

Краткие сообщения

Некоторые особенности кинетики лабильного кислорода в слабодопированных монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Ю.И. Бойко, В.В. Богданов, Р.В. Вовк, Г.Я. Хаджай

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61022, Украина

E-mail: rvvovk2017@gmail.com

Статья поступила в редакцию 6 ноября 2017 г., опубликована онлайн 26 февраля 2018 г.

Исследованы временные зависимости электропроводности монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с различной степенью содержания кислорода. Показано, что ускоренный транспорт ионов кислорода на начальной стадии процесса реализуется вдоль одномерных скоплений нестехиометрических вакансий механизмом одноканальной диффузии (single file diffusion). Заключительный этап перераспределения ионов кислорода в исследуемом соединении описывается классическим механизмом объемной диффузии. При этом степень отклонения от кислородной стехиометрии существенно влияет на изменение длительности временных интервалов, соответствующих механизмам одноканальной и объемной диффузии лабильного кислорода.

Досліджено часові залежності електропровідності монокристалів $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ з різним ступенем вмісту кисню. Показано, що прискорений транспорт іонів кисню на початковій стадії процесу реалізується уздовж одновимірних скупчень нестехіометричних вакансій механізмом одноканальної дифузії (single file diffusion). Заключний етап перерозподілу іонів кисню в дослідженому сполученні описується класичним механізмом об'ємної дифузії. При цьому ступінь відхилення від кисневої стехіометрії істотно впливає на зміну тривалості часових інтервалів, які відповідають механізму одноканальної та об'ємної дифузії лабільного кисню.

PACS: 74.72.-h Купратные сверхпроводники.

Ключевые слова: монокристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, кислородная стехиометрия, отжиг, релаксация, одноканальная диффузия.

Изучение процессов переноса вещества [1,2], наряду с исследованиями процессов переноса заряда и тепла [3–5] является важным инструментом для понимания физической природы высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП), которая по-прежнему остается невыясненной, несмотря на более чем 30-летнюю историю экспериментальных и теоретических исследований этого явления. Следует отметить, что в ВТСП соединениях диффузионные процессы, кроме классического термоактивационного механизма [1,2], могут быть относительно легко индуцированы приложением внешнего давления [6,7], а также достаточно интенсивно протекают при «старении» образцов (aging) [8–10]. При этом перенос вещества может осуществляться путем ряда специфических механизмов: «одноканальная» диффузия, восходящая диффузия и др. [2,11–13].

Кристалл $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ — известное и наиболее полно изученное ионное соединение, обладающее «высокотемпературной» сверхпроводимостью [14]. Важной особенностью структуры этого кристалла является наличие в его решетке упорядоченных одномерных скоплений, образованных кислородными вакансиями [13]. Формирование таких структурных дефектов обусловлено слоистым характером кристаллической решетки данного соединения, а также дефицитом ионов кислорода, характеризующимся параметром x . Следует подчеркнуть, что проводящие свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c , электрическое сопротивление ρ , плотность критического тока J_c и др.) существенно зависят от степени заполнения скоплений вакансий ионами кислорода, т.е. от величины параметра x . Так, например, при изменении параметра x от значения $\approx 0,1$ до $\approx 0,4$ наблюдается уменьшение

температуры перехода T_c от ≈ 92 К до ≈ 50 К, а при значении $x \geq 0,5$ сверхпроводимость этого кристалла вообще исчезает [15]. Аналогичные зависимости от величины параметра x наблюдаются также при исследовании других характеристик этого сверхпроводника. Указанный эффект связывают с образованием одномерных цепочек ионов кислорода (кластеров), образующихся по мере заполнения скоплений структурных вакансий. Кислородные кластеры вместе с ионами Cu формируют так называемые U -центры, способные генерировать спаренные носители электрического заряда [16].

Формирование кластеров происходит путем диффузии ионов кислорода в процессе высокотемпературного отжига кристалла в атмосфере кислорода. Как свидетельствуют результаты работы [2], диффузионное заполнение кристалла $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ионами кислорода происходит двумя различными механизмами. На начальном этапе при большом дефиците ионов кислорода ($x \geq 0,4$) процесс наполнения кристаллической решетки ионами кислорода происходит в режиме «одноканальной» диффузии [17]. Этот ускоренный транспорт ионов кислорода сменяется обычным классическим механизмом объемной диффузии на заключительной стадии процесса, когда параметр $x \rightarrow 0,1$. Основываясь на этом факте, естественно предположить, что многие релаксационные процессы, наблюдающиеся в исследуемом кристалле при комнатной температуре, также могут контролироваться указанными механизмами диффузии ионов кислорода.

Как уже отмечалось выше [5–7,15], электротранспортные характеристики соединения $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ можно относительно просто варьировать путем изменения степени кислородной нестехиометрии. При этом весьма существенным образом меняются не только его сверхпроводящие свойства [18], но и модифицируется целый ряд аномальных явлений, наблюдаемых в нормальном состоянии [3]. К числу последних можно отнести так называемую псевдощелевую аномалию [19], флуктуационную парапроводимость [20], некогерентный электротранспорт [21], переходы вида металл–изолятор и др. Согласно современным представлениям [3], именно эти явления могут служить ключом к выяснению микроскопической природы ВТСП. Следует отметить, что весьма важную роль при реализации этих особенностей нормального состояния в соединении $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ играет характер протекания диффузионных процессов в системе, в свою очередь, приводящий к изменению взаимодействия ионов кислорода в CuO плоскостях [1,2,12]. Чтобы убедиться в правомерности сделанных предположений, мы провели измерения релаксации электрического сопротивления трех монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, находящихся после отжига при высоких температурах длительное время (более трех суток) при комнатной температуре в атмосфере воздуха.

Результатам этого исследования и их обсуждению посвящена данная статья.

Монокристаллы $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ выращивали в золотом тигле по технологии раствор–расплав [4,5,7]. Электрические контакты создавали по стандартной четырехконтактной схеме путем нанесения серебряной пасты на поверхность кристалла с последующим подсоединением серебряных проводников диаметром 0,05 мм и трехчасовым отжигом при температуре 200 °С в атмосфере кислорода. Такая процедура позволяла получать переходное сопротивление контактов менее одного Ома и проводить резистивные измерения при транспортных токах до 10 мА в ab -плоскости. Для проведения резистивных измерений были использованы три кристалла: К1, К2 и К3. Измерения зависимости $\rho(T)$ осуществляли в режиме дрейфа температуры от азотной до комнатной при двух противоположных направлениях транспортного тока для исключения влияния ложного сигнала. Температуру измеряли платиновым терморезистором, напряжение на образце и на эталонном сопротивлении — нановольметрами В2-38. Данные с вольтметров через интерфейс автоматически передавались на компьютер. Критическую температуру определяли в точке максимума на зависимостях $d\rho/dT$ в области сверхпроводящего перехода.

Для изменения содержания кислорода исходные, оптимально допированные кислородом образцы с уже нанесенными контактами, дополнительно отжигали в потоке кислорода в течение двух суток при температуре 620 °С (К1) и в течение суток в вакууме при температурах 680 и 690 °С (К2 и К3 соответственно). После отжига кристаллы охлаждали до комнатной температуры в течение 2–3 мин, помещали их в измерительную ячейку и охлаждали до температуры жидкого азота в течение 10–15 мин. Все измерения проводили по мере нагрева образца. Для исследования влияния выдержки при комнатной температуре образец после первого измерения $\rho(T)$ выдерживали в течение нескольких часов при комнатной температуре и в дальнейшем проводили повторные аналогичные измерения. Такую процедуру повторяли несколько раз. Последняя серия измерений была проведена после суммарной выдержки образца при комнатной температуре в течение 5 суток.

Результаты проведенных измерений для образцов К1, К2 и К3 представлены на рис. 1. Как и в работе [2], для образцов с дефицитом кислорода (образцы К2 и К3) наблюдается двухстадийность процесса уменьшения электрического сопротивления с увеличением времени выдержки. На начальном этапе (примерно 20 часов) реализуется ускоренная кинетика, которая сменяется более медленной, выходящей на насыщение при выдержке образца до трех суток. Для выяснения физической природы полученного результата, как и в работе [2], мы использовали тот факт, что при комнатной и

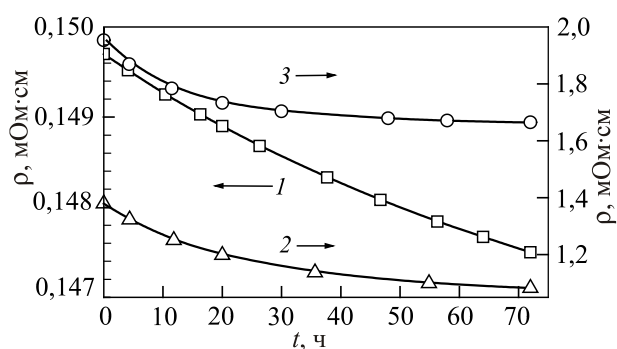


Рис. 1. Зависимость электрического сопротивления монокристаллов К1–К3 (кривые 1–3 соответственно) от времени выдержки при комнатной температуре.

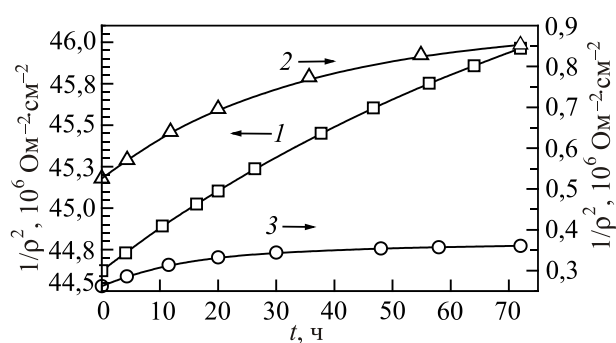


Рис. 2. Зависимость $1/\rho^2 = f(t)$ для монокристаллов К1–К3. Обозначения соответствуют рис. 1.

более высоких температурах исследуемые кристаллы являются полупроводниками. Упорядочение лабильного кислорода в них обуславливает увеличение электрической проводимости и соответствующее уменьшение электрического сопротивления ρ [1,11,23]. При этом, естественно, перераспределение кислорода в кристалле в зависимости от времени t описывается тем же законом, что и среднее смещение диффундирующих в кристалле ионов кислорода: $\langle L^2 \rangle = 2Dt$ (D — коэффициент диффузии) [22]. Следовательно, по зависимости $(1/\rho^2) = f(t)$ можно судить о зависимости среднеквадратичного смещения ионов кислорода от времени в процессе их диффузионного перемещения $\langle L^2 \rangle \sim 1/\rho^2 = f(t)$. В свою очередь, вид зависимости $\langle L^2 \rangle = f(t)$ определяет механизм диффузии ионов: зависимость $\langle L^2 \rangle \sim t^{1/2}$ соответствует одноканальной диффузии, а зависимость $\langle L^2 \rangle \sim t$ соответствует классической объемной диффузии [17]. Используя полученные экспериментальные данные, представленные на рис. 1, мы обработали их, построив зависимость $(1/\rho^2) = f(t)$ (см. рис. 2). Из этого рисунка следует, что начальная стадия процесса релаксации $\rho = f(t)$ реализуется механизмом «одноканальной» диффузии, а на заключительном этапе этот процесс проходит в режиме объемной диффузии. В то же время видно, что длительность первого участка существенно образом зависит от содержания кислорода в образце. В монокристаллах YBaCuO наиболее продолжительный интервал времени, соответствующий зависимости $\langle L^2 \rangle \sim t^{1/2}$ для «одноканальной» диффузии, наблюдается для образца с минимальной $T_c \approx 42$ К (и соответственно с максимальным дефицитом кислорода). По мере увеличения T_c до 48 К (и уменьшением дефицита кислорода) у кристалла К2, длительность этого этапа уменьшается и практически не наблюдается у образца с $T_c \approx 90$ К (К1). Этот результат подтверждает сформулированное нами предположение о том, что процесс наполнения кристаллической решетки ионами кислорода в режиме «одноканальной» диффузии наиболее легко реализуется в образцах с максимальным дефицитом кислорода

$x \leq 0,4$ (К2 и К3), обычный же классический механизм диффузии доминирует при $x \rightarrow 0,1$ (К1). Таким образом, можно утверждать, что соединения с большей степенью отклонения от стехиометрии по кислороду характеризуются более неустойчивой кислородной сверхструктурой по сравнению с оптимально допированными кислородом образцами $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Это, в свою очередь, оказывает заметное влияние на механизмы и характер реализации диффузионных процессов, что мы и наблюдали в эксперименте. Определенную роль при этом также могут играть специфические механизмы квазичастичного рассеяния, обусловленные присутствием в системе структурной и кинематической анизотропии [24–27].

Следует подчеркнуть, что и другие релаксационные процессы, наблюдающиеся в оксидных высокотемпературных сверхпроводниках, могут также описываться аналогичными кинетическими закономерностями. В качестве примера может служить зависимость критической температуры T_c под давлением [6,11] и температуры открытия псевдощели T^* от времени выдержки образца при комнатной температуре в атмосфере воздуха [23].

Таким образом, на основании проведенного исследования можно сделать следующий вывод. Во всех оксидных высокотемпературных сверхпроводниках, характеризующихся дефицитом кислорода, и, в частности в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, релаксация электрического сопротивления, наблюдающаяся при комнатной температуре, контролируется механизмами одноканальной и классической объемной диффузии ионов кислорода. Степень допирования кислородом существенно влияет на перераспределение заряда, изменяя эффективное взаимодействие ионов в CuO плоскостях и, тем самым, модифицируя диффузионный перенос вещества в кислородной подрешетке. При этом происходит существенное изменение длительности временных интервалов, соответствующих механизмам «одноканальной» и классической объемной диффузии ионов кислорода.

1. Marion Klaser, Joachim Kaiser, Fredy Stock, German Muller-Vogt, and Andreas Erb, *Physica C* **306**, 188 (1998).
2. Ю.И. Бойко, В.В. Богданов, Г.Я. Хаджай, С.В. Савич, Р.В. Вовк, *ФНТ* **42**, 1192 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 936 (2016)].
3. J. Ashkenazi, *J. Supercond. Nov. Magn.* **24**, 1281 (2011).
4. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, Z.F. Nazyrov, I.L. Goulatis, V.V. Kruglyak, and A. Chroneos, *Mod. Phys. Lett. B* **25**, 2131 (2011).
5. R.V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, I.L. Goulatis, and A. Chroneos, *Physica B: Condensed Matter* **436**, 1 (2014).
6. S. Sadewasser, J.S. Schilling, A.P. Paulicas, and B.M. Veal, *Phys. Rev. B* **61**, 741 (2000).
7. Д.Д. Валла, А.В. Бондаренко, Р.В. Вовк, М.А. Оболенский, А.А. Продан, *ФНТ*, **23**, 1036 (1997) [*Low Temp. Phys.* **23**, 772 (1997)].
8. B. Martinez, F. Sandiumenge, S. Pinol, N. Vilalta, J. Fontcuberta, and X. Obradors, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 772 (1995).
9. D.A. Lotnyk, R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, J. Kováč, M. Kaňuchová, M. Šefciková, V. Antal, P. Diko, A. Feher, and A. Chroneos, *J. Low Temp. Phys.* **161**, 387 (2010).
10. R.V. Vovk, N.R. Vovk, G.Ya. Khadzhai, Oleksandr V. Dobrovolskiy, and Z.F. Nazyrov, *J. Mater. Sci. : Mater. Electron* **25**, 5226 (2014).
11. A. Solovjov, M. Tkachenko, R. Vovk, and A. Chroneos, *Physica C* **501**, 24 (2014).
12. A. Chroneos and R.V. Vovk, *Solid State Ionics* **274**, 1 (2015).
13. F. Esch, S. Fabris, L. Zhou, T. Montini, C. Africh, P. Fomasiero, G. Comelli, and R. Rosei, *Science* **309**, 752 (2005).
14. A.L. Solovyov, L.V. Omelchenko, V.B. Stepanov, R.V. Vovk, H.-U. Habermeier, P. Przyslupski, and K. Rogacki, *Phys. Rev. B* **94**, 224505 (2016).
15. D.M. Ginsberg (ed.), *Physical Properties High Temperature Superconductors*, I. Singapore, World Scientific (1989).
16. K. Mitsen and O. Ivanenko, *J. Exp. Theor. Phys.* **100**, 1082 (2005).
17. K. Hahn, J. Karger, and V. Kukla, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2762 (1996).
18. А.В. Бондаренко, В.А. Шкловский, Р.В. Вовк, М.А. Оболенский, А.А. Продан, *ФНТ* **23**, 1281 (1997) [*Low Temp. Phys.* **23**, 962 (1997)].
19. R.V. Vovk, N.R. Vovk, G.Ya. Khadzhai, and Oleksandr V. Dobrovolskiy, *Solid State Commun.* **204**, 64 (2015).
20. R.V. Vovk, N.R. Vovk, G.Ya. Khadzhai, Oleksandr V. Dobrovolskiy, and Z.F. Nazyrov, *Current Appl. Phys.* **14**, 1779 (2014).
21. Ruslan V. Vovk, Georgij Ya. Khadzhai, and Oleksandr V. Dobrovolskiy, *Appl. Phys. A* **117**, 997 (2014).
22. Р.Ш. Малкович, *Математика диффузии в полупроводниках*, Наука, Санкт-Петербург. (1999).
23. R.V. Vovk, N.R. Vovk, and O.V. Dobrovolskiy, *J. Low Temp. Phys* **175**, 614 (2014).
24. R.V. Vovk, C.D.H. Williams, and A.F.G. Wyatt, *Phys. Rev. B* **68**, 134508 (2003).
25. R.V. Vovk, C.D.H. Williams, and A.F.G. Wyatt, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 235302 (2003).
26. R.V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, Oleksandr V. Dobrovolskiy, Z.F. Nazyrov, and A. Chroneos, *Physica C* **516**, 58 (2015).
27. R.V. Vovk, N.R. Vovk, G.Ya. Khadzhai, I.L. Goulatis, and A. Chroneos, *Solid State Commun.* **190**, 18 (2014).

Some peculiarities of the kinetics of labile oxygen in underdoped single crystals of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Yu.I. Boiko, V.V. Bogdanov, R.V. Vovk,
and G.Ya. Khadzhai

The time dependence of the electrical conductivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ single crystals with different degrees of oxygen content is investigated. It is shown that the accelerated transport of oxygen ions at the initial stage of the process is realized along one-dimensional clusters of nonstoichiometric vacancies by the mechanism of single-file diffusion. The final stage of the redistribution of oxygen ions in the investigated compound is described by the classical mechanism of bulk diffusion. At the same time, the degree of deviation from oxygen stoichiometry significantly influences the change in the duration of time intervals corresponding to the mechanisms of single-file and bulk diffusion of labile oxygen.

PACS: 74.72.-h Cuprate superconductors.

Keywords: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ single crystals, oxygen stoichiometry, annealing, relaxation, single-file diffusion.