

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ У КРАЯ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ ОБЛАСТИ ПРИ УМЕНЬШЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗА СЧЕТ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ КИСЛОРОДА В ПЛОСКОСТЯХ Cu-O_x

В.Ф.Гантмахер ¹⁾, В.В.Синицын, Г.Э.Цыдынжапов, Н.А.Дорошенко*,
В.П.Дьяконов*²⁾

*Институт физики твердого тела РАН
142432 Черноголовка Моск. обл., Россия*

*Донецкий физико-технический институт НАН Украины
340114 Донецк, Украина

Поступила в редакцию 21 февраля 1997 г.

Керамический образец состава $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, исходно несверхпроводящий, был при помощи давления и закалки переведен в состояние с большой концентрацией носителей и сверхпроводящим переходом, а затем постепенным отжигом в несколько шагов возвращен в исходное состояние. Эволюция его магнетосопротивления показала, что даже в самом резистивном из реализованных в эксперименте состояний сверхпроводящее взаимодействие оказывает влияние на его сопротивление вплоть до полей $5 \div 6$ Тл. В поле 8 Тл изменение сопротивления образца в этом состоянии в температурном интервале от 0.4 до 20 К хорошо описывается логарифмическим законом $\Delta R \propto \log T$.

PACS: 74.25.-q, 74.72.-h

Транспортные и сверхпроводящие свойства соединений $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (R – редкоземельный элемент) определяются концентрацией дырок n_h в плоскостях CuO_2 . Дырки возникают вследствие того, что электроны переходят из этих плоскостей в цепочечные плоскости Cu-O_x . Работами многих исследователей установлено, что n_h зависит не только от концентрации кислорода x в плоскостях Cu-O_x , но и от его расположения в этих плоскостях, которое можно менять благодаря конечной подвижности атомов кислорода уже при комнатных температурах $T_r \approx 300$ К. Варианты расположения кислорода сводятся к распределению их по цепочкам $\text{Cu}_{y+1}\text{O}_y$ разной длины y .

Хорошо известно, что уменьшение концентрации n_h (и уменьшение температуры сверхпроводящего перехода T_c) происходит при нагреве образцов до $T > T_r$ с последующей закалкой в жидкий азот [1, 2]. Повышение температуры приводит к развалу длинных цепочек $\text{Cu}_{y+1}\text{O}_y$ на более короткие фрагменты и увеличению доли фрагментов с $y \leq 4$, которые практически не захватывают электронов из плоскостей CuO_2 и не вносят вклад в формирование в них концентрации носителей n_h [3, 4]. При выдержке закаленного образца при комнатной температуре T_r цепочки постепенно удлиняются, так что их средняя длина \bar{y} примерно за сутки принимает равновесное значение $\bar{y}(x, T_r)$. Соответственно возвращается к равновесному значению и концентрация n_h .

Существует также возможность воздействия на кислородную подсистему при помощи внешнего давления P (см. [5] и имеющиеся там ссылки). Уменьшение

¹⁾ e-mail: gantm@issp.ac.ru

²⁾ e-mail: dyakonov@host.dipt.donetsk.ua

объема элементарной ячейки в сжатом образце приводит к росту равновесного значения $\bar{y}(x, T, P)$. Такое состояние с повышенной концентрацией n_h также можно после снятия давления сохранить путем закалки. Отжиг при комнатной температуре такого образца будет уменьшать n_h и, соответственно, T_c .

При значениях x , при которых образец находится на краю сверхпроводящей области (концентрации n_h близки к критическим), приложением давления можно перекрыть больший интервал значений n_h , чем повышением температуры. В работе [6] в исходно несверхпроводящем образце керамики $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ приложением давления удалось достигнуть температуры $T_c \approx 30 \text{ K}$, а затем, уже без давления, выдержкой при комнатной температуре вернуть его в исходное состояние. Мы использовали результаты работы [6] для того, чтобы на одном образце, т.е. при фиксированном структурном фоне, проследить за эволюцией температурной зависимости сопротивления и магнетосопротивления вблизи края области существования сверхпроводимости.

Керамику $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ получали методом твердофазного синтеза смеси окислов неодима и меди и нитрата бария при температурах $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ в течение 8 ч в потоке кислорода с однократным перетирированием промежуточного продукта. Из полученного порошка прессовали под давлением 0.7 ГПа образцы в виде таблеток диаметром 10 и толщиной 1.3 мм. Спекание проводили в потоке кислорода при $T = 1000^\circ\text{C}$ в течение 15 час. с последующим охлаждением со скоростью 1 град/мин до 425°C и выдержками при 650, 580 и 425°C длительностью 3, 15 и 20 ч, соответственно. Кислородный индекс x , определенный методом иодометрического титрования, в полученных образцах был 0.94. Его уменьшение до значения, близкого к критическому, осуществляли нагреванием образцов в потоке азота при температуре 458°C в течение 20 ч и охлаждения до комнатной температуры (величина x рассчитывалась по изменению веса). Критическое значение x в неодимовой керамике ($R=\text{Nd}$) существенно выше, чем в иттриевой ($R=\text{Y}$) [7, 8]. В нашем образце индекс x был равен 0.67, как и в работе [6].

Образец имел размеры около $1 \times 2 \times 5 \text{ мм}$. Сопротивление измерялось стандартным четырехконтактным методом при помощи прижимных контактов из заточенных золотых проволок. Измерения производились в криостате с откачкой паров He-3, магнитное поле до 8 Тл создавалось сверхпроводящим соленоидом.

Исходное состояние керамики, равновесное для комнатной температуры, характеризовалось быстрым ростом сопротивления с понижением температуры, без признаков сверхпроводящего перехода (рис.1, кривая #1). Затем образец был подвергнут сжатию до давления 1.5 ГПа при комнатной температуре в течение 24 ч. Барическая обработка проводилась в установке типа поршень-цилиндр. В качестве передающей давления среды использовался силикон. Чтобы силикон не попал в поры керамики, образец был помещен в резиновую оболочку, хорошо передающую гидростатическое давление. Разборка камеры проходила при комнатной температуре и заняла 8 мин, после чего образец был закален в жидкий азот. Монтаж образца в держатель с контактами производился при азотной температуре без отогрева образца. В результате был получен образец с полным сверхпроводящим переходом с началом около 40 К и концом при 10 К (рис.1, кривая #2). Затем плотность носителей в образце понижалась путем отогрева его до комнатной температуры; выдержка около часа существенно меняла его состояние. Таким образом была получена

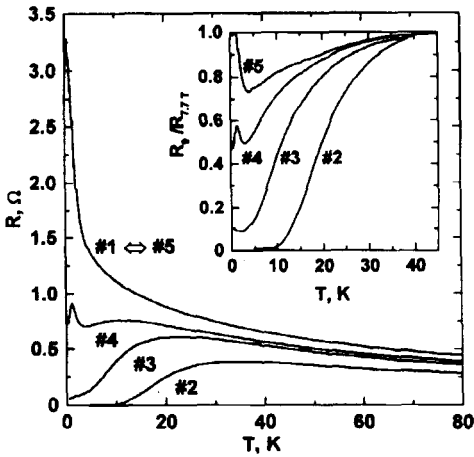


Рис.1. Температурные зависимости сопротивления образца в нулевом магнитном поле в состояниях #1 – #5 (состояния #1 и #5 эквивалентны). На вставке – температурные зависимости отношения сопротивлений для всех этих состояний в нулевом поле и в 7.7Тл

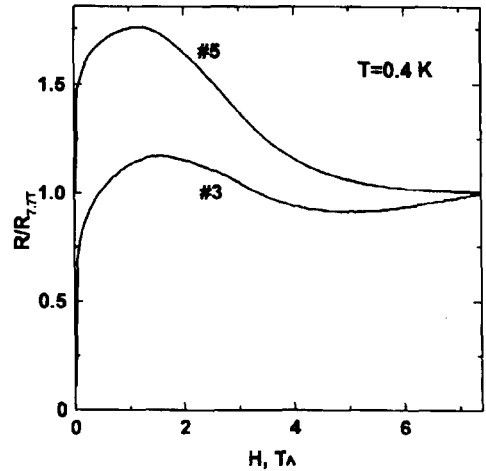


Рис.2. Зависимости от магнитного поля сопротивления в двух различных состояниях (#3 и #5), $T = 0.4 \text{ K}$, (ср. с зависимостями $R(T)$ для этих же состояний на рис.1)

серия различных состояний (рис.1, кривые #3, #4). На последнем этапе образец был выдержан при комнатной температуре около двух суток, в результате чего получилось состояние #5, по результатам измерений $R(T)$ и $R(H)$ не отличавшееся от исходного, что подтверждает обратимый характер всех изменений.

Таким образом, мы получили четыре состояния #2–#5 с разными n_h , имевшие принципиально различные зависимости $R(T)$. Для каждого состояния измерялись магнетосопротивление и его изменение с температурой. Результаты собраны на вставке рис.1 и на рис.2 и 3. Переходим к их обобщению и обсуждению.

Сверхпроводящий отклик в гранулированных материалах имеет три компоненты [9]:

- лондоновскую – отдельные гранулы, становясь сверхпроводящими, шунтируют сопротивление вокруг себя; эта компонента разрушается критическим полем $H_{c2}(T)$, что приводит к положительной производной $\partial R/\partial H$;
- джозефсоновскую – между соседними сверхпроводящими гранулами течет недиссипативный ток, создавая протяженные участки без сопротивления; разрушается полем $H_J \ll H_{c2}$;
- некогерентную – между сверхпроводящей и нормальной гранулами или между двумя сверхпроводящими, но при подавленном джозефсоновском токе, течет одночастичный ток, который меньше нормального тока из-за сверхпроводящей щели на ферми-уровне; поле H , разрушая щель, увеличивает одночастичный ток, что приводит к отрицательной производной $\partial R/\partial H$.

Все эти компоненты приводят к довольно значительным изменениям сопротивления. Поэтому само наличие большого магнетосопротивления свидетельствует о существовании в данном состоянии при данной температуре

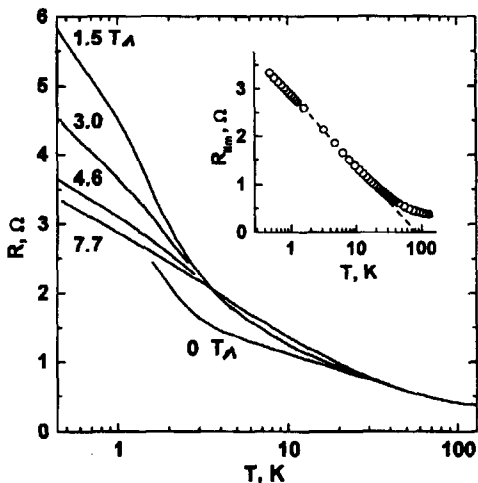


Рис.3. Температурные зависимости сопротивления в состоянии #5 в различных магнитных полях. Предельная кривая $R_{lim}(\log T)$ (поле 7.7 Тл) отдельно показана на вставке

сверхпроводящего взаимодействия, разрушающегося (или ослабевающего) под влиянием магнитного поля. Например, согласно вставке на рис.1, сверхпроводящее взаимодействие в состоянии #2 начинает проявляться при 40 К, а не при 30 К, как это можно было бы заключить из кривой $R(T)$. В наиболее резистивном состоянии #5 на кривой $R(H)$ при $T = 0.4$ К, также ясно видны проявления сверхпроводящего взаимодействия, в то время, как на кривой $R(T)$ они были замаскированы ростом R с понижением температуры.

На кривых $R(H)$ на рис.2 можно выделить все три компоненты сверхпроводящего отклика. Резкий рост сопротивления в малых полях отражает подавление магнитным полем джозефсоновских токов; область отрицательного наклона $\partial R/\partial H$ – рост одночастичного тока из-за уменьшения отношения Δ/T и, наконец, положительная производная в больших полях для #3 – подавление сверхпроводимости в гранулах. Две последние компоненты имеют одно характерное значение поля, H_{c2} , а соотношение между ними определяется температурой и структурой образца: средними размерами и плотностью сверхпроводящих гранул, а также прозрачностью контактов между ними. Экспериментально известно, что чем больше сопротивление материала в нормальном состоянии, тем больше доля некогерентной компоненты в сверхпроводящем отклике [9].

Обратимся теперь к рис.3, на котором собраны кривые $R(T)$ для состояния #5 в разных полях. Даже при самой низкой нашей температуре 0.4 К поле 7.7 Тл уже достаточно велико и производная $\partial R/\partial H$ в нем практически равна нулю (см. рис.2). Мы проверили экспериментально, что $R(H)$ насыщается к 7.7 Тл и при более высоких температурах. Это означает, что кривая $R(T)$, снятая в поле 7.7 Тл, является предельной по отношению к семейству подобных кривых в меньших полях: $R(T)_{7.7T} = R_{lim}(T)$. При этом в области температур 4–30 К семейство кривых приближается к предельной кривой снизу ($\partial R/\partial H > 0$) и выходит на предельные значения R_{lim} в полях $1.5 \div 2$ Тл. При $T < 4$ К сопротивление R , нарастая в малых полях, становится существенно больше R_{lim} , но производная $\partial R/\partial H$ в полях $1.5 \div 2$ Тл меняет знак и становится отрицательной, так что семейство приближается к предельной кривой сверху и достигает ее в полях $6 \div 7$ Тл.

Температура по оси абсцисс на рис.3 отложена в логарифмической шкале. В этой шкале предельная кривая $R(T)$ при $T < 20$ К представляет из себя прямую линию. Чтобы подчеркнуть этот основной экспериментальный результат данной работы, кривая $R_{lim}(T)$ еще раз нарисована отдельно на вставке на рис.3. Подобные логарифмические температурные зависимости наблюдались недавно в двух других семействах высокотемпературных сверхпроводников: в системе $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [10, 11] и в системе $Bi_2(Sr,La)_2CuO_{6+x}$ [12], что собственно и побудило нас произвести подобный анализ наших результатов.

Физический механизм, приводящий к логарифмической расходимости в низкотемпературном нормальном сопротивлении высокотемпературных сверхпроводников, пока неясен. Следует обратить внимание на то, что в области логарифмической зависимости от температуры сопротивление меняется в 4 раза, т.е. логарифмический член оказывается основным. Это означает, что процессы типа слабой локализации не могут быть ответственными за член с $\log T$. Трудно привлечь к объяснению этой зависимости также и эффект Кондо, поскольку кривая $R_{lim}(T)$ снята в довольно большом поле 8, а аналогичные зависимости в работах [10, 11] – даже в поле 60 Тл.

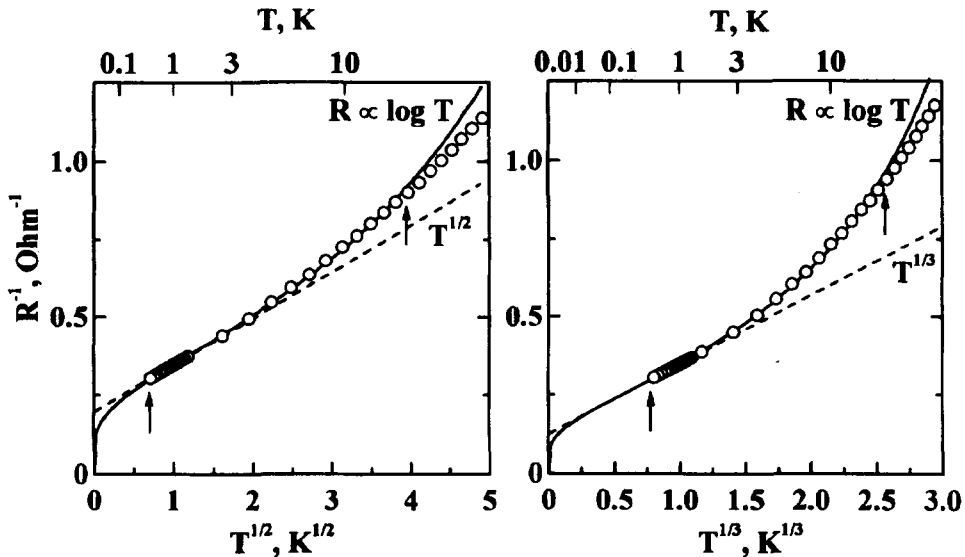


Рис.4. Предельные значения проводимости $1/R_{lim}$, построенные как функция $T^{1/2}$ и $T^{1/3}$. Сплошная линия – описание экспериментальных данных при помощи $\log T$, а стрелками указан температурный интервал, в котором это описание согласуется с экспериментом. Пунктирные прямые демонстрируют область, в которой экспериментальные данные $1/R_{lim}$ можно описать степенной функцией

Однако, в этой проблеме имеются не только теоретические, но и экспериментальные неясности. Эксперимент должен отличить зависимость

$$\Delta R \propto \log T \quad (1)$$

от зависимостей

$$1/R = a + bT^{1/n}, \quad n = 2 \text{ или } 3, \quad (2)$$

которые следуют из скейлингового описания окрестности перехода металл-диэлектрик в трехмерном материале [13] и неоднократно наблюдались экспериментально (см. [14] и имеющиеся там ссылки). На рис.4 наши результаты представлены в шкалах $T^{1/2}$ и $T^{1/3}$. Со стороны высоких температур температурный интервал, в котором экспериментальные данные описываются зависимостью (2), сужается по сравнению с описанием (1). Но на низкотемпературном конце интервала различия в описаниях (1) и (2) меньше точности измерений, и видно, что даже измерения при более низких температурах на этом образце не позволяют выбрать одно из этих двух описаний. Поэтому для выбора между описаниями (1) и (2) требуются эксперименты на других образцах и материалах.

Таким образом, в экспериментах на керамике $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ мы показали, что:

- а) магнетосопротивление (положительное в малых полях и отрицательное в больших) гораздо более чувствительно к наличию сверхпроводящего взаимодействия, чем функция $R(T)$;
- б) после разрушения сверхпроводимости магнитным полем температурные изменения сопротивления ниже 20 К очень хорошо описываются функцией $\log T$.

Авторы благодарны А.Н.Лаврову за многочисленные дискуссии. Работа частично финансировалась грантами РФФИ 96-02-17497 и INTAS-RFBR 95-302, а также Госпрограммой "Статистическая физика".

-
1. H.Claus, S.Yang, A.P.Paulicas, et al., *Physica C* **171**, 205 (1990)
 2. A.N.Lavrov and L.P.Kozeeva, *Physica C* **253**, 313 (1995)
 3. B.W.Veal and A.P.Paulicas, *Physica C* **184**, 321 (1991)
 4. G.V.Uimin, V.F.Gantmakher, A.M.Neminsky, et al., *Physica C* **192**, 481 (1992)
 5. W.H.Fietz, R.Quenzel, H.A.Ludwig et al., *Physica C* **270**, 258 (1996)
 6. В.П.Дьяконов, И.М.Фига, Н.А.Дорошенко и др., Письма в ЖЭТФ **63**, 784 (1996).
 7. H.Shaked, B.W.Veal, J.Faber, Jr., et al., *Phys.Rev. B* **41**, 4173 (1990)
 8. H.Lütgemeier, S.Schmenn, P.Meuffels, et al., *Physica C*, **267**, 191 (1990)
 9. В.Ф.Гантмахер, В.Н.Зверев, В.М.Теплинский, О.И.Баркалов, ЖЭТФ, **105**, 423 (1994).
 10. Y.Ando, G.S.Boebinger, A.Passner et al., *Phys.Rev.Lett.* **75**, 4662 (1995).
 11. Y.Ando, G.S.Boebinger, A.Passner et al., *J. Low Temp. Phys.* **105**, 867 (1996).
 12. R.Yoshizaki and H.Ikeda, *Physica C* **271**, 171 (1996)
 13. Y.Imry, *J.Appl.Phys.* **52**, 1817 (1981)
 14. В.Ф.Гантмахер, В.Н.Зверев, В.М.Теплинский, О.И.Баркалов, ЖЭТФ **103**, 1460 1993.