

УДК 538.945+537.312.62

## ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ПСЕВДОЩІЛИНИ В МОНОКРИСТАЛАХ $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Re=Y, Ho) З РІЗНИМ ВМІСТОМ КИСНЮ

Р.В. Вовк, А.А. Завгородній, М.О. Оболенський, К.А. Котвицька, О.В. Самойлов

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

Україна 61077 р. Харків-77пл. Свободи 4

E-mail: [Ruslan.V.Vovk@univer.kharkov.ua](mailto:Ruslan.V.Vovk@univer.kharkov.ua)

Надійшла до редакції 1 листопада 2008 р.

В роботі досліджено вплив кисневого дефіциту на провідність в базисній площині ВТНП-монокристалів  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Re=Y, Ho). Встановлено, що надлишкова провідність  $\Delta\sigma(T)$  монокристалів  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Re=Y, Ho) в широкому інтервалі температур  $T_c < T < T^*$  підкоряється експоненціальній температурній залежності. При цьому описання надлишкової провідності за допомогою співвідношення  $\Delta\sigma \sim (1-T/T^*)\exp(\Delta^*ab/T)$  може бути інтерпретоване в термінах теорії середнього поля, де  $T^*$  представлена, як середньопольова температура надпровідного переходу, а температурна залежність псевдощільності задовільно описується в рамках теорії кросовера БКШ-БЕК. Зниження вмісту кисню приводить до ефекту розширення температурного інтервалу реалізації псевдощільного режиму, тим самим, звужуючи область лінійної залежності  $\rho(T)$  у  $ab$ -площині.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** надлишкова провідність, допування, монокристали  $\text{YBaCuO}$ , високотемпературна надпровідність, кросовер, псевдощільний стан.

Дослідженням низькотемпературних фазових переходів до флуктуаційного (ФП) і псевдощільного (ПЩ) режимів у ВТНП-сполуках, які спостерігаються у нормальному стані при температурах поблизу і значно вище критичної ( $T_c$ ) в даний час приділяється надзвичайно велика увага. Згідно з сучасними уявленнями вважається, що саме ці фізичні явища можуть слугувати ключем до розуміння природи ВТНП. Цьому питанню присвячені вже сотні експериментальних і теоретичних робіт (див., наприклад огляд [1]). В той же час, не дивлячись на такий значний літературний матеріал дотепер неясними залишаються як сама природа походження ПЩ так і питання про її роль у формуванні надпровідного стану у ВТНП. В даний час в літературних джерелах інтенсивно дискутуються два основні сценарії виникнення псевдощільної аномалії у ВТНП-системах. Згідно з першим, виникнення ПЩ пов'язане з флуктуаціями ближнього порядку «діелектричного» типу, наприклад, антиферомагнітними флуктуаціями, хвилями зарядової та спінової густини і т.д. [1]. Другий сценарій припускає формування куперівських пар вже при температурах істотно вищих за критичну  $T^* \gg T_c$  з подальшим встановленням їх фазової когерентності при  $T < T_c$  [2,3].

Серед теоретичних робіт, що відстоюють другу точку зору, слід відзначити теорію кросовера від механізму БКШ до механізму бозе-ейнштейнівської конденсації (БЕК) [3], в якій були одержані температурні залежності псевдощільності для випадку слабкого і сильного спаровування. В той же час, як було показано в роботі [2], при достатньо високій точності вимірювань значення псевдощільності в широкому інтервалі температур можна визначити із залежностей  $\rho_{ab}(T)$  (електроопір у базисній площині) при температурах нижче за деяке характерне значення  $T^*$  (температури відкриття псевдощільності).

Найперспективнішими для досліджень в цьому питанні є сполуки  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (система 1-2-3), що пов'язано з широкими можливостями варіювання їх провідних характеристик і критичних параметрів шляхом зміни ступеня кисневої нестехіометрії [4] і повної або часткової заміни ітрію його ізоелектронними аналогами [5]. Особливий інтерес, в цьому аспекті, представляє заміна ітрію на гольмій, що має достатньо великий (більше 10  $\mu_B$ ) магнітний момент, що забезпечує парамагнетизм сполуки у нормальному стані. Проте, як відомо з літератури [6], при здійсненні заміни Y на парамагнітні іони Ho і Dy надпровідні властивості системи 1-2-3, у випадку оптимально допованих киснем зразків, не змінюються істотним чином, що, очевидно, пов'язано з локалізацією цих іонів оддалік надпровідних площин, що, у свою чергу, перешкоджає утворенню дальнього магнітного порядку. У даній роботі було досліджено вплив кисневої нестехіометрії на ПЩ-режим в монокристалах системи 1-2-3 при заміні ітрію на гольмій.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ

Монокристали  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Re=Y, Але) вирощували розчин-розплавним методом в золотому тиглі при температурах 850-970 °С, згідно методики [4]. Для проведення резистивних вимірювань були відібрані монокристали розміром: K1 ( $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) –  $0,3 \times 0,5 \times 0,1 \text{ мм}^3$ , K2 ( $\text{Ho}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) –  $2 \times 1,8 \times 0,5 \text{ мм}^3$  і K3 ( $\text{Ho}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) –  $1,9 \times 1,9 \times 0,5 \text{ мм}^3$  (найменший розмір відповідав напрямку уздовж вісі c). Кристали  $\text{Ho}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (K2 і K3) відбиралися з однієї ростової партії. Виготовлені з монокристалів експериментальні зразки відрізнялися орієнтацією площин двійникування (ДП) щодо напрямку транспортного струму в  $ab$ -площині ( $\parallel$  ДП для K2 і 45° для кристалів K1 і K3).

Для отримання зразків з оптимальним вмістом кисню кристали відпалювали в потоці кисню при температурі 370- 410 °С протягом п'яти діб. Для зменшення вмісту кисню зразки відпалювали протягом трьох - п'яти діб в потоці кисню при вищих температурах ( $T_a$ ), які вказані в таблиці. Електричні контакти виготовляли з срібних провідників, які під'єднували до кристалів за допомогою срібної пасти. Електроопір в  $ab$ -площині і вздовж вісі  $c$  вимірювали на постійному струмі до 10 мА при двох протилежних напрямках струму по методиці, детально описаній в [4]. Температуру вимірювали мідь-константановою термопарою, напругу на зразку і на зразковому опорі - нановольметрами В2-38. Дані з вольтметрів через інтерфейс автоматично передавалися на комп'ютер. Вимірювання проводили в режимі дрейфу температури, який складав близько 0,1 К/хв при вимірюваннях поблизу  $T_c$ , і близько 5 К/хв при  $T > T_c$ .

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

На рис.1 показані температурні залежності електроопору  $\rho_{ab}(T)$  монокристалів  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  (а) і  $Ho_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  (b), відповідно, виміряні в  $ab$  - площині до і після відпалювання зразків в потоці кисню при різних температурах. Резистивні параметри експериментальних зразків представлені в таблиці.

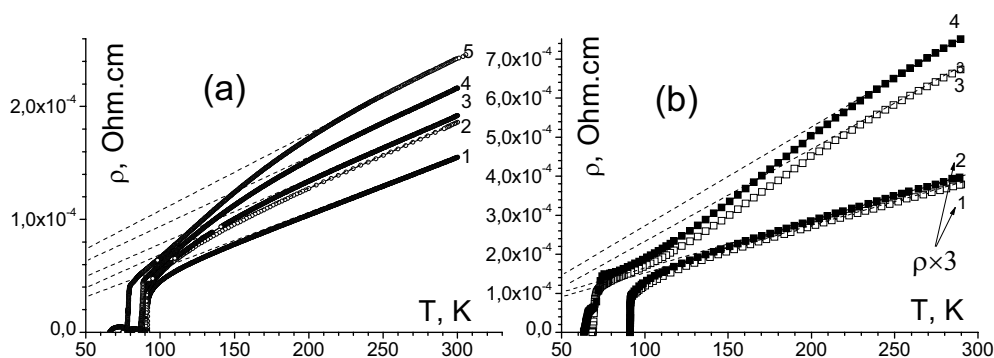


Рис.1. Температурні залежності електричного опору в  $ab$ -площині  $\rho_{ab}(T)$

(а): монокристала К1 (криві 1-5 виміряні після відпалювання зразків при температурах 670; 720; 760; 790 і 810 К, відповідно) і (b): монокристалів К2 (порожні символи) і К3 (темні символи) виміряні до і після (криві 3,4) зниження вмісту кисню. Пунктирними лініями показана екстраполяція лінійної ділянки в нульове значення температури.

Таблиця.

Параметри експериментальних зразків.

Зразок	$7-\delta$	$T_a$ , К	$T_c$ , К	$\rho_{ab}(300)$ , $\mu\text{Ohm.cm}$	$T^*$ , К	$\Delta^*_{ab}$ , меВ
К1 ( $\alpha_{LD}=45$ )	6,92	670	91,74	155	143	89,05
	6,87	720	90,85	186	171	70
	6,83	760	88,71	192	192	51,64
	6,81	790	87,89	216	215	40,43
	6,77	810	78,52	243	232	25
К2 ( $I \parallel DG$ )	6,9	710	91,3	120	188	68,02
	6,7	855	69,51	673	270	17,93
К3 ( $\alpha_{LD}=45^\circ$ )	6,9	710	91,33	125	185	69,91
	6,7	855	72,18	695	256	19,22

З рис.1 (а) видно, що характер провідності в  $ab$  - площині для зразка  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  у всіх випадках є квазіметалевим, що відображається у наявності протяглої лінійної ділянки на залежності  $\rho_{ab}(T)$ , про що детальніше буде сказано нижче. Із збільшенням температури відпалювання, і, відповідно, зниженням вмісту кисню, абсолютне значення електроопору збільшується, а критична температура зменшується. При цьому достатньо мала ширина переходу в надпровідний стан вихідного зразка ( $\Delta T_c \approx 0,3$  К) істотно зростає із збільшенням температури відпалювання, що узгоджується з літературними даними [4]. Якісно схожу поведінку відтворюють і залежності  $\rho_{ab}(T)$ , отримані для зразків  $Ho_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  до і після відпалювання (рис.1 (b)).

Як видно з рис.1, при зниженні температури нижче за деяке характерне значення  $T^*$  відбувається відхилення  $\rho_{ab}(T)$  від лінійної залежності, що свідчить про появу деякої надлишкової провідності, яка, як вже наголошувалося вище, зумовлена переходом до псевдоцілінного режиму (ПЩ) [1,2]. Температурну залежність провідності при  $T < T^*$  можна одержати із співвідношення:

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0 \quad (1)$$

де  $\sigma_0 = \rho_0^{-1} = (A + BT)^{-1}$  – провідність, що визначається екстраполяцією лінійної ділянки в нульове значення температури, а  $\sigma = \rho^{-1}$  – експериментально вимірюване значення провідності у нормальному стані.

Температурні залежності надлишкової провідності містків K1 і K2, K3 в координатах  $\ln \Delta\sigma - 1/T$  показані на рис.2 (a) і (b), відповідно. Видно, що в досить широкому температурному інтервалі ці залежності мають вид прямих, що відповідає їх описанню за допомогою співвідношення:

$$\Delta\sigma \sim \exp(\Delta^*_{ab}/T), \quad (2)$$

де  $\Delta^*_{ab}$  – величина, що визначає деякий термоактиваційний процес через енергетичну щілину – «псевдощілину». Як видно з таблиці, величина псевдощілини, розрахованої згідно (2) зменшується при зниженні вмісту кисню у декілька разів.

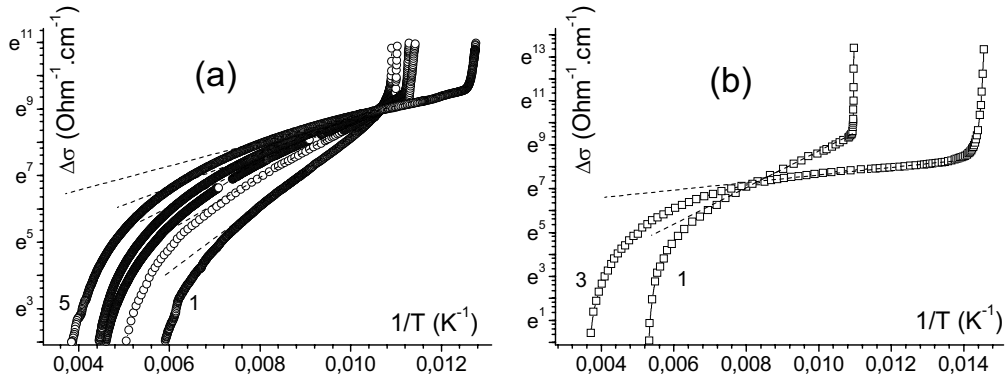


Рис.2. Температурні залежності надлишкової провідності в аб-площині для монокристалів K1 (a) і K2 (b) в координатах  $\ln \Delta\sigma - 1/T$ . Позначення кривих відповідає позначенням на рис.1 Пунктирними лініями показана апроксимація кривих рівнянням (2).

Експоненціальна залежність  $\Delta\sigma(T)$  вже спостерігалася раніше на плівкових зразках YBaCuO [2]. Як було показано в [2], апроксимація експериментальних даних може бути істотно розширена за допомогою введення співмножника  $(1 - T/T^*)$ . В цьому випадку, надлишкова провідність виявляється пропорційною густині надпровідних носіїв  $n_s \sim (1 - T/T^*)$  і обернено пропорційною кількості пар  $\sim \exp(-\Delta^*/kT)$ , зруйнованих тепловим рухом:

$$\Delta\sigma \sim (1 - T/T^*) \exp(\Delta^*_{ab}/T). \quad (3)$$

При цьому  $T^*$  розглядається як середньопольова температура надпровідного переходу, а температурний інтервал  $T_c < T < T^*$ , в якому існує псевдощілинний стан, визначається жорсткістю фази параметра порядку, який, в свою чергу залежить від дефіциту кисню або концентрації допуючого елемента. Апроксимація залежностей  $\Delta\sigma(T)$  формулою (2) показана на рис.2 пунктирними лініями. Таким чином, використовуючи методику, запропоновану в [2] по експериментальній кривій  $\ln \Delta\sigma$  можна побудувати температурну залежність  $\Delta^*_{ab}(T)$  до температури  $T^*$ .

На рис.3 показані температурні залежності псевдощілини в приведених координатах  $\Delta^*(T)/\Delta_{\max} - T/T^*$  ( $\Delta_{\max}$  – значення  $\Delta^*$  на плато оддалік  $T^*$ ). Як наголошувалося вище, в роботі [3] температурні залежності псевдощілини були одержані раніше в рамках теорії кросовера БКШ-БЕК. У загальному випадку ці залежності описуються рівнянням:

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \Delta(0) \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sqrt{\frac{T}{\Delta(0)}} \exp\left[-\frac{\Delta(0)}{T}\right] \left[ 1 + \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{\sqrt{x_0^2 + 1} - 1}{T/\Delta(0)}}\right) \right], \quad (4)$$

де  $x_0 = \mu/\Delta(0)$  ( $\mu$  – хімпотенціал системи носіїв;  $\Delta(0)$  – величина енергетичної щілини при  $T=0$ ), а  $\operatorname{erf}(x)$  – функція помилок.

У граничному випадку  $x_0 \rightarrow \infty$  (слабкого спаровування) аналітичний вираз (4) приймає вигляд:

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \Delta(0) \sqrt{2\pi\Delta(0)T} \exp\left[-\frac{\Delta(0)}{T}\right], \quad (5)$$

добре відомий в теорії БКШ. В той же час для межі сильних взаємодій в 3-вимірному випадку ( $x_0 < -1$ ) формула (4) перетвориться в:

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sqrt{-x_0} \left(\frac{\Delta(0)}{T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{\sqrt{\mu^2 + \Delta^2(0)}}{T}\right]. \quad (6)$$

Залежності  $\Delta^*(T)/\Delta(0)$  від  $T/T^*$ , розраховані згідно (5), (6) в наближенні середнього поля в рамках теорії кросовера БКШ-БЕК [3] для значень параметра кросовера  $\mu/\Delta(0)=10$  (межа БКШ), -2, -5, -10 (межа БЕК) показані на рис.3 пунктирними лініями.

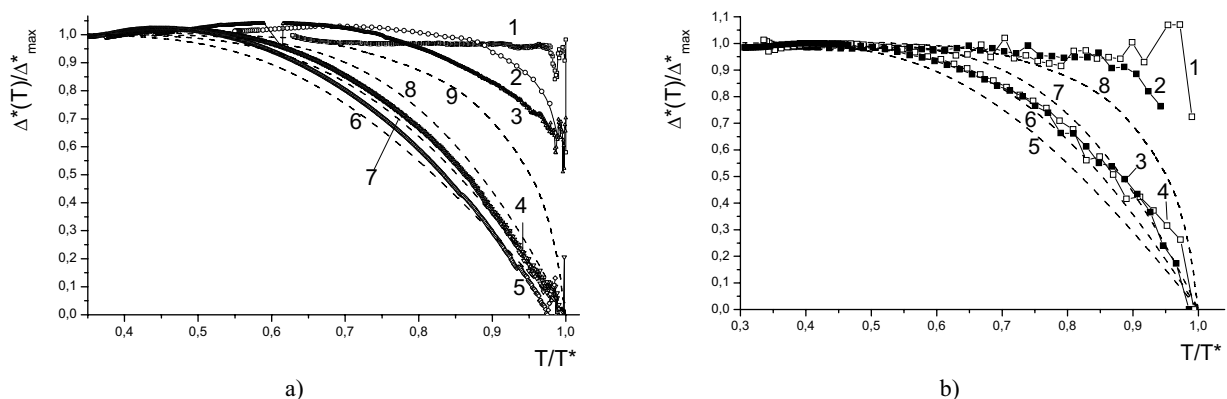


Рис.3. Температурні залежності псевдощільни монокристалів K1 (a) і K2, K3 (b) в приведених координатах  $\Delta^*(T)/\Delta^*_{\max} - T/T^*$  ( $\Delta^*_{\max}$  – значення  $\Delta^*$  на плато оддалік  $T^*$ ). Позначення кривих відповідає позначенням на рис.1. Пунктирними лініями показані залежності  $\Delta^*(T)/\Delta(0)$  від  $T/T^*$ , розраховані згідно [3] для значень параметра кросовера  $\mu/\Delta(0)=10$  (межа БКШ), -2, -5, -10 (межа БЕК) – показані на рис.3 (a) і 3 (b) пунктирними лініями (6-9) і (5-8), відповідно.

Видно, що для обох видів сполук у випадку оптимально допованих киснем зразків температурна залежність псевдощільни показує досить значну розбіжність з теорією [3], як це вже спостерігалось раніше для плівкових зразків  $YBaCuO$  з близьким рівнем відхилення від кисневої стехіометрії [2]. В той же час, для кисневодефіцитних зразків, враховуючи деяку умовність визначення величини відкриття псевдощільни  $T^*$  по відхиленню залежності  $\rho_{ab}(T)$  від лінійної поведінки, узгодження експерименту з теорією можна вважати цілком задовільним.

Як видно з рис.2, у міру наближення до  $T_c$  відбувається різке зростання величини  $\Delta\sigma$ . З теорії [7] відомо, що поблизу  $T_c$  надлишкова провідність зумовлена процесами флуктуаційного спаровування носіїв. Якщо визначати температуру переходу з ПЩ у ФП-режим  $T_f$  по точці відхилення величини  $\ln\Delta\sigma$  вгору від лінійної залежності  $\ln\Delta\sigma(1/T)$  [2] можна оцінити відносну протяглість існування ПЩ-режиму як:

$$t^* = (T^* - T_f) / T_f \quad (7)$$

Результати розрахунків показують, що у випадку кристала K1, при збільшенні дефіциту кисню відбувається значне загальне відносне розширення температурної області реалізації ПЩ від  $t^*=0,4585$  до  $t^*=1,8769$  у міру звуження області існування ФП.

Слід також відзначити, що всі характерні зміни форми температурних залежностей псевдощільни і абсолютних значень резистивних параметрів, які спостерігалися в процесі відпалювання зразків при кімнатних температурах у разі сполуки  $Ho_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  носили набагато яскравіше виражений характер у порівнянні із зразками  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Очевидно, у разі зразків сполуки  $Ho_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  певну роль на структурний порядок в системі відіграє заміна ітрію на гольмій, що має набагато більший іонний радіус, що, у свою чергу, приводить до зміни взаємодії іонів кисню в  $CuO$ -площинах. Дійсно, як відомо з літератури [8], при заміні ітрію на інші рідкоземельні елементи з великим іонним радіусом відбуваються значні якісні зміни в залежностях  $T_c(\delta)$ . При цьому характерна для  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  залежність  $T_c(\delta)$  з двома плато при 60 і 90 К вироджується в набагато різкішу монотонну залежність, а орто-II структура не реалізується взагалі [8]. Таким чином, можна припустити, що у разі відхилення від стехіометрії по кисню сполука  $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  повинна характеризуватися набагато більш розупорядкованою кисневою надструктурою у порівнянні з  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

## ВИСНОВКИ

На закінчення стисло підсумуємо основні результати, одержані в даній роботі. Зниження ступеня допування киснем монокристалів  $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $Re=Y, Ho$ ) приводить до значного звуження інтервалу лінійної залежності  $\rho_{ab}(T)$  і розширення області реалізації псевдощільниного режиму. При цьому надлишкова провідність підкоряється експоненціальній температурній залежності в широкому інтервалі температур  $T_f < T < T^*$ , а температурна залежність псевдощільни - задовільно описується в рамках теорії кросовера БКШ-БЕК.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Садовский М.В. Псевдощель в высокотемпературных сверхпроводниках // УФН. -2001. -Т.171, №5. - С.539-564.
2. Прокофьев Д.Д., Волков М.П., Бойков Ю.А. Величина и температурная зависимость псевдощели в  $YBaCuO$ , полученные из резистивных измерений // ФТТ. - 2003. – Т.45, №7. - С.1168-1176.
3. Babaev E., Kleinert H. Nonperturbative XY-model approach to strong coupling superconductivity in two and three dimensions // Phys. Rev. B. - 1999. - Vol.59. – P.12083-12089.
4. Вовк Р.В., Оболенский М.А., Завгородній А.А., Бондаренко А.В., Гулатис И.Л., Чеботаев Н.Н. Влияние

4. Вовк Р.В., Оболенский М.А., Завгородний А.А., Бондаренко А.В., Гулатис И.Л., Чеботаев Н.Н. Влияние перераспределения лабильного кислорода на псевдощелевое состояние в бездвойниковых монокристаллах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  // ФНТ. -2007. -Т.33, №8. - С.931-934.
5. Vovk R.V., Obolenskii M.A., Zavgorodniy A.A., Bondarenko A.V., Goulatis I.L., Chroneos A.I. Excess conductivity and pseudo-gap state in YBCO single crystals slightly doped with Al and Pr // J. Mater. Sci: Mater. in Electron. - 2007. - Vol.18. - P.811-815.
6. Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников / Под редакцией Д.М. Гинзберга. - М.: Мир, 1990.
7. Асламазов Л.Г., Ларкин А.И. Влияние флуктуаций на свойства сверхпроводника при температуре выше критической // ФТТ. – 1968. - Т.10, №4. – С.1104-1111.
8. Lutgemeier H., Schmenn S., Meuffels P., Storz O., Schollhorn R., Niedermayer Ch., Heinmaa I., Baikov Yu. A different type of oxygen order in  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$   $\text{HT}_c$  superconductors with different Re ionic radii // Physica C. - 1996. - Vol.267. - P.191-203.

**TEMPERATURE DEPENDENCES OF PSEDOGAP IN  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Re=Y, Ho) SINGLE CRYSTALS WITH DIFFERENT OXYGEN CONTENTS**

**R.V. Vovk, A.A. Zavgorodniy, M.A. Obolenskii, K.A. Kotvitskaya, A.V. Samoylov**

*V.N. Karazin Kharkiv National University*

*4, Svoboda sq., 61077, Kharkiv, Ukraine*

*E-mail: [Ruslan.V.Vovk@univer.kharkov.ua](mailto:Ruslan.V.Vovk@univer.kharkov.ua)*

In present work the temperature dependence of the ab-plane conductivity of  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Re=Y, Ho) single crystals with the system of the unidirectional twin boundaries was investigated. The excess conductivity  $\Delta\sigma(T)$  for the  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Re=Y, Ho) single crystals shows exponential dependence in the wide temperature range  $T_f < T < T^*$ . In addition ratio  $\Delta\sigma \sim (1-T/T^*)\exp(\Delta^*_{ab}/T)$  can be interpreted in the mean field theory, where  $T^*$  represents as mean field temperature of superconducting transition and temperature dependence of the pseudogap can be described satisfactorily in term of crossover BSC-BEK theory. Decrease of oxygen show the wider temperature range of PA realization but linear part of  $\rho(T)$  in ab-plane becomes narrower.

**KEYWORDS:** excess conductivity, doping, YBaCuO single crystals, high temperature superconductivity, crossover, pseudogap state.