

УДК:537.312.62

**АНИЗОТРОПИЯ ПРОВОДИМОСТИ И ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ
ЗАРЯДОВОЙ ПЛОТНОСТИ В СЛОИСТЫХ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ**Л.И. ГУРСКИЙ¹, Н.А. КАЛАНДА²¹ *Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь*² *Объединенный Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси**Поступила в редакцию 30 марта 2007*

Установлено влияние отжигов в окислительной среде на электропроводность и сверхпроводящие свойства кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Определено перераспределение электронной плотности между структурно неэквивалентными плоскостями Cu_2O_2 и Cu_1O_x в монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Изучено влияние кислородного упорядочения в цепочечных слоях $\text{O}-\text{Cu}_1-\text{O}$ на физические свойства кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в зависимости от температуры отжига.

Ключевые слова: уровень Ферми, сверхпроводник, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, электронная плотность, проводимость, кристаллы.

Введение

Плотность носителей заряда $N(E_F)$ на уровне Ферми, определяемая плотностью состояний в 2D и 1D энергетических зонах кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, влияет на их электропроводность σ [1, 2]. Повышение концентрации кислорода в позициях O4 ведет к окислению части катионов меди до зарядового состояния $\text{Cu}:3d^8(\text{Cu}^{3+})$, при этом увеличивается парциальная плотность электронных состояний медно-кислородных цепочек O4–Cu1–O4 в слоях Cu_1O_x и соответственно электропроводность σ_{ab} кристалла в базовой плоскости ab . Кроме того, повышение концентрации кислорода δ до значений, близких к 7, и создание длинноцепочечного упорядочения в линейных группах Cu_1O_x вдоль кристаллоструктурной оси b ведет к изменению электронной плотности в квадратных сетках Cu_2O_2 и в цепочечных слоях Cu_1O_x . Одновременно происходит усиление связи между плоскостями Cu_2O_2 и Cu_1O_x в кристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и увеличение электропроводности σ_c вдоль оси c , определяемое процессами переноса заряда по цепочке Cu1–O1–Cu2 [3–5]. В ряде работ исследовалось влияние отжигов при различных давлениях кислорода на электропроводность и изменение электронной плотности в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [6, 7]. Тем не менее до настоящего времени нет анализа результатов по влиянию термоциклирования на электропроводность и ее анизотропию ($\eta = \sigma_{ab}/\sigma_c$) монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, что позволило бы предложить оптимальные режимы термоциклирования для получения образцов с требуемыми сверхпроводящими свойствами.

Методика эксперимента

В данной работе в качестве исходных реагентов при приготовлении шихты использовались оксиды Y_2O_3 , BaO и CuO марки о.с.ч. Кристаллы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ выращивались в условиях направленного массопереноса вещества из верхней таблетки в нижнюю вследствие существования градиента концентрации между контактирующими парами с различным химическим составом [5, 8]. По данным рентгеновских исследований установлено, что кристаллы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, выращенные без дополнительного отжига в кислородной среде, содержали смесь фаз: орторомбическую и тетрагональную с усредненным содержанием кислорода $\delta=0,6$. Температура начала перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) была 31 К, а ширина перехода в сверхпроводящее состояние (ΔT) составляла 11 К.

Результаты и их обсуждение

Для изучения влияния термоциклирования на особенности электропроводности $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, в котором сосуществовали области орторомбической и тетрагональной структуры, проводилось измерение электропроводности σ_{ab} в плоскости ab и перпендикулярно ей σ_c на каждом этапе термоциклирования при $pO_2=5 \times 10^5$ Па. На первом этапе термоциклирующего отжига температуру увеличивали со скоростью 150 К/ч до 820 К и поддерживали постоянной в течение 50 ч. Установлено коррелированное увеличение значений электропроводности σ_{ab} и σ_c кристалла в течение изотермического отжига при 820 К (рис. 1). В связи с тем, что значения σ_c изменяются быстрее, чем σ_{ab} следует, что межплоскостная электропроводность σ_c более чувствительна к изменению состояния анионной подрешетки, чем плоскостная σ_{ab} .

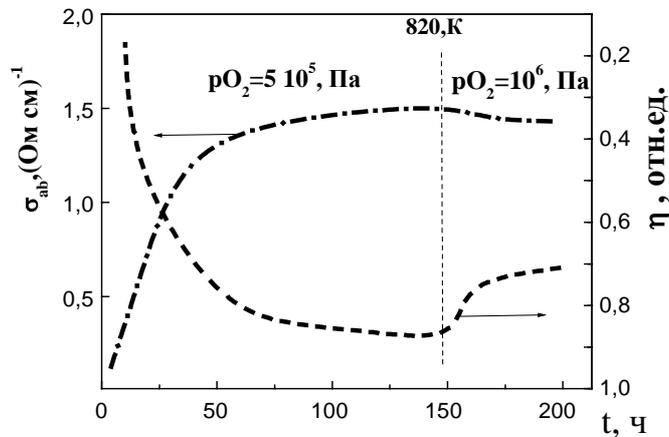


Рис. 1. Кинетическая зависимость электропроводности σ_{ab} и параметра корреляции η кристалла $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ на первом этапе термоциклирующего отжига

После первого этапа термоциклирования, согласно рентгеновским данным, обнаружено увеличение орторомбического искажения $\Delta_{(b-a)}$ кристаллической решетки, что обусловлено ростом плотности заселенности атомами кислорода кристаллоструктурных положений ($O_{1/2}$). При этом увеличивается ковалентность связи вдоль кристаллоструктурного направления c и уменьшается длина связи $Cu1-O1-Cu2$, что стимулирует изменение электронной плотности в квадратных сетках слоев Cu_2O_2 и в цепочечных слоях Cu_1O_x и ведет к увеличению концентрации свободных носителей заряда на антисвязывающих гибридизированных орбиталях $Cu3d_{(x^2-y^2)}-O_{2p}$ [8, 9]. Увеличение давления кислорода от 5×10^5 Па до 10^6 Па на первом этапе термоциклирования при 820 К приводит к уменьшению σ_{ab} и η . Значения σ_c уменьшаются быстрее, чем σ_{ab} (рис. 1). Кроме этого, величина орторомбического искажения $\Delta_{(b-a)}$ понижались с $0,054(7) \text{ \AA}$ до $0,037(3) \text{ \AA}$, а значения параметра c увеличивались

от 11,720(4) Å до 11,751(5) Å. В этом случае уменьшение σ_c связано с понижением степени ковалентности связи вдоль оси c , что обусловлено уменьшением степени перекрытия волновых функций электронов, расположенных на $\text{Cu}3d_{(z^2)} - \text{O}_{2pz}$ электронных орбиталях. Указанная

выше закономерность подтверждается увеличением параметра кристаллической решетки c . В этом случае при выравнивании коэффициентов заполнения позиций $(\frac{1}{2}00)$ и $(0\frac{1}{2}0)$ происходит изменение электронной плотности в цепочечных слоях Cu_1O_x и в квадратных сетках слоев Cu_2O_2 , что приводит к уменьшению плотности носителей заряда на уровне Ферми, как в плоскости ab , так и вдоль оси c и соответственно к уменьшению σ_{ab} и σ_c .

При выравнивании коэффициентов заполнения позиций $(\frac{1}{2}00)$ и $(0\frac{1}{2}0)$ происходит уменьшение плотности свободных носителей заряда в квадратных сетках слоев Cu_2O_2 , которое можно объяснить на основании следующих рассуждений. Согласно выражению $\sigma_{эл} = N(E_F)e^2V_F^2\tau$, где $N(E_F)$ — плотность носителей заряда на уровне Ферми, e — заряд электрона, V_F — скорость электронов на уровне Ферми, $\tau(T)$ — время между столкновениями свободных носителей заряда изменение электропроводности (σ) кристалла при увеличении давления кислорода до 10^6 Па, связано с изменением $N(E_F)$, τ и описывается следующим соотношением: $\Delta\sigma_{ab} \sim \Delta N(E_F)\Delta\tau$ (1). В выражении (1) множитель ΔV_F отсутствует, так как содержание кислорода в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ влияет на длину связи $\text{Cu}-\text{O}$, а не на скорость электронов на уровне Ферми (V_F) [10–13]. При температурах, превышающих температуру Дебая, (300–400 К для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$), время релаксации определяется выражением: $\tau^{-1} = V_F l^{-1} + 2\pi\hbar\lambda\kappa_\beta T$ (2), где V_F — скорость носителей заряда на уровне Ферми, l — длина свободного пробега, λ — электрон-фононная постоянная, \hbar — постоянная Планка, κ_β — постоянная Больцмана [11, 14]. Первое слагаемое учитывает упругое электронное рассеяние на неупорядоченных квазистатически распределенных кислородных вакансиях и определяется их концентрацией (δ), поэтому $\Gamma^{-1} \cong \delta$. Второе слагаемое учитывает неупругое рассеяние на колебаниях кристаллической решетки (фононах). При изотермическом отжиге при 820 К в течение 48 ч изменение электропроводности обусловлено в основном первым членом выражения (2), вторым слагаемым можно пренебречь, и тогда выражение (1) можно представить в виде: $\Delta\sigma_{ab} \sim \Delta N(E_F)\Delta\delta$ (3). При увеличении давления кислорода количество кислородных вакансий уменьшается, поэтому изменение величины $\Delta\delta$ не приведет к понижению значений электропроводности. Следовательно, понижение значений $\Delta\sigma_{ab}$ обусловлено уменьшением концентрации свободных носителей заряда на уровне Ферми ($\Delta\sigma \sim \Delta N(E_F)$) из-за перехода электронов из цепочечных слоев Cu_1O_x в квадратные сетки Cu_2O_2 .

При измерении электропроводности в ходе изотермического отжига при 1020 К и $p\text{O}_2 = 5 \times 10^5$ Па (второй этап) установлено, что значения σ_{ab} и η увеличивались в первые 0,5 ч (рис. 2). Рост величины параметра η указывает на более быстрое увеличение значений электропроводности σ_c , чем σ_{ab} . В последующие 1,5 ч значения σ_{ab} практически были постоянными, а величина параметра η начинает уменьшаться (рис. 2). Известно, что при увеличении температуры отжига (второй этап) кислород становится более подвижным, что должно способствовать его перераспределению по объему кристалла, разрыву непрерывных медь-кислородных цепочек $\text{O}_4-\text{Cu}_1-\text{O}_4$ и десорбции кислорода из кристалла. По-видимому, в первые 0,5 ч отжига процесс перераспределения кислорода по объему кристалла превалирует над процессом разрушения медь-кислородных цепочек $\text{O}_4-\text{Cu}_1-\text{O}_4$ и процессом десорбции кислорода из $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, что способствует увеличению значений σ_{ab} и η .

Кроме того, изменение σ_{ab} и η в течение второго этапа отжига можно объяснить на основании следующих рассуждений. Известно, что кислородные дефекты в процессе синтеза соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при температурах 1260–1270 К и $p\text{O}_2 = 0,21$ Па могут образовываться не только в цепочечном слое Cu_1O_x , но и в квадратных сетках плоскостей Cu_2O_2 [15]. Две двумерные энергетические зоны (2D), образованные гибридными $d_{(x^2-y^2)}$ орбиталями

атомов меди $\text{Cu}(2)$ и $2p$ орбиталями атомов кислорода 02 и 03 , принадлежащих Cu_2O_2 плоскости, пересекаемые уровнем Ферми и в основном определяющие сверхпроводящие характеристики соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, более чувствительны к уменьшению концентрации кислорода, чем одномерные зоны (1D), обусловленные $\text{O}_4-\text{Cu}_1-\text{O}_4$ цепочками в слое Cu_1O_x .

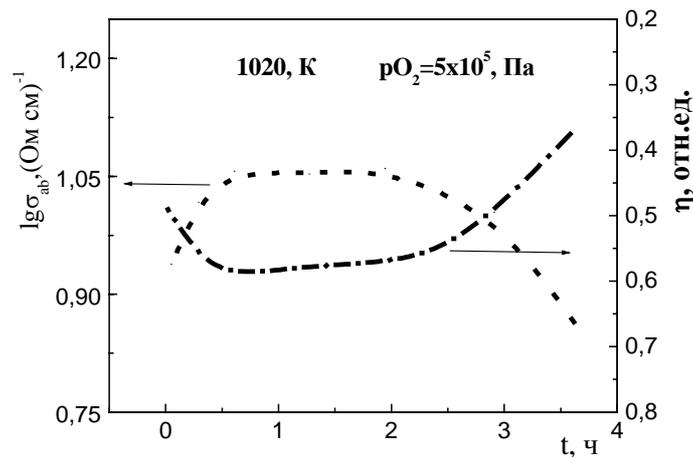


Рис. 2. Кинетическая зависимость электропроводности σ_{ab} и параметра корреляции η кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на втором этапе термоциклирования.

В связи с тем, что атомы кислорода в плоскостях Cu_2O_2 более сильно связаны с кристаллической матрицей и менее подвижны, чем в плоскостях Cu_1O_x , устранение кислородных дефектов в плоскостях Cu_2O_2 соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ возможно только при более высоких температурах отжига (>820 K). Таким образом, увеличение σ_{ab} и η на втором этапе термоциклирования (1020 K в течение 0,5 ч), можно объяснить исчезновением кислородных дефектов в плоскостях Cu_2O_2 и соответственно повышением электронной плотности в энергетических зонах 2D, а также более равномерным распределением атомов кислорода по объему кристалла. Практически постоянные значения σ_{ab} и незначительное уменьшение η в последующие 1,5 ч отжига может быть обусловлено несколькими конкурирующими процессами. С одной стороны, происходит ликвидация кислородных дефектов в плоскостях Cu_2O_2 и однородное распределение атомов кислорода по объему кристалла, а с другой стороны, имеет место процесс разрыва непрерывных медь-кислородных O4–Cu1–O4 цепочек и десорбция кислорода. После второго этапа термообработки монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в течение 2 ч ширина перехода в сверхпроводящее состояние уменьшилась (таблица), что указывает на повышение равномерности распределения кислорода в анионной подрешетке кристалла.

Сверхпроводящие характеристики кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на различных этапах термоциклирования

T_c (K)	ΔT (K)	Температура отжига (K)	Время отжига (ч)
89	11	820	48
86	5	1020	2
79	6	1020	25
91,5	0,5	720	25

При продолжительности отжига более 2 ч значения σ_{ab} и η уменьшаются, что указывает, и экспериментальные факты это подтверждают, на преимущественную реализацию процесса десорбции кислорода и разрыва непрерывных медь-кислородных цепочек O4–Cu1–O4. В закаленных образцах после второго этапа отжига в течение более 2 ч ширина перехода в сверхпроводящее состояние увеличивались, а значения T_c уменьшились (таблица). Из вышесказанного следует, что на втором этапе термоциклирования кислород подвижен и обладает достаточной тепловой энергией для диффузии в кристалле, поэтому для максимального улучшения сверхпроводящих характеристик соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ время их отжига должно соответствовать 0,5 ч.

На третьем этапе термоциклирования путем комбинированных условий охлаждения кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ происходит оптимальное их насыщение кислородом и формирование длинноцепочечного упорядочения анионов в линейных группах O4–Cu1–O4. Установлено, что наибольшими значениями σ_{ab} и η обладали кристаллы охлажденные, от 1020 К до 870 К со скоростью 50–40 К/ч, а в интервале 870–720 К — со скоростью 5–1 К/ч.

Заключение

При термоциклировании (первый этап — нагрев до 820 К и изотермический отжиг в течение 50 ч; второй этап — нагрев до 1020 К и изотермический отжиг в течение 0,5 ч, третий этап — охлаждение от 1020 К до 870 К со скоростью 50–40 К/ч, а в интервале 870–720 К — при скорости охлаждения 5–1 К/ч) и $p\text{O}_2=5 \times 10^5$ Па происходит насыщение образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ кислородом, формирование длинноцепочечного упорядочения кислорода в линейных группах O4–Cu1–O4 вдоль кристаллоструктурной оси b элементарной ячейки и изменение электронной плотности в квадратных плоскостях Cu_2O_2 и в цепочечных фрагментах Cu_1O_x . Кроме этого, в квадратных сетках плоскостей Cu_2O_2 в процессе термоциклирования происходит уменьшение количества кислородных дефектов, образующихся при синтезе соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

CONDUCTIVITY ANISOTROPY AND REDISTRIBUTION OF CHARGE FIRMNESS IN LAYERED HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS

L.I. GURSKII, N.A. KALANDA

Abstract

Established the influence of those temperature-cycling it is annealing to the electrical conductivity and the superconductive properties of crystals $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Is examined the redistribution of electron density between the structurally nonequivalent planes Cu_2O_2 and Cu_1O_x in single crystals $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Is investigated the influence of oxygen ordering in the linear arrays O–Cu1–O on the physical properties of crystals $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ with the temperature-cycling annealing.

Литература

1. Каплан М.Д. // Высокотемпературная сверхпроводимость. Актуальные проблемы. 1989. Вып. 2. С. 184–217.
2. Грушевская Г.В., Гурский Л.И. // Тр. III Междунар. науч.-техн. конф. 26–28 мая 2004 г., Новополюцк. Новополюцк, 2004. С. 179–184.
3. Shining Z, Xigkui Z, Ziran X. et al. // Chinese Phys. Lett. 1989. Vol.6, N4. P.185–188.
4. Fiory A.T., Gurbich M, Cava R.J. // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 36, N 13. P. 7262–7265.
5. Fink J, Nucker N, Romberg H.A. et al. // J. Res. Develop. 1989. Vol. 33, N 3. P. 372–381.
6. Шаталова Г.Е., Хохлова С.И., Сухаревский Б.Я. и др. // Кристаллография. 1990. Т. 35, вып. 3. С. 727–731.
7. Новиков А.И., Журавлев В.Д., Швайко-Швайковский В.Е. и др. // Неорганические материалы. 1993. Т. 29, N 4. С. 574–577.
8. Лавров А.Н., Козеева Л.П. // Неорганические материалы. 1998. Т. 34, N 11. С. 1394–1403.
9. Бойко Б.Б., Каланда Н.А., Паньков В.В. и др. // Докл. АН БССР. 1991. Т. 35, N 10. С. 881–883.
10. Каланда Н.А., Трухан В.М., Кецо В.А. // Инженерная физика. 2002, N 3. С. 39–43.
11. Нелсон Д. Высокотемпературные сверхпроводники. М., 1990.
12. Kalanda N.A., Kurochkin L.A., Ignatenko A.A. // Third Intern. Conf. "Single crystal growth, strength problems and heart mass transfer". Obninsk, 2000. Vol. 1. P. 196–201.
13. Kalanda N.A., Kurochkin L.A., Gololobov E.M. et al. // Third Intern. Conf. "Single crystal growth, strength problems, and heart mass transfer". 2000. Vol. 1. P. 190–195.
14. Киселев А.А. Высокотемпературная сверхпроводимость. Л., 1990.
15. Wille L.T., Silverstein M.B., Burmester C.P. et al. // J. of Superconductivity. 1997. Vol. 10, N. 4. P. 23–25.