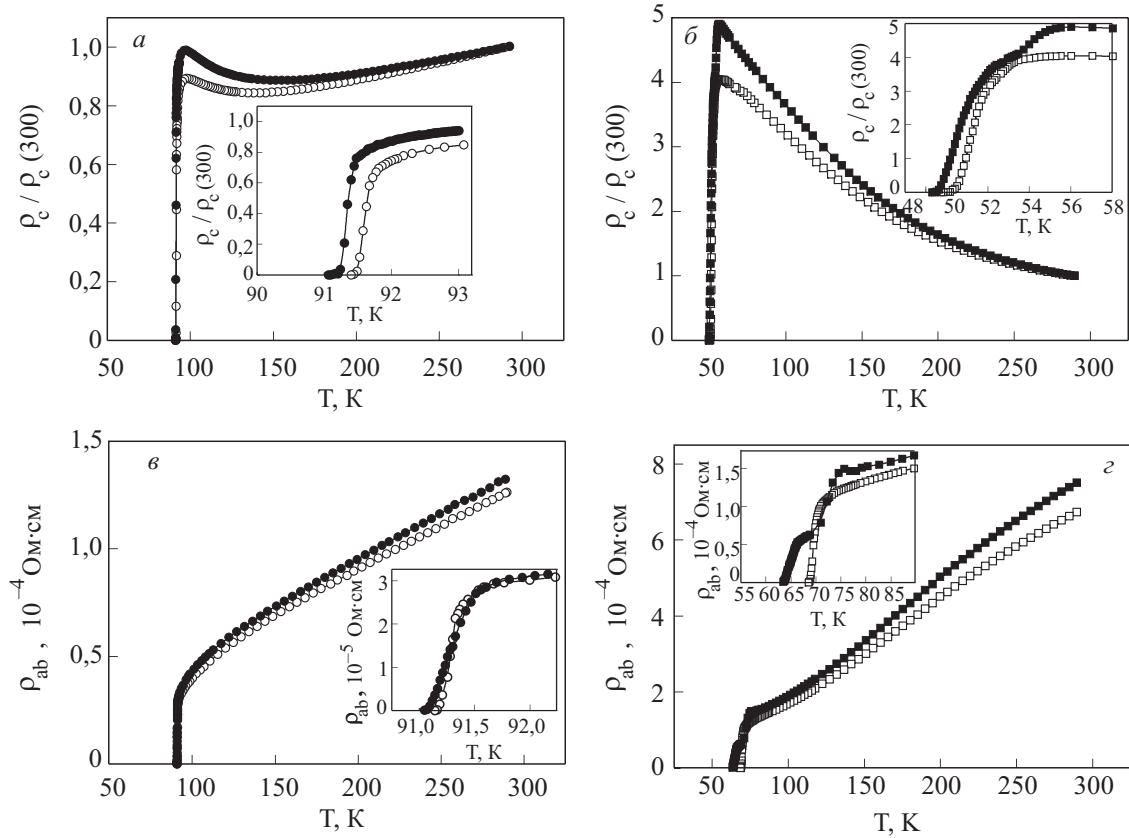


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления вдоль *c*-оси $\rho_c(T)$ (а, б) и в *ab*-плоскости $\rho_{ab}(T)$ (в, з) монокристаллов К1 (полые символы) и К2 (темные символы), измеренные до (○, ●) и после (□, ■) понижения содержания кислорода. На соответствующих вставках показаны резистивные переходы в сверхпроводящее состояние.

рактерного значения T^* происходит отклонение $\rho_{ab}(T)$ от линейной зависимости, что свидетельствует о появлении некоторой избыточной проводимости, обусловленной переходом к псевдощелевому режиму [2].

Как видно на рис. 1,2, в *ab*-плоскости при уменьшении содержания кислорода критическая температура понижается от 91 до 51 К, абсолютное значение электросопротивления увеличивается приблизительно от 125 до 685 мкОм·см, а область линейной зависимости $\rho_{ab}(T)$ сужается примерно на 75 К. При этом узкая исходная ширина резистивного перехода в сверхпроводящее состояние ($\Delta T_c \leq 0,5$ К) возрастает более чем на порядок, а в случае образца К2 СП переход приобретает ступенчатую форму, что, очевидно, может служить свидетельством появления в образце как минимум двух фаз, имеющих различные критические температуры перехода в сверхпроводящее состояние [2,8]. Поскольку для кристалла К1 подобная широкая нижняя ступенька не наблюдалась (светлые символы), логично объяснить ее существование в первом случае подавлением сверхпроводимости на двойниковых

границах. В пользу последнего предположения свидетельствует и значительно менее отчетливо выраженная ступенчатая форма СП перехода, полученная при измерениях $\rho_c(T)$ на этом же кристалле К2 вдоль направления оси *c* (вставка к рис. 1,б). Действительно, ярко выраженный характер ступеньки при измерении $\rho_{ab}(T)$ и ее сглаживание на зависимостях $\rho_c(T)$ предполагает существование перколяционных путей протекания транспортного тока по высокотемпературной фазе во втором случае, когда $\mathbf{I} \parallel \text{ДГ} \parallel \mathbf{c}$, и их отсутствие в первом случае, когда угол между \mathbf{I} и ДГ составляет 45° .

Вторая важная особенность температурных зависимостей электросопротивления образцов с пониженной T_c заключалась в значительной (около 20 К) разнице величин критических температур, измеренных вдоль и поперек базисной плоскости. Подобный эффект наблюдался ранее на монокристаллических образцах $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ [9] и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [10] с большим отклонением от стехиометрии по кислороду при резистивных измерениях и измерениях магнит-

ной восприимчивости. Авторы [10] объясняли такой эффект возможной реализацией в образце перехода Фриделя [11], который заключается в подавлении поперечной сверхпроводимости в некотором диапазоне температур ниже критической $T_F < T < T_c$ (T_F — температура Фриделя) посредством специфического механизма разрастания кольцевых джозефсоновских вихрей в слоистом сверхпроводнике. Как показано в теоретической работе [12], реализация подобного механизма в реальном кристалле возможна в случае некоторого нарушения периодичности распределения проводящих слоев. Согласно [10], подобная ситуация может возникнуть при наличии в образце слоев с различной T_c , соответственно разделяющих друг друга. В пользу такого сценария свидетельствуют и результаты работы [8], в которой показано, что понижение содержания кислорода в монокристаллах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ приводит к распаду проводящей подсистемы на несколько фаз с различными T_c . При этом наличие таких фаз зачастую не проявляется на резистивных переходах в сверхпроводящее состояние, измеренных в ab -плоскости, вследствие перколяционного протекания транспортного тока по фазе с максимальной T_c (как, возможно, в случае $I||DГ$ — светлые символы на рис. 1, ε).

Температурные зависимости $\rho_c/\rho_{ab}(T)$ показаны на рис. 2 в координатах $\ln(\rho_c/\rho_{ab}) - 1/T$ и $\ln[(\rho_c/\rho_{ab})/T] - 1/T^{1/2}$, что соответствует их описанию посредством соотношения (2) в первом случае и аналитического выражения вида

$$\rho_c / \rho_{ab} = BT \exp(T_0 / T)^{1/2} \quad (3)$$

во втором. Здесь B, T_0 — константы. Как известно, соотношение (3) характерно для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка — «закон 1/2» [13,14].

Видно, что понижение содержания кислорода приводит к значительному росту абсолютной величины анизотропии ρ_c/ρ_{ab} . При этом из рис. 2 следует, что, хотя уравнение (2) и позволяет качественно описать экспериментальную зависимость в области относительно высоких температур, но делает это заметно хуже, чем соотношение (3) для прыжковой проводимости. Из теории известно, что «закон 1/2» обычно трактуется как проявление кулоновской щели в энергетическом спектре носителей, более характерном для полупроводниковых соединений [13]. С другой стороны, как было показано в работе [14], соотношение (3) носит гораздо более универсальный характер и может выполняться для широкого класса проводящих соединений при достаточно большой степени структурного разупорядочения. В частности, подобная ситуация реализуется для случая гранулированных металлов (нанокмпозитов) — совокупности малых металличе-

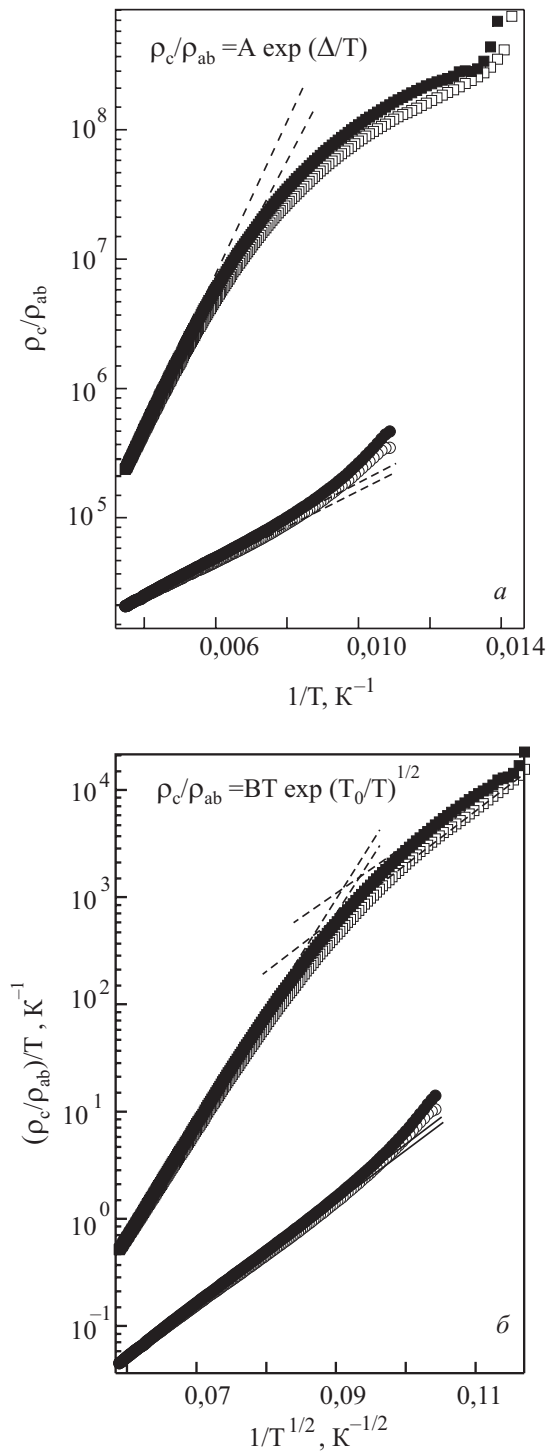


Рис. 2. Температурные зависимости анизотропии электросопротивления $\rho_c/\rho_{ab}(T)$ в координатах $\ln(\rho_c/\rho_{ab}) - 1/T$ и $\ln[(\rho_c/\rho_{ab})/T] - 1/T^{1/2}$. Обозначения кривых соответствуют обозначениям на рис. 1.

ских гранул в диэлектрической матрице [14]. В то же время известно, что допирование ВТСП купратов путем иновалентного замещения либо изменение содержания кислорода приводит к распаду системы на

электронейтральные области двух типов — металлические, с высокой концентрацией носителей, и диэлектрические [15]. При этом вид доменов может «навязываться» и упорядочивающимися допантами. Очевидно, что при достаточно малом размере включений с металлической проводимостью система может приобретать признаки, характерные для гранулированных металлов. В нашем случае, видимо, определенное влияние на структурный порядок в системе оказывает замена иттрия на гольмий, имеющий гораздо больший ионный радиус, что, в свою очередь, приводит к изменению взаимодействия ионов кислорода в плоскостях CuO_x . Действительно, как известно из литературы [16,17], при замене иттрия на другие редкоземельные элементы с большим ионным радиусом происходят значительные качественные изменения в зависимостях $T_c(\delta)$. При этом характерная для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ зависимость $T_c(\delta)$ с двумя плато при 60 и 90 К вырождается в гораздо более резкую монотонную зависимость, а орто-II структура не реализуется вообще [16,17]. Таким образом, можно предположить, что в случае отклонения от стехиометрии по кислороду соединение $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ должно характеризоваться гораздо более разупорядоченной кислородной сверхструктурой по сравнению с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Как видно на рис. 2, по мере увеличения дефицита кислорода угол наклона зависимостей возрастает, что свидетельствует о возрастании энергии активации от 136–148 К до 525–564 К. Следует также отметить, что для кривых с пониженной $T_c \approx 70$ К при температурах вблизи 125 К наблюдается изменение угла наклона более чем в два раза, что, в свою очередь, свидетельствует об уменьшении энергии активации и отражает наличие фазовых переходов, наблюдавшихся ранее в работе [1] для монокристаллов YBCO . Согласно [1], переходы такого типа оказывают влияние на кинетику переноса заряда.

Заключение

Анализ полученных экспериментальных данных дает основания предположить, что при уменьшении содержания кислорода в монокристаллах $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ реализуется неравномерное распределение кислорода по объему кристалла, которое приводит к образованию фаз с различными критическими температурами, возникновению локализации носителей в направлении оси c и изменению межслойного взаимодействия. При этом температурная зависимость анизотропии электросопротивления $\rho_c/\rho_{ab}(T)$ для исследованных монокристаллов в отличие от $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ хорошо описывается посредством универсального «закона 1/2» для термоактивационной прыжковой проводимости. Необходимо отметить, что окончательный вывод о

характере распределения высоко- и низкотемпературной фаз в монокристаллах $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ требует дополнительных экспериментальных исследований. Представляется логичным проведение дополнительных измерений сверхпроводящих переходов в несдвойникованных и сдвойникованных монокристаллах со специфическим распределением плоскостей границ двойников: в одной из частей кристалла вектор транспортного тока должен быть ориентирован параллельно, а в другой — перпендикулярно плоскости границ двойникования. В последнем случае транспортный ток неизбежно пересекает плоскости границ двойников в одной из частей монокристалла (когда транспортный ток перпендикулярен плоскости границ двойников) и может протекать по объему сверхпроводника, минуя плоскости границ двойников в другой части монокристалла (когда транспортный ток протекает параллельно плоскости границ двойников). Измерения же на несдвойникованных кристаллах дадут информацию о существовании (или отсутствии) ступенчатой формы сверхпроводящего перехода в отсутствие плоских дефектов в образце.

1. М.А. Оболенский, А.В. Бондаренко, М.О. Зубарева *ФНТ* **16**, 1103 (1990).
2. М.А. Obolenskii, R.V. Vovk, A.V. Bondarenko, and N.N. Chebotarev, *Fiz. Nizk. Temp.* **32**, 746 (2006).
3. В.Н. Зверев, Д.В. Шовкун, *Письма в ЖЭТФ* **72**, 103 (2000).
4. B.P. Stojkovic and D. Pines, *Phys. Rev.* **B55**, 8567 (1997).
5. А.А. Абрикосов, *УФН* **168**, 683 (1998).
6. A.S. Alexandrov, V.V. Kabanov, and N.F. Mott, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4796 (1996).
7. *Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников*, Д.М. Гинзберг (ред.), Мир, Москва (1990).
8. М.А. Оболенский, А.В. Бондаренко, Р.В. Вовк, А.А. Продан, *ФНТ* **23**, 1178 (1997).
9. В.Л. Арбузов, О.М. Бакунин, А.Э. Давлетшин, С.М. Клоцман, М.Б. Космына, А.Б. Левин, В.П. Семиноженко, *Письма в ЖЭТФ* **48**, 399 (1988).
10. В.Н. Зверев, Д.В. Шовкун, И.Г. Науменко, *Письма в ЖЭТФ* **68**, 309 (1998).
11. J. Fridel, *J. Phys. (Paris)* **49**, 1561 (1988).
12. M. Dzierzava, M. Zamora, D. Baeriswyl, and X. Bagnaud, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3897 (1996).
13. Ping Sheng and J. Klafter, *Phys. Rev.* **B27**, 2583 (1983).
14. М.З. Мейлихов, *ЖЭТФ* **115**, 1484 (1999).
15. М.А. Иванов, В.М. Локтев, *ФНТ* **25**, 1325 (1999).
16. H. Lutgemeier, S. Schmenn, P. Meuffels, O. Storz, R. Schollhorn, Ch. Neidermayer, I. Henmaa, and Yu. Baikov, *Physica* **C267**, 191 (1996).
17. H. Shaked, B.W. Veal, J. Faber, R.L. Hitterman, U. Balachandran, G. Tomlins, H. Shi, L. Morss, and A.P. Paulikas, *Phys. Rev.* **B41**, 4173 (1990).

Anisotropy of normal electrical conductivity and superconductivity quenching on twin boundaries in $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals of different oxygen content

R.V. Vovk, M.A. Obolensky, A.A. Zavgorodniy, A.V. Bondarenko, and M.G. Revyakina

Temperature dependences of longitudinal and transversal conductivity of $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals of different oxygen content are measured. It is shown that the twin boundaries are effective

centers of normal carrier scalling and quenching of the superconducting state. It is found that the anisotropy of normal electrical resistivity $\rho_c/\rho_{ab}(T)$ is well described by the universal «law 1/2» for thermal activation hopping conduction.

PACS: **74.72.-h** Cuprate superconductors (high- T_c and insulating parent compounds).

Keywords: single crystals $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, anisotropy conductivity, twin boundaries, jump conductivity.