

PACS: 74.72.-h

Р.В. Вовк<sup>1</sup>, З.Ф. Назиров<sup>1</sup>, А.Г. Петренко<sup>2</sup>, V.V. Khotkevich<sup>3</sup>, S. Roshko<sup>4</sup>

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ  
ЗАВИСИМОСТЬ ПСЕВДОЩЕЛИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$   
С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КИСЛОРОДА

<sup>1</sup>Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина  
пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина

<sup>2</sup>Донецкий национальный университет  
ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83055, Украина

<sup>3</sup>School of Physics and Astronomy, University of St Andrews, North Haugh  
St Andrews, 16KY 9SS, Scotland, UK

<sup>4</sup>London Centre for Nanotechnology, University College London  
17–19 Gordon Street London WC1H 0AH, UK

Статья поступила в редакцию 8 декабря 2012 года

*Исследовано влияние отжига при комнатных температурах на избыточную проводимость монокристаллов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с различным отклонением от стехиометрии по кислороду. Обнаружено, что в процессе отжига при комнатных температурах в течение около четырех суток происходит общее относительное расширение линейного участка температурной зависимости  $\rho_{ab}(T)$ . При этом избыточная проводимость подчиняется экспоненциальной температурной зависимости в широком интервале температур, а температурная зависимость псевдощели (ПЩ) удовлетворительно описывается в рамках теории кроссовера от механизма Бардина–Купера–Шриффера (БКШ) к механизму бозе-эйнштейновской конденсации (БЭК).*

**Ключевые слова:** отжиг, лабильный кислород, перераспределение, монокристаллы  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , псевдощелевое состояние

Изучение псевдощелевой аномалии продолжает оставаться одним из наиболее актуальных направлений физики высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) [1]. В настоящее время в литературе интенсивно дискутируются два основных сценария возникновения ПЩ в ВТСП-системах. Согласно первому возникновение ПЩ связано с флуктуациями ближнего порядка «диэлектрического» типа, имеющими место у недодопированных составов (см., напр., обзор [2]). Второй сценарий предполагает формирование куперовских пар уже при температурах существенно выше критической  $T^* \gg T_c$  с последующим установлением их фазовой когерентности при  $T < T_c$

[3–5]. При измерениях электросопротивления переход к ПЩ-режиму проявляется в более быстром (чем линейное) падении величины электросопротивления в базисной плоскости  $\rho_{ab}(T)$  (появление так называемой избыточной проводимости) при понижении температуры ниже характерного значения  $T^*$  (температуры открытия ПЩ), которое, как правило, наблюдается в образцах нестехиометрического состава [1–5].

Среди теоретических работ, отстаивающих вторую точку зрения, следует отметить теорию кроссовера от механизма БКШ к механизму БЭК [3], в которой были получены температурные зависимости псевдощели для случая слабого и сильного спаривания. В общем виде эти зависимости описываются уравнением

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \Delta(0) \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sqrt{\frac{T}{\Delta(0)}} \exp\left[-\frac{\Delta(0)}{T}\right] \left[1 + \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{\sqrt{x_0^2 + 1} - 1}{T/\Delta(0)}}\right)\right], \quad (1)$$

где  $x_0 = \mu/\Delta(0)$  ( $\mu$  – химпотенциал системы носителей;  $\Delta(0)$  – величина энергетической щели при  $T = 0$ ), а  $\operatorname{erf}(x)$  – функция ошибок.

В предельном случае  $x_0 \rightarrow \infty$  (слабого спаривания) аналитическое выражение (1) принимает вид

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \Delta(0) \sqrt{2\pi\Delta(0)T} \exp\left[-\frac{\Delta(0)}{T}\right], \quad (2)$$

хорошо известный в теории БКШ. В то же время для предела сильных взаимодействий в 3-мерном случае ( $x_0 < -1$ ) формула (1) преобразуется к виду

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sqrt{-x_0} \left[\frac{\Delta(0)}{T}\right]^{3/2} \exp\left[-\frac{\sqrt{\mu^2 + \Delta^2(0)}}{T}\right]. \quad (3)$$

При этом, как было показано в работе [3], при достаточно высокой точности измерений значения ПЩ в широком интервале температур можно определить из зависимостей  $\rho_{ab}(T)$  (электросопротивления в базисной плоскости).

Одним из представителей ВТСП является соединение  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (система 1–2–3), отличительной особенностью которого есть сильная зависимость его физических свойств, в частности электропроводности, от содержания кислорода [1,3,5]. При этом совокупность исследований различных физических свойств этих соединений [1,5] свидетельствует о наличии в них неравновесного состояния при некоторой степени недостатка кислорода. Так, например, оптические исследования показали [6], что в процессе отжига при комнатной температуре наблюдается увеличение отражательной способности кристаллов, которое авторы объясняли ростом концентрации носителей тока. Это, в свою очередь, должно отражаться на температурных зависимостях электросопротивления.

Насколько нам известно, до настоящего времени в литературе не публиковались результаты экспериментальных исследований влияния перераспределения лабильного кислорода в неравновесном состоянии (при фиксированной концентрации кислорода в образце) на ПЩ-аномалию в системе 1–2–3. Учитывая вышесказанное, в настоящей работе было проведено изучение влияния отжига при комнатных температурах на избыточную проводимость монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с различным отклонением от кислородной стехиометрии.

### Экспериментальные методики

Монокристаллы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  выращивали по раствор-расплавной технологии в золотом тигле согласно методике [1,5]. Для проведения резистивных измерений были отобраны три кристалла К1, К2 и К3 размерами  $1.5 \times 2.3 \times 0.05$ ,  $1.2 \times 1.8 \times 0.04$  и  $1.1 \times 1.6 \times 0.03$  mm соответственно. Электрические контакты создавали по стандартной 4-контактной схеме путем нанесения серебряной пасты на поверхность кристалла с последующим подсоединением серебряных проводников диаметром 0.05 mm и трехчасовым отжигом при температуре 200°C в атмосфере кислорода. Такая процедура позволяла получать переходное сопротивление контактов менее 1  $\Omega$  и осуществлять резистивные измерения при транспортных токах до 10 mA в *ab*-плоскости. Измерения проводили в режиме дрейфа температуры при двух противоположных направлениях транспортного тока для исключения влияния паразитного сигнала. Температуру измеряли платиновым терморезистором, напряжение на образце и образцовом сопротивлении – нановольтметрами В2-38. Данные с вольтметров через интерфейс автоматически передавали на компьютер. Критическую температуру определяли в точке максимума на зависимостях  $dr_{ab}(T)/dT$  в области сверхпроводящего перехода.

Для уменьшения содержания кислорода образец К1 отжигали в течение двух суток в потоке кислорода при температуре 620°C, а образцы К2 и К3 отжигали в атмосфере воздуха в течение суток при температуре 680 и 690°C соответственно. После отжига кристаллы охлаждали до комнатной температуры в течение 2–3 min, монтировали в измерительной ячейке и охлаждали до температуры жидкого азота в течение 10–15 min. Все измерения проводили на отогрете образцов. Для исследования влияния отжига при комнатной температуре образцы после первого измерения  $\rho(T)$  выдерживали в течение 20 h при комнатной температуре и проводили повторные измерения. Следующая серия измерений была проведена после дополнительной выдержки образцов при комнатной температуре в течение 3–5 d.

### Экспериментальные результаты и обсуждение

Температурные зависимости удельного сопротивления для монокристалла К1 сохраняли квазиметаллическое поведение и высокую критическую температуру  $T_c \approx 90$  K, а для монокристаллов К1 и К2 – имели *S*-

образную форму с характерным термоактивационным прогибом и с  $T_c \approx 40$  и  $45$  К соответственно, что согласно [1,3,5,6] соответствует содержанию кислорода  $\delta \leq 0.15$  (K1) и  $\delta \approx 0.5$  (K2 и K3). Более детально результаты исследования влияния отжига на структурную релаксацию и резистивные характеристики таких образцов описаны нами в работах [1,5]. Как отмечалось в [1,5], характерной особенностью зависимостей  $\rho_{ab}(T)$  таких образцов является наличие достаточно протяженного линейного участка (при  $T > 171$  К у монокристалла K1 и  $T > 234$  К – у K2 и K3), отвечающего нормальному состоянию системы [1]. Ниже характеристической температуры  $T^*$  измеряемая зависимость  $\rho_{ab}(T)$  отклоняется от линейной зависимости в сторону меньших значений, что приводит к возникновению избыточной проводимости:

$$\Delta\sigma = \frac{\rho(T) - \rho_N(T)}{\rho(T)\rho_N(T)}, \quad (4)$$

где  $\rho_N(T) = \alpha T + b$  – сопротивление образца в нормальном состоянии, экстраполированное в область низких температур.

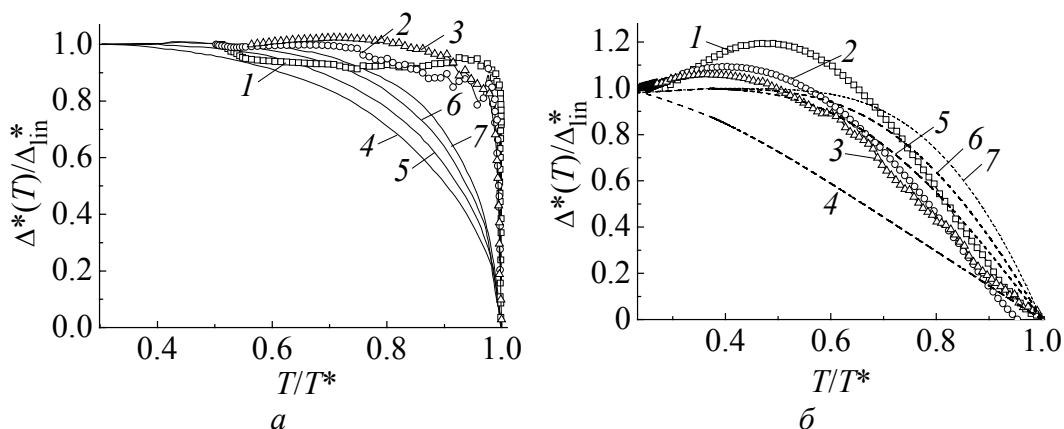
Как было показано в [3], аппроксимация экспериментальных зависимостей  $\Delta\sigma(T)$  может быть осуществлена посредством соотношения

$$\Delta\sigma \sim (1 - T/T^*) \exp(\Delta_{ab}^*/T), \quad (5)$$

где  $\Delta_{ab}^*$  – величина, определяющая некоторый термоактивационный процесс через энергетическую щель – «псевдощель». В этом случае избыточная проводимость оказывается пропорциональной плотности сверхпроводящих носителей  $n_s \sim (1 - T/T^*)$  и обратно пропорциональной – числу пар  $\sim \exp(-\Delta^*/kT)$ , разрушенных тепловым движением.

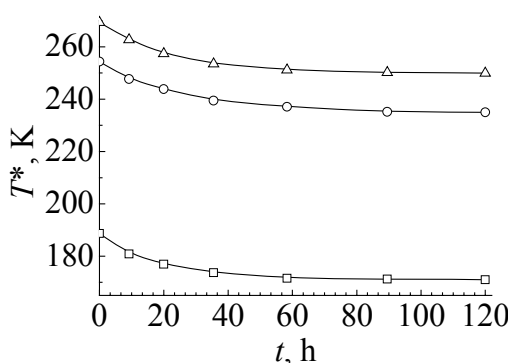
На рис. 1 показаны температурные зависимости ПЩ в приведенных координатах  $\Delta^*(T)/\Delta_{lin}^* - T/T^*$  ( $\Delta_{lin}^*$  – значения  $\Delta^*$  на плато вдали от  $T^*$  [3]), полученные непосредственно после понижения содержания кислорода (кривая 1), а также после поэтапного отжига экспериментальных образцов при комнатных температурах без изменения содержания кислорода в объеме кристалла (кривые 2, 3).

Видно, что в случае монокристалла K1 с минимальным дефицитом кислорода температурные зависимости ПЩ показывают некоторое расхождение с теорией [4], как это уже наблюдалось ранее для пленочных образцов YBaCuO с малым уровнем отклонения от кислородной стехиометрии [4]. В то же время для монокристаллов K2 и K3 достаточно значительное расхождение экспериментальных зависимостей с теорией [4] наблюдается только непосредственно после понижения содержания кислорода (кривые 1). При этом характерный максимум, который обнаружен для этих двух образцов, может быть обусловлен переходом к так называемому SDW-режиму, как это уже наблюдалось в [7] для недодопированных образцов новых ВТСП-соединений системы SmFeAsO. Согласно [7] все вышеперечисленные особенности



**Рис. 1.** Температурные зависимости псевдощели монокристаллов K1 (а) и K2 (б) в приведенных координатах  $\Delta^*(T)/\Delta_{in}^* - T/T^*$ . Кривые 1 (—□—) измерены непосредственно после понижения температуры, а кривые 2 (—○—) и 3 (—△—) – после поэтапного отжига при комнатных температурах в течение 20 h и 5 d соответственно

могут быть обусловлены общим смещением проводящей подсистемы в область фазовой диаграммы, в которой свойства нормального состояния определяются антиферромагнитными корреляциями, а также усилением роли других специфических механизмов квазичастичного взаимодействия (см., напр., [8]). Здесь следует отметить, что использованная нами в настоящей работе экспериментальная методика, связанная с измерением такой интегральной характеристики, как электросопротивление, не позволяет с достаточной степенью достоверности напрямую определять степень влияния антиферромагнитных корреляций на избыточную проводимость и ПЩ. С другой стороны, как отмечалось выше, согласно современным представлениям антиферромагнитные переходы спинов обычно приводят к появлению отчетливо выраженных максимумов на зависимостях  $\Delta_{ab}^*(T)$  [7], что наблюдается на наших экспериментальных кривых, полученных непосредственно после понижения содержания кислорода.



**Рис. 2.** Временные зависимости температуры открытия псевдощели  $T^*$ , измеренные в процессе поэтапного отжига при комнатных температурах для монокристаллов K1 (—□—), K2 (—△—) и K3 (—○—)

Видно, что по мере возрастания времени отжига при комнатной температуре для всех образцов происходит смещение экспериментальных кривых от зависимостей вида (2) к (3). При этом следует отметить, что температура открытия ПЩ  $T^*$  существенно смещается в сторону низких температур (рис. 2), что соответствует расширению линейного участка зависимости  $\rho_{ab}(T)$ . Такое поведение оказывается качественно подобным эффекту трансформации температурных зависимостей ПЩ образцов  $YBaCuO$ , наблюдаемому в

случае приложения высокого гидростатического давления [5,9]. Очевидно, что упомянутые корреляции в поведении кривых  $\Delta^*(T)$  являются не случайными. Действительно, как хорошо известно из литературы (см., напр., [9]), приложение высокого давления к образцам ВТСП-системы 1–2–3, равно как и перераспределение кислорода в процессе отжига, вызывает улучшение проводящих характеристик, которое выражается в увеличении абсолютной величины  $T_c$  и существенном понижении удельного электросопротивления. Таким образом, учитывая некоторую условность определения величины температуры ПЩ  $T^*$  по отклонению зависимости  $\rho_{ab}(T)$  от линейного поведения, согласие эксперимента с теорией в нашем случае можно считать вполне удовлетворительным.

### Выводы

В заключение кратко просуммируем основные результаты, полученные в настоящей работе. Отжиг при комнатной температуре монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с различным дефицитом кислорода приводит к существенному расширению интервала линейной зависимости  $\rho_{ab}(T)$  и сужению температурного участка реализации псевдощелевого режима. При этом избыточная проводимость подчиняется экспоненциальной температурной зависимости в широком интервале температур, а температурная зависимость псевдощели удовлетворительно описывается в рамках теории кроссовера БКШ–БЭК.

1. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, I.L. Goulatis, V.I. Beletskii, A. Chronneos, *Physica* **C469**, 203 (2009).
2. М.В. Садовский, УФН **171**, 539 (2001).
3. Д.Д. Прокофьев, М.П. Волков, Ю.А. Бойков, ФТТ **45**, 1168 (2003).
4. E. Babaev, H. Kleinert, *Phys. Rev.* **B59**, 12083 (1999).
5. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, A.V. Bondarenko, I.L. Goulatis, A.V. Saitoilov, A.I. Chronneos, *J. Alloys Comp.* **453**, 69 (2008).
6. K. Widder, A. Zibold, M. Merz, H.P. Gesserich, A. Erb, G. Müller-Vogt, *Physica* **C232**, 82 (1994).
7. Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев, УФН **178**, 1307 (2008).
8. V.M. Apalkov, M.E. Portnoi, *Phys. Rev.* **B66**, 121303(R) (2002).
9. S. Sadewasser, J.S. Schilling, A.P. Paulicas, B.M. Veal, *Phys. Rev.* **B61**, 741 (2000).

*Р.В. Вовк, З.Ф. Назиров, О.Г. Петренко, V.V. Khotkevich, S. Roshko*

### ВПЛИВ ВІДПАЛЮВАННЯ НА ТЕМПЕРАТУРНУ ЗАЛЕЖНІСТЬ ПСЕВДОЩИЛИНИ В МОНОКРИСТАЛАХ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ З РІЗНИМ ВМІСТОМ КИСНЮ

Досліджено вплив відпалювання при кімнатних температурах на надлишкову провідність бездвійникового монокристала  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  з різним відхиленням від

стехіометрії за киснем. Виявлено, що у процесі відпалювання при кімнатних температурах на протязі чотирьох діб відбувається загальне відносне розширення лінійної ділянки температурної залежності  $\rho_{ab}(T)$ . При цьому надлишкова провідність підкоряється експоненціальній температурній залежності у широкому інтервалі температур, а температурна залежність псевдощільни (ПЩ) задовільно описується в рамках теорії кросовера від механізму Бардіна–Купера–Шриффера (БКШ) до механізму бозе-ейнштейнівської конденсації (БЕК).

**Ключові слова:** відпалювання, лабільний кисень, перерозподіл, монокристали  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , псевдощільнинний стан

*R. V. Vovk, Z. F. Nazirov, A. G. Petrenko, V. V. Khotkevich, S. Roshko*

### EFFECT OF STRUCTURE RELAXATION ON THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF A PSEUDOGAP IN THE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ SINGLE CRYSTALS WITH VARIED OXYGEN CONTENT

The effect of annealing at room temperatures on excess conductivity of the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals with different deviation from oxygen stoichiometry is investigated. It is shown that the process of annealing at room temperatures for about four days results in the total relative expansion of the linear area of the temperature dependence  $\rho_{ab}(T)$ . The excess conductivity obeys exponential temperature dependence in the wide temperature interval. The temperature dependence of pseudogap is satisfactorily described by theoretical model of crossover from the Bardeen–Cooper–Schrieffer (BCSh) mechanism to the mechanism of Boze–Einstein condensate (BEC).

**Keywords:** annealing, labile oxygen, redistribution,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals, pseudogap state

**Fig. 1.** Temperature dependences of the pseudogap of single crystals K1 (a) and K2 (b) in reduced coordinates  $\Delta^*(T)/\Delta_{\text{lin}}^* - T/T^*$ . Curves 1 (–□–) were measured immediately after the temperature drop and curves 2 (–○–) and 3 (–Δ–) were registered after stepwise anneal at room temperature for 20 h and 5 d, correspondingly

**Fig. 2.** Time dependences of pseudogap opening temperature  $T^*$  measured in the course of stepwise anneal at room temperature for single crystals K1 (–□–), K2 (–Δ–) and K3 (–○–), correspondingly