

## Электропроводность керамических ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с различным содержанием кислорода при низких температурах

В. А. Финкель

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»  
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина  
E-mail: finkel@kipt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 1 февраля 2002 г., после переработки 7 мая 2002 г.

Измерено электросопротивление керамических ВТСП  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с различным содержанием кислорода ( $6,28 \leq 7-\delta \leq 6,95$ ) в интервале температур  $\sim 20\text{--}273$  К. Показано, что при всех концентрациях кислорода температурная зависимость сопротивления может быть описана соотношением  $\rho = \alpha_0(1 + \beta T + e^{\gamma/T})$ . Установлено, что в рамках теории резонансного туннелирования возможно получение информации об анизотропии электросопротивления ВТСП на основе результатов экспериментов, проведенных на поликристаллических образцах.

Виміряно електроопір керамічних ВТНП  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  із різним вмістом кисню ( $6,28 \leq 7-\delta \leq 6,95$ ) у інтервалі температур  $\sim 20\text{--}273$  К. Показано, що при усіх концентраціях кисню температурну залежність опору може бути описано співвідношенням  $\rho = \alpha_0(1 + \beta T + e^{\gamma/T})$ . Встановлено, що в рамках теорії резонансного тунелювання можливо отримання інформації щодо анизотропії електроопору ВТНП на підставі результатів експериментів, проведених на полікристалічних зразках.

PACS: 74.25.Fy, 74.72.Bk

Исследования кинетических свойств высоко-температурного сверхпроводника (ВТСП)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  начались сразу же после открытия 90-градусной сверхпроводимости этого оксидного соединения [1]. За истекшие 15 лет выполнены десятки, если не сотни, работ, посвященных измерениям электросопротивления монокристаллов, пленок и керамических образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Эти исследования проводятся в основном в двух направлениях.

1. Изучение влияния так называемого слабо-связанного кислорода в позициях O4 и O5 орторомбической (в фазах O-I и O-II) или тетрагональной (в T-фазе) кристаллической решетки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  на процессы переноса заряда в нормальном состоянии. Исследования такого рода выполнялись, как правило, на керамических образцах (см., например, [2–5]).

2. Изучение анизотропии кинетических свойств  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Эти исследования выпол-

нялись исключительно на монокристаллах ВТСП (см., например, [6–10]).

Результаты исследований в этих двух направлениях принципиально различны.

1. Данные, полученные на керамических образцах, привели к установлению лишь общего характера влияния кислорода в позициях O4 и O5 на электрофизические свойства  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ : возрастание удельного электросопротивления  $\rho$  и снижение критической температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  по мере уменьшения кислородного индекса  $7-\delta$ , изменения вида зависимости  $\rho(T)$  от линейного роста сопротивления с температурой ( $\rho = A + BT$ ) в фазе O-I с  $7-\delta \rightarrow 7$  до «полупроводникового» ( $\rho \sim e^{C/T}$ ) в несверхпроводящей T-фазе с  $7-\delta \rightarrow 6$ ; температурная зависимость сопротивления промежуточной фазы O-II носит переходной характер от  $\rho = A + BT$  к  $\rho \sim e^{C/T}$ .  $T_c$  ВТСП  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  понижается при уменьшении кислородного индекса в фазе O-I,

слабо зависит от  $7-\delta$  в фазе О-II, обращаясь в нуль на границе между О-II- и Т-фазами.

2. Исследования, проведенные на монокристаллах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с составом, близким к  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , показали, что сопротивление в базисной плоскости  $ab$  (001) орторомбической решетки  $\rho_{ab}$  почти линейно уменьшается при понижении температуры, а сопротивление вдоль главной оси  $c$  ( $\langle 001 \rangle$ )  $\rho_c$  увеличивается. Сразу же отметим, что из-за особенностей морфологии роста кристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (тонкие пластинки, ограненные плоскостями  $ab$ ) проведение измерений вдоль оси  $c$  крайне сложно, все данные получены с помощью в известной степени косвенного метода Монтгомери [11], и результаты относительно характера зависимостей  $\rho_c(T)$  отчасти противоречивы. Результаты немногочисленных исследований на монокристаллах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с пониженным содержанием кислорода [7,9] указывают на возрастание анизотропии электропроводности при понижении кислородного индекса. Результаты подобных исследований крайне важны для установления природы высокотемпературной сверхпроводимости [12], поскольку анализ данных о характере зависимостей  $\rho_c/\rho_{ab}(T, 7-\delta)$  в принципе может дать возможность сделать выбор в пользу той или иной модели переноса заряда в ВТСП.

Казалось бы, фундаментальное значение для решения проблемы установления характера переноса заряда в различных направлениях кристаллических решеток ВТСП и природы явления высокотемпературной сверхпроводимости имеют только результаты электрофизических измерений монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Цель настоящей работы — показать, что и измерения электропроводности керамических (поликристаллических) образцов в ряде случаев позволяют получить информацию об анизотропии электропроводности кристаллов ВТСП, на основании которой возможен выбор адекватной модели переноса заряда. В настоящей работе получила дальнейшее развитие идея о возможности изучения анизотропных свойств ВТСП на поликристаллических образцах, ранее использованная для изучения анизотропии нижних критических полей  $H_{c1}$  ВТСП  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [13–15].

В настоящей работе реализована следующая программа исследований:

1) экспериментально изучена электропроводность достаточно представительной серии керамических образцов ВТСП  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $6,28 \leq 7-\delta \leq 6,95$ ) в интервале температур  $\sim 20\text{--}273$  К;

2) развита модель для описания температурных зависимостей электросопротивления  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  в нормальном состоянии при всех значениях кислородного индекса  $7-\delta$  в широком интервале температур;

3) обсуждены полученные данные на основе существующих теоретических представлений о переносе заряда в ВТСП.

Измерения проводили на керамических образцах размерами  $2 \times 2 \times 20$  мм, полученных из одной партии порошка  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Образцы для измерений изготавливали путем прессования порошка с последующим спеканием на воздухе при  $945$  °С в течение 24 ч и медленным охлаждением до комнатной температуры. Для получения образцов с различными значениями кислородного индекса  $7-\delta$  производили закалку от различных температур в жидкий азот. Содержание кислорода контролировали гравиметрическим и рентгенографическим — по величине параметров кристаллической решетки — методами [16].

Электропроводность полученных образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  изучали с помощью приборно-программного измерительного комплекса (ППИК) на базе персональной ЭВМ [17]. Установка ППИК для измерения температурной зависимости электрофизических и магнитных свойств в диапазоне  $10\text{--}300$  К создана на основе криогенератора RGD-210 (Leybold). Датчиком температуры служил платиновый термометр сопротивления.

Результаты измерений удельного электросопротивления образцов с различным содержанием кислорода представлены на рис. 1 (приведены не все кривые  $\rho(T)$ ). Характер эволюции кривых  $\rho(T)$  при изменении кислородного индекса хоро-

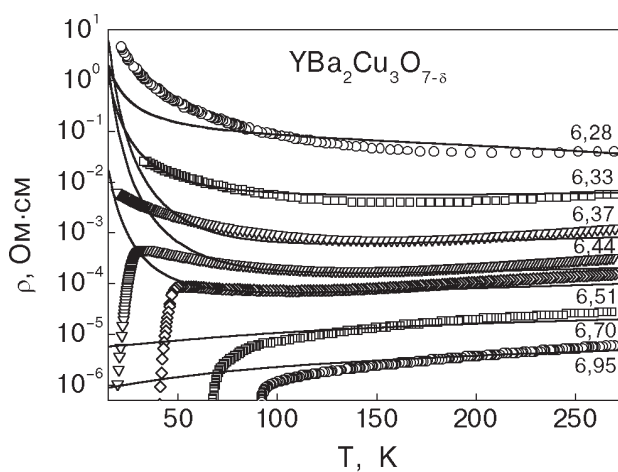


Рис. 1. Температурная зависимость удельного электросопротивления образцов ВТСП  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с различным содержанием кислорода.

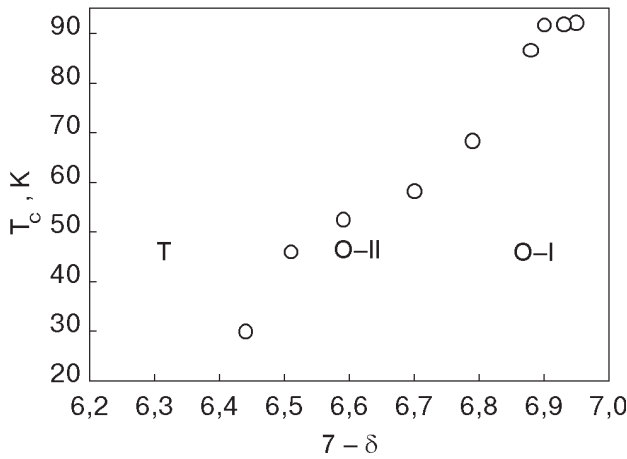


Рис. 2. Зависимость  $T_c$  ВТСП  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  от кислородного индекса ( $7-\delta$ ).

шо согласуется с известной  $T-(7-\delta)$ -диаграммой системы  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [18]: при  $6,7 \leq 7-\delta \leq 6,95$  (фаза О-I) зависимости  $\rho(T)$  носят практически линейный характер; при  $6,28 \leq 7-\delta \leq 6,37$  ( $T$ -фаза) сопротивление растет при понижении температуры; при  $6,44 \leq 7-\delta \leq 6,59$  (фаза О-II) наблюдается сочетание обеих тенденций. Зависимость  $T_c$  от кислородного индекса (рис. 2) также согласуется с характером  $T-(7-\delta)$ -диаграммы — наблюдается резкое падение  $T_c$  при уменьшении  $7-\delta$  в области существования фазы О-I и тенденция к появлению «плато» в фазе О-II, в диэлектрической  $T$ -фазе сверхпроводимость, естественно, отсутствует.

В целом полученные температурные зависимости электросопротивления и критических температур ВТСП  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  качественно согласуются с результатами ранее проведенных исследований [2–5].

При построении модели для описания температурных зависимостей электросопротивления  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в нормальном состоянии, очевидно, следует исходить из того, что процесс переноса заряда при всех значениях кислородного индекса происходит по двум различным каналам: в плоскости  $ab$ , когда металлическая проводимость возникает из-за допирования плоскостей  $CuO_2$  дырками, и вдоль оси  $c$  (по активационному ме-

ханизму, см. ниже). Аппроксимируя реальную трехмерную микроструктуру керамического образца одномерной цепью из последовательно соединенных монокристаллов с  $E \perp c$  (металлическая проводимость) и  $E \parallel c$  (активационная проводимость), для описания зависимостей  $\rho(T)$  ВТСП  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с различным содержанием слабосвязанного кислорода в широком интервале температур (за исключением области флуктуационной проводимости вблизи  $T_c$ ) можно предложить модельное выражение

$$\rho = \alpha_0(1 + \beta T + e^{\gamma/T}), \quad (1)$$

содержащее как линейный член, ответственный за «металлическую» проводимость в плоскости  $ab$ , так и экспоненциальный член, ответственный за «активационную» проводимость вдоль оси  $c$ . Реальное описание микроструктуры, т.е. соотношение по-разному ориентированных кристаллитов в керамике, очевидно, «заложено» в сомножитель  $\alpha_0$ .

Заведомо приближенное уравнение (1), не учитывающее, в частности, наличия эффекта усиления антиферромагнитных флуктуаций при понижении кислородного индекса [19], удовлетворительно описывает температурные зависимости удельного сопротивления исследуемых керамических образцов ВТСП  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (сплошные линии на рис. 1): вне флуктуационной области экспериментальные точки хорошо ложатся на расчетные кривые. Результаты обработки полученных данных приведены в таблице.

Таким образом, в широком диапазоне концентраций кислорода температурная зависимость электросопротивления ВТСП  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  может быть описана единым соотношением (1), включающим оба механизма переноса заряда — «металлический» и «активационный». Сразу же отметим, что в области устойчивости фазы О-I ( $6,7 \leq 7-\delta \leq 6,95$ ) «активационный» параметр  $\gamma$  в соотношении (1) приобретает явно «нефизическое» значение:  $\gamma < 0$ . Это связано с тем, что, по-видимому, флуктуационные эффекты не учитывали.

\* В предположении одновременного действия двух механизмов переноса заряда — так называемого «металлического» в плоскостях  $CuO_2$  и «активационного» вдоль оси  $c$  — электросопротивление нетекстурированного поликристаллического объекта должно представлять собой нормированную сумму сопротивлений, обусловленных этими двумя механизмами:

$$\rho = \alpha_0(1 + \beta T) + \alpha'_0 e^{\gamma/T}.$$

Полученные массивы данных  $\rho(T)$  были аппроксимированы минимальной (трехпараметрической) формой с  $\alpha = \alpha'_0$ , т.е. соотношением (1).

Коэффициенты уравнения  $\rho = \alpha_0(1 + \beta T + e^{\gamma/T})$  для температурных зависимостей удельного электросопротивления образцов ВТСП  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

$7-\delta$	$T_c, K$	$\alpha_0, \text{ Ом} \cdot \text{см}$	$\beta, K^{-1}$	$\gamma, K$
6,95±0,02	92,22±0,05	0,00007±0,0000068	0,01958±0,00215	-105,35±26,35
6,95±0,02	92,16±0,05	0,00009±0,0000069	0,02165±0,00203	-99,81±21,95
6,93±0,02	91,9±0,05	0,00009±0,00002	0,02057±0,00508	-116,88±65,26
6,9±0,02	91,66±0,05	0,00009±0,00004	0,01685±0,00874	-126,55±144,12
6,88±0,02	86,62±0,05	0,00033±0,00024	0,0099±0,00932	-130,25±243,56
6,79±0,02	68,28±0,05	0,00033±0,00024	0,0099±0,00932	-130,25±243,56
6,7±0,02	58,2±0,05	0,00049±0,00008	0,00825±0,00181	-138,94±59,42
6,59±0,02	52,49±0,05	0,00051±0,00002	0,01389±0,00063	-19,142±5,838
6,51±0,02	46,02±0,05	0,00033±0,000021	0,02768±0,00023	111,80±0,753
6,44±0,02	25,95±0,05	0,00037±0,000006	0,03669±0,00076	171,66±1,76
6,37±0,02	H/сп	0,0009±0,00002	0,02661±0,00077	161,39±2,05
6,33±0,02	H/сп	0,00421±0,00005	0,00762±0,00022	100,74±0,95
6,28±0,02	H/сп	0,03734±0,00047	-0,00459±0,00012	59,21±0,38

Приведенные выше результаты могут быть описаны в рамках представлений о резонансном туннелировании как механизме переноса заряда вдоль оси  $c$  в ВТСП [12]. Суть этих представлений сводится к следующему: в образцах ВТСП  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с  $7-\delta < 7$  цепочки  $\dots-Cu-O-Cu-\dots$  вдоль оси  $b$  разорваны, однако оставшиеся атомы кислорода могут создавать локализованные состояния для электронов и вытягивать их из плоскостей  $CuO_2$ , что и приводит к переносу дырок между плоскостями вдоль оси  $c$ . Для того чтобы подобный механизм был эффективным («резонансное туннелирование»), необходимо, чтобы внутри потенциального барьера существовала потенциальная яма с локализованным состоянием, находящаяся точно в середине барьера, и энергия электрона должна равняться энергии связанного состояния в яме. Оба условия автоматически выполняются в случае  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , а зависимость  $\rho_c(T)$  носит экспоненциальный характер [12].

Теория резонансного туннелирования дает следующее выражение для анизотропии электросопротивления:

$$\frac{\rho_c}{\rho_{ab}} = AT \operatorname{ch}^2 \frac{T_0}{T}, \quad (2)$$

где  $A$  — константа, зависящая от параметров электронного взаимодействия ( $A \sim v^2$ , где  $v$  — скорость на границе Ферми) и величины  $7-\delta$ , а  $T_0$  — характерная энергия активации, определяемая энергетическим положением уровней, через которые идет процесс резонансного туннелирования.

С учетом известного уравнения кристаллофизики для усредненного значения свойства (описываемого тензором второго ранга) кристаллов средних сингоний, например электросопротивления,

$$\rho = \frac{2}{3}\rho_{ab} + \frac{1}{3}\rho_c, \quad (3)$$

из соотношений (1) и (3) следует

$$\rho_{ab} = \frac{3}{2}\alpha_0(1 + \beta T), \quad \rho_c = 3\alpha_0 e^{\gamma/T}. \quad (4)$$

Тогда

$$\frac{\rho_c}{\rho_{ab}} = 2 \frac{e^{\gamma/T}}{1 + \beta T}, \quad (5)$$

и соотношение (2) можно переписать в виде

$$2 \frac{e^{\gamma/T}}{1 + \beta T} = AT \operatorname{ch}^2 \frac{T_0}{T}. \quad (6)$$

На рис. 3 приведены результаты обработки полученных данных по формуле (6) для ВТСП  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  различного состава. Как видно, результаты измерений неплохо аппроксимируются уравнением теории резонансного туннелирования. Более того, температурная зависимость анизотропии электросопротивления  $\rho_c/\rho_{ab}(T)$ , полученная из измерений на керамических образцах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , близка к результатам прямых измерений на монокристаллах [9,12].

На основании обработки экспериментальных данных построены концентрационные зависимости параметров теории  $A$  и  $T_0$  (рис. 4). Полученные зависимости  $A(7-\delta)$  (рис. 4,а) и  $T_0(7-\delta)$  (рис. 4,б) носят в целом разумный характер: константа  $A$ , связанная в основном с переносом зарядов (дырок) в цепочках  $\dots\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}\dots$ , заметно возрастает при понижении кислородного индекса (и это согласуется с данными об уменьшении концентрации носителей при понижении кислородного индекса [20,21]), в то время как изменения энергии активации  $T_0$  туннельного переноса дырок между плоскостями цепочки  $\text{CuO}_2$  сравнительно невелики.

Таким образом, в настоящей работе на основании измерений температурных зависимостей электросопротивления керамических образцов ВТСП  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с различным содержанием кислорода в интервале температур  $\sim 20\text{--}273\text{ K}$  установлено:

— зависимости  $\rho(T)$  при любом содержании слабосвязанного кислорода могут быть описаны

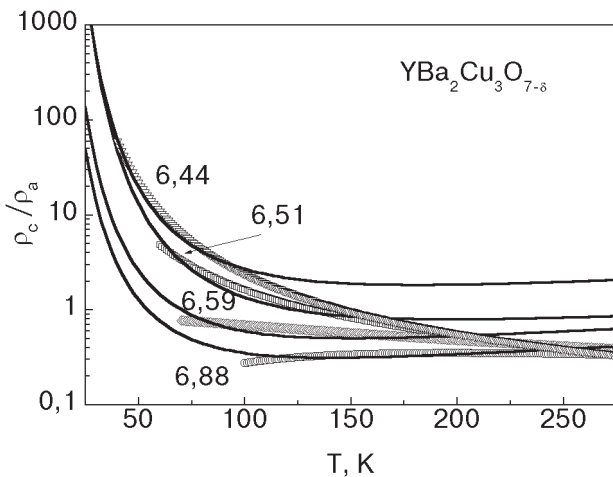


Рис. 3. Температурная зависимость анизотропии удельного электросопротивления ( $\rho_c/\rho_{ab}$ ) ВТСП  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . «Экспериментальные» точки на графике соответствуют левой части уравнения (6), сплошные линии — результат аппроксимации этих данных в соответствии с правой частью уравнения.

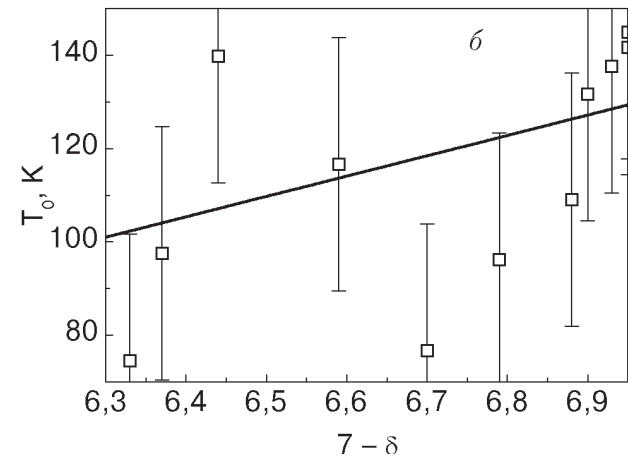
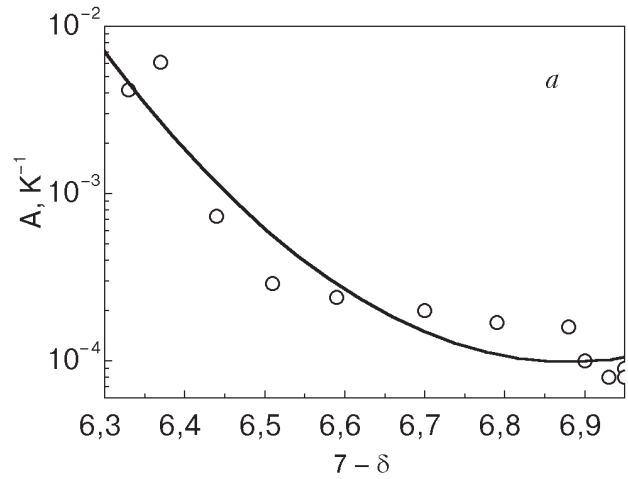


Рис. 4. Концентрационные зависимости параметров  $A$  (а) и  $T_0$  (б) уравнения  $\rho_c/\rho_{ab} = AT \text{ch}^2(T_0/T)$ .

выражением, содержащим термы, ответственные за оба механизма переноса заряда;

— на основании результатов измерений на поликристаллах можно оценить величину анизотропии электросопротивления ВТСП  $\rho_c/\rho_{ab}(T)$ .

Отметим в заключение, что продемонстрированная в настоящей работе на примере  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с различным содержанием кислорода возможность изучения анизотропии кинетических свойств ВТСП на поликристаллических образцах отнюдь не претендует на универсальный характер такого подхода и тем более на подмену измерений на ориентированных монокристаллах. Однако в ряде случаев подобный способ оценки величины анизотропии электросопротивления ВТСП может оказаться единственно возможным.

Автор признателен А. А. Блинкину, В. В. Дервянко и Ю. Ю. Раздовскому за помощь в проведении экспериментов.

Работа выполнена при поддержке Украинского научно-технологического центра (грант STCU № 2266).

1. C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, and Y. Q. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 405 (1987).
2. J. R. Cooper, S. D. Obertelli, A. Carrington, and J. W. Loram, *Phys. Rev.* **B44**, 12086 (1991).
3. L. Sun, Y. Wang, H. Shen, and X. Cheng, *Phys. Rev.* **B38**, 5114 (1988).
4. S. Zhu, X. Zhang, Z. Xu, H. Wang, and H. Xia, *Chinese Phys. Lett.* **6**, 185 (1989).
5. В. М. Аржавитин, А. А. Блинкин, В. В. Деревянко, Ю. Ю. Раздовский, А. Г. Руденко, В. А. Финкель, Ю. Н. Шахов, *СФХТ* **6**, 2095 (1993).
6. S. W. Tozer, A. W. Kleinsasser, T. Penny, D. Kaiser, and F. Holtzberg, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1768 (1987).
7. Y. Iye, T. Tamegai, T. Sakakibara, T. Goto, N. Miura, H. Takeya, and H. Takei, *Physica* **C153-155**, 26 (1988).
8. М. А. Оболенский, А. В. Бондаренко, В. И. Белецкий, В. Н. Моргун, В. П. Попов, Н. Н. Чеботаев, А. С. Панфилов, А. И. Смирнов, О. А. Миронов, С. В. Чистяков, И. Ю. Скрялев, *ФНТ* **16**, 1103 (1990).
9. В. Н. Зверев, Д. Б. Шовкун, *Письма в ЖЭТФ* **72**, 103 (2000).
10. T. Ito, K. Takenaka, and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3995 (1993).
11. H. C. Montgomery, *J. Appl. Phys.* **42**, 2971 (1971).
12. А. А. Абрикосов, *УФН* **186**, 683 (1998).
13. В. А. Финкель, В. В. Торяник, *ФНТ* **23**, 824 (1997).
14. В. А. Финкель, *ФНТ* **25**, 554 (1999).
15. В. А. Финкель, В. В. Деревянко, *ФНТ* **26**, 128 (2000).
16. V. A. Finkel, V. M. Arzhavitin, A. A. Blinkin, V. V. Derevyanko, and Yu. Yu. Razdovskii, *Physica* **C235-240**, 303 (1994).
17. В. В. Торяник, В. А. Финкель, В. В. Деревянко, *Физика и химия обработки материалов* № 5, 55 (1995).
18. E. Bonetti, E. G. Campari, and S. Mantovari, *Physica* **C196**, 7 (1992).
19. B. P. Stojcovic and D. Pines, *Phys. Rev.* **B55**, 8576 (1997).
20. В. В. Еременко, В. Н. Самоваров, В. Н. Свищев, В. Л. Вакула, М. Ю. Либин, С. А. Уютнов, *ФНТ* **26**, 739 (2000).
21. В. В. Еременко, В. Н. Самоваров, В. Л. Вакула, М. Ю. Либин, С. А. Уютнов, *ФНТ* **26**, 1091 (2000).

Electrical conductivity of ceramic HTSC  
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  with different contents of oxygen  
at low temperatures

V. A. Finkel

The resistance of the ceramic  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  specimens with different contents of oxygen ( $6.28 \leq 7-\delta \leq 6.95$ ) are measured in temperature range  $\sim 20-273$  K. It is shown that for all oxygen concentrations the temperature dependence of resistance can be described by the equation  $\rho = \alpha_0(1 + \beta T + e^{\gamma/T})$ . It is established that within the framework of the theory of resonant tunneling the information concerning the anisotropy of the HTSC resistance can be obtained from the data for polycrystals.