ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА И ВЫСОКОГО ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССОВ РЕЛАКСАЦИИ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ YBaCuO

Оболенский М.А., Бондаренко А.В., Вовк Р.В., Самойлов А.В.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

В работе исследована эволюция энергии активации релаксациооных процессов кислороддефицитных соединений YBaCuO в условиях приложения высокого гидростатического давления до 14 квар и отжига при комнатных температурах. Полученные значения энергии активации находятся в разумном соответствии со значениями энергии активации самодиффузии кислорода, что подтверждает вывод о том, что релаксация электросопротивления под влиянием внешних факторов обусловлена перераспределением кислорода.

Исследование новых высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), первые из которых были открыты в конце 1986 г. в швейцарской лаборатории IBM Беднорцем и Мюллером, имеет большое значение как для объяснения природы сверхпроводимости этих соединений, так и с чисто прикладной точки зрения. Среди ВТСП наиболее полно и всесторонне исследованное соединение YBaCuO. Это обусловлено рядом причин: этот сверхпроводник имеет высокую критическую температуру (Tc) и наибольшую токонесущую способность в сильных магнитных полях; можно относительно легко получить однофазные керамические и литые образцы; физические свойства, в том числе и сверхпроводные, можно легко изменить варьируя кислородный индекс δ или легированием; существует возможность получать высококачественные монокристаллы относительно больших размеров.

Совокупность магнитных, оптических, структурных и других исследований физических свойств соединений YBaCuO, показывают наличие в таких соединениях неравновесного состояния при некоторой степени недостатка кислорода. Важную роль при этом играют внешние факторы, такие как температура и высокое давление, которые могут индуцировать различные релаксационные процессы.

В данной работе представленные результаты исследований барических, температурных и временных зависимостей проводимости монокристаллов YBaCuO с различной степенью дефицита кислорода $0.1 \le \delta \le 0.6$ и широком интервале температур $30 \le T \le 330$К и давления $0 \le P \le 11$бар.

Гидростатическое давление создавали в автономной камере типа поршень-цилиндр по методике описанной в [1]. Величину давления определяли с помощью манганинового манометра, температуру - медь -константановой термопарой, вмонтированной во внешнюю поверхность камеры. Электросопротивление в ab - плоскости измеряли по стандартной 4-х контактной схеме на постоянном токе 1-10 мА.

Монокристаллы YBaCuO выращивали на кафедре физики низких температур ХНУ раствор-расплавным методом с использованием в качестве растворителя излишка соединений CaO и BaCuO [2] в золотом тигле. С целью повышения Tc образцы насыщали кислородом путем их отжига при температуре 400-450°C на протяжении 3-4 суток в потоке кислорода. При такой методике термообработки удельное сопротивление составляло 200 мкОм.см, температура сверхпроводящего перехода Tc=92К, а его ширина Tc≈0.3К. Известно, что при повышении температуры отжига кристаллов YBaCuO содержание кислорода уменьшается. Монокристаллы, исследованные в этой работе, отжигали при температурах 700°C и 800°C на протяжении суток. После отжига кристаллы охлаждались до комнатной температуры, на протяжении 1-2 минут, монтировались в измерительной ячейке и через 15 минут проводились резистивные измерения. Их критические температуры равнялись 40К для первого кристалла и 45К для второго.

После окончания измерений образцы отогревались к комнатной температуре и через 20 часов проводились повторные измерения. При этом электросопротивление образцов понижалось, а критическая температура повышалась. После дальнейшей выдержки образцов при комнатной температуре на протяжении 5 суток электросопротивление выходило на насыщение (то есть не изменялось). Максимальное относительное уменьшение электросопротивления составило около 40%, а рост Тс - около 5К.

Уменьшение электросопротивления при комнатной температуре после быстрого охлаждения кристаллов от температур 700-800°С может быть вызвано несколькими факторами:

1. Релаксацией термомеханических напряжений, которая возникает при быстром охлаждении. Как известно, релаксация напряжений в монокристаллах YBaCuO осуществляется посредством двойникования. Расстояние между двойниками составляет 10-40 А. Длина свободного пробега носителей в стехиометрических по кислороду образцах оценивается в пределах 50-500 А, а в кислороддефицитных образцах она еще меньше. Поэтому уменьшение электросопротивления за счет релаксации термомеханических напряжений сложно объяснить, поскольку изменение электросопротивления достигает 40%, кроме того вероятность возникновения существенных термомеханических напряжений представляется сомнительной, учитывая малые размеры исследуемых образцов (2х0.5х0.05мм3).

2. Наиболее вероятной причиной уменьшения электросопротивления является перераспределение кислорода в плоскостях Cu(1)-O(1). Например, неупорядоченное высокотемпературное распределение атомов O(1) сменяется упорядоченным распределением при низких температурах. Такое объяснение представляется достоверным, если учесть высокое остаточное электросопротивление кристаллов с дефицитом кислорода, который свидетельствует о большом вкладе в электросопротивление процессов рассеивания на дефектах структуры и большое его изменение (40%) в процессе выхода на насыщение. При этом скорость релаксации электросопротивления существенно зависит от температуры, что свидетельствует о термоактивационном характере процесса релаксации.

В пользу этого предположения свидетельствуют и результаты измерений изотермической релаксации электросопротивления под действием гидростатического давления представленные на рис.1. Как видно из рис., время релаксации электросопротивления к равновесному значению составляет около 50 часов при температуре 293К. Необходимо отметить, что релаксация электросопротивления после приложения (снятия) давления наблюдалась и при низких температурах. Однако скорость релаксации резко уменьшалась при снижении температуры, а при температуре жидкого азота никаких изменений не наблюдалось на протяжении семи суток, что свидетельствует о термоактивационном механизме релаксации электросопротивления.

Учитывая этот факт и сопоставляя временные зависимости релаксации электросопротивления в процессе отжига при комнатных температурах и приложении гидростатического давления, мы получили, что изменение давления на 1 кбар эквивалентно изменению температуры на 17 К. Используя метод изменения наклона кривых и метод разрезов была определена энергия активации процесса в обоих случаях. Из измерений была получена энергия активации 3•104 К. При этом следует отметить, что после выдержки образцов на протяжении 20 часов при комнатной температуре величина энергии активации в первом случае увеличилась до 12•104К. Такая зависимость энергии активации от времени выдержки образца при фиксированной температуре свидетельствует о том, что энергия активации является функцией распределения кислорода.

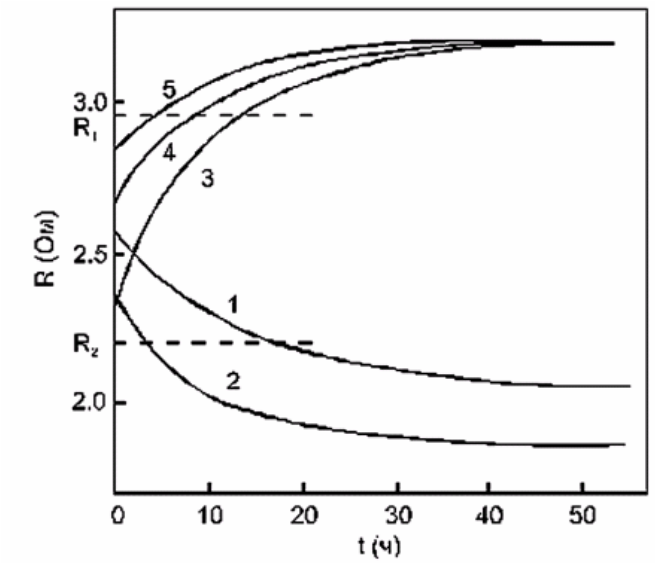

Рис.1. Временные зависимости электросопротивления монокристалла К(3) при приложении давления 4.2 и 6.3 кбар (кривые 1 и 2) и уменьшении давления до атмосферного (кривые 3, 4, 5).

В пользу последнего предположения свидетельствуют и результаты расчетов по методу, предложенному в [3]. При этом считается, что процесс перераспределения кислорода можно условно разделить на основной быстропротекающий процесс с временной константой $\tau 1$, отвечающий за упорядочение кислорода в пределах фрагментов Cu-O цепочек, и более медленный процесс, с характерной константой $\tau 2$, определяющий образование двумерной упорядоченной структуры. Тогда зависимость Tc (P=const, t) можно описать посредством двухэкспоненциального закона вида:

$$Tc(t,a, \tau 1, \tau 2)= Tc(\infty)-[Tc(\infty)-Tc(0)] \bullet [a\exp(-t/\tau 1)0.5 +(1-a) \exp(-t/\tau 2)0.5],$$

где а-весовой коэффициент двух релаксационных процессов; Tc(0) и Tc(∞) – температуры сверхпроводящих переходов до и после релаксации соответственно.

Полученные из расчета по этому методу значения $\tau 2$ = 50-90 мин. и $\tau 2$=(2-4)•103мин. удовлетворительно согласуются с данными теоретических расчетов [4].

Следует также отметить, что полученные значения энергии активации находятся в разумном соответствии со значениями энергии активации самодиффузии кислорода, которая оценивается в пределах 6•104 - 18•104К [4] в зависимости от содержания кислорода. Это соответствие подтверждает сделанный ранее вывод о том, что релаксация электросопротивления под влиянием внешних факторов обусловлена перераспределением кислорода.

Литература.

1. *Д.Д.Балла и др.* //ФНТ. т.23, №10. - 1997. -с.1035-1040.
2. *М.А.Оболенский и др.*//ФНТ.-т.15, №11. – 1989. -с.1152-1160.
3. *P.Yorgensen et al.//Physica* C 167. -1990.-p. 571-578.
4. *J.R.LaGraff and D.A.Payne*// Phys. Rev.-B47. –1993.- p. 3380.