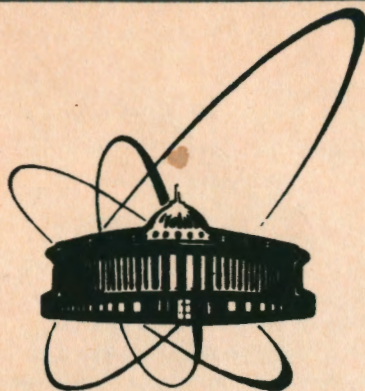


92-65



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P14-92-65

Ч. Сулковски, Н.М. Владимирова, В.М. Дробин,
К. Рогацки*, З. Дамм*

СОПРОТИВЛЕНИЕ В НОРМАЛЬНОМ СОСТОЯНИИ
 $M\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ КЕРАМИК

Направлено в журнал "Сверхпроводимость:
физика, химия, техника"

*Институт низких температур и структурных
исследований Польской академии наук, Вроцлав, Польша

1992

Сопrotивление в нормальном состоянии

M_{Ba}₂ Cu₃ O_{7-x} керамик

Для керамических образцов M_{Ba}₂ Cu₃ O_{7-x}, где M это Y, Er, Eu, Gd, Ho, Dy, Er+Y, с концентрацией кислорода от 6,8 до 7 были выполнены прецизионные измерения температурной зависимости электрического сопротивления $\rho(T)$. Образцы с высокой концентрацией кислорода (то есть с низким ρ) показали четкое отклонение $\rho(T)$ от линейного хода ниже 260–270 К. Это отклонение $\Delta\rho$ положительно, и его величина уменьшается с понижением концентрации кислорода, достигает $\Delta\rho = 0$ при $x = 0,2$. Ниже 200 К появляется другой фактор, понижающий величину ρ , — флуктуационная сверхпроводимость, ее вклад был определен для образца с линейной зависимостью $\rho(T)$ и учитывался при вычислении хода сопротивления в нормальном состоянии $\rho_n(T)$. Полученный ход $\rho_n(T)$ в области 120–300 К для образцов с концентрацией кислорода, близкой к 7, является типично металлическим и хорошо описывается классической формулой Блоха — Грюнайзена.

Работа выполнена в Лаборатории высоких энергий ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1992

Перевод авторов

Sulkowski C. et al.

P14-92-65

Normal State Resistivity of M_{Ba}₂ Cu₃ O_{7-x} Ceramics

The precision temperature dependences of resistivity $\rho(T)$ for ceramic samples M_{Ba}₂ Cu₃ O_{7-x} where M is Y, Er, Eu, Gd, Ho, Dy, Er+Y were measured. The samples with high concentration of oxygen (i.e. with low ρ) showed clear deviation $\rho(T)$ from linear dependence below 260–270 K. This deviation $\Delta\rho$ is positive and its value decreases with decreasing oxygen concentration and arrives $\Delta\rho = 0$ for $x = 0.2$. Another factor decreasing value ρ appearing below 200 K is fluctuation superconductivity. Its contribution was defined for the sample with $\Delta\rho = 0$ and accounted in calculation of normal state resistivity $\rho_n(T)$. Resulted $\rho_n(T)$ in the range 120–300 K for samples with oxygen concentration close to 7 is typically metallic and agree with classic Bloch – Grüneisen theory.

The investigation has been performed at the Laboratory of High Energies, JINR.

1. ВВЕДЕНИЕ

Свойства высокотемпературных сверхпроводников в нормальном состоянии далеко еще не раскрыты и интенсивно исследуются. Даже такой основной параметр, как электрическая проводимость, требует еще многих решений, и, с учетом сложного электронного спектра этих соединений, это не простая задача. Верным кажется только утверждение, что все ВТСП-соединения демонстрируют в плоскости аб электрическую проводимость металлического типа. Часто наблюдаемая полупроводниковая зависимость сопротивления от температуры $\rho(T)$ для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ вызвана примесью тетрагональной несверхпроводящей фазы, в которой концентрация кислорода ниже 6,5. Свойства орторомбической сверхпроводящей фазы, существующей при концентрации кислорода 6,5–7, очень сильно зависят от содержания кислорода и типа образца. Так, электрическое сопротивление при 300 К для керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ меняется от $\rho_{300} = 0,7 \text{ мОм}\cdot\text{см}$ при $x = 0$ до $\rho_{300} = 5 \text{ мОм}\cdot\text{см}$ при $x = 0,4^{1,2}$. Для подобных соединений типа 123, но с редкими землями вместо иттрия, величина ρ_{300} обычно немного выше. Для монокристаллов и ориентированных пленок ρ_{300} намного ниже ($\sim 150 \text{ мкОм}\cdot\text{см}^{1,3}$).

Температурный ход сопротивления $\rho(T)$ для соединений типа 123 считается "почти" прямолинейным в области температур от 130–150 К до 300 К^{1,2,3,4}. Этот диапазон зависит от технологии изготовления образца, количества примесей, концентрации кислорода, вида образца (монокристалл, керамика), стехиометрии, а также от точности измерений и выбора критерия определения линейного участка. Имеется несколько работ, в которых отмечается наличие положительного отклонения от линейной зависимости $\rho(T)$. В работе^{1,3} монокристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с низким ρ_{300} обнаруживают отклонение от линейности даже на участке между 200 и 300 К (производная $d\rho/dT$ меняется здесь от $\sim 0,5$ до $\sim 0,56 \text{ кмОм}\cdot\text{см}/\text{К}$). Тонкие пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{8\pm x}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ¹⁵ также проявляют при низких температурах отклонение $\rho(T)$ от линейного хода, авторы объясняют этот металлический характер отклонения в рамках классической модели электрон-фононного рассеяния Блоха–Грюнайзена. В работе получено хорошее согласие с теорией и из данных $\rho(T)$ вычислены по формуле Блоха–Грюнайзена температуры Дебая для электронного транспорта θ_D^* , они равны 500 К для $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{8\pm x}$ и 200 К для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ¹⁵. Большое различие в величинах ρ для керамик и монокристаллов объясняется наличием в керамике дополнительного рассеяния электронов на границах зерен, но так как оно не зависит от температуры, то не должно влиять на ход температурной зависимости сопротивления $\rho(T)$.

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
БИБЛИОТЕКА

Обычно керамические образцы прессуются в таблетки под давлением, поэтому такие образцы сильно текстурированы, это значит, что в плоскости таблетки есть выделенное кристаллическое направление, именно плоскость ab . Величина сопротивления в направлении оси c на два порядка выше, чем в плоскости ab , поэтому ход $\rho(T)$ в плоскости таблетки близок к ходу в монокристаллах или ориентированных пленках в плоскости ab . В ВТСП-соединениях по мере улучшения однофазности и чистоты наблюдается все более выраженный металлический характер сопротивления ρ . Например, соединение $Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-x}$ в керамическом виде имеет высокое, слабо зависящее от температуры сопротивление ρ , а в виде монокристаллов высокого качества дает низкое ρ и металлический ход $\rho(T)$ ^{16/}.

На температурный ход сопротивления в ВТСП сильно влияет флуктуационная сверхпроводимость, которая в ВТСП появляется при очень высоких температурах, даже выше 200 К^{17/}. Этот эффект, названный парапроводимостью, вносит дополнительный вклад в электрическую проводимость и для правильного определения $\rho(T)$ должен быть учтен.

Из явлений электронного транспорта важны также, для понимания хода $\rho(T)$, эффект Холла и термоэдс. Для соединений 123 главный результат из измерений эффекта Холла — это положительный знак этого эффекта, и отсюда предположение: в этих соединениях ток переносится дырками. Измерение термоэдс S для $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ показывает много интересных явлений. При низкой концентрации кислорода знак S положителен, но при концентрации выше 6,9 он становится отрицательным^{18/}. Зависимость $S(T)$ также имеет особенности: в области концентраций 6,8 — 6,9 S нелинейно растет с понижением температуры. При концентрации кислорода, близкой к 7, наблюдается линейное уменьшение S , и величина S низкая (~ -5 мкВ/К); эти два факта выявляют типично металлическую природу этого соединения при высокой концентрации кислорода^{18/}.

Целью данной работы является точное определение зависимости сопротивления в нормальном состоянии от температуры $\rho_n(T)$ для керамических образцов $MBa_2Cu_3O_{7-x}$ с концентрацией кислорода выше 6,8, где металл M — это Y, Gd, Eu, Er, Dy, Ho, Y+Er, и выявление связи между зависимостью $\rho(T)$ и свойствами иона M и другими характеристиками образцов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Однофазные образцы $MBa_2Cu_3O_{7-x}$ (см. таблицу) были получены из порошков M_2O_3 , $BaCO_3$ и CuO высокой чистоты с помощью модифицированной технологии спекания, позволяющей получать образцы объемно плотные и механически устойчивые в результате появления жидкой фазы в реагирующей системе^{19/}. После прессования образцы имели прямоугольную форму размером 3x4x15 мм. В конце процесса они выдерживались при 400–450°С в течение

| № | Образцы | T_c , К | ΔT_c , К | ρ_{300} , мкОм*см | ρ_n , мкОм*см | | $\theta^*_{D_0}$, К | ρ_0 , мкОм*см |
|-----|------------------------------------|--------------|---------------------|---------------------------|-----------------------|---------------|-------------------------|-----------------------|
| | | | | | A, мкОм*см К | B, мкОм*см | | |
| 1. | $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (1) | 91,4 | 1,5 | 690 | 2,07 | 69,7 | 825 | 333 |
| 2. | $HoBa_2Cu_3O_{7-x}$ | 92,4 | 0,8 | 800 | 2,13 | 160 | 760 | 416 |
| 3. | $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$ | 93,9 | 0,8 | 990 | 2,80 | 150 | 710 | 464 |
| 4. | $ErBa_2Cu_3O_{7-x}$ (1) | 92,2 | 0,6 | 1100 | 3,30 | 108 | 720 | 487 |
| 5. | $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (3) | 91,9 | 0,8 | 1110 | 2,75 | 286 | 585 | 542 |
| 6. | $DyBa_2Cu_3O_{7-x}$ | 92,2 | 0,6 | 1100 | 2,78 | 265 | 680 | 566 |
| 7. | $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (2) | 91,2 | 1,6 | 1200 | 3,85 | 44 | 700 | 470 |
| 8. | $EuBa_2Cu_3O_{7-x}$ | 93,7 | 1,4 | 1260 | 2,97 | 368 | — | — |
| 9. | $Y_{0,5}Er_{0,5}Ba_2Cu_3O_{7-x}$ | 92,0 | 1,0 | 1340 | 3,63 | 250 | 640 | 625 |
| 10. | $Y_{0,75}Er_{0,25}Ba_2Cu_3O_{7-x}$ | 91,6 | 1,1 | 1390 | 3,32 | 395 | 540 | 668 |
| 11. | $ErBa_2Cu_3O_{7-x}$ (2) | 91,7 | 1,8 | 1840 | 4,67 | 439 | — | — |

20 часов в атмосфере текущего кислорода и затем быстро охлаждались. Концентрация кислорода определялась гравиметрическим методом и для всех образцов была в диапазоне $6,8 \div 7$ при точности измерений $\pm 0,05$.

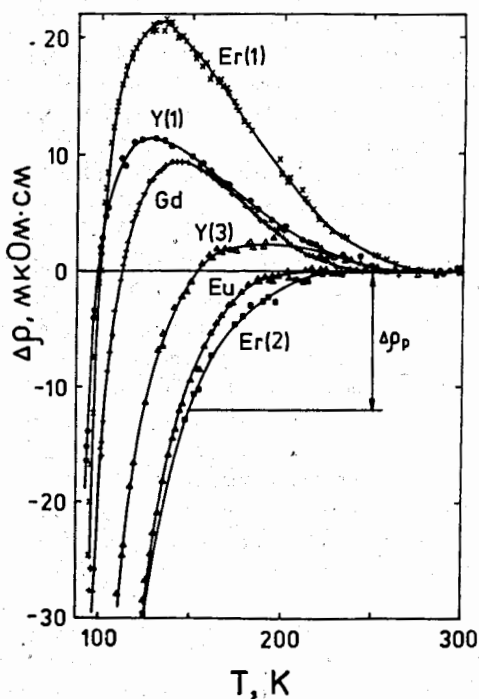
Рентгеновский анализ показал, что образцы были однофазными и имели орторомбическую структуру с незначительным разбросом величин параметров решетки между образцами (например, параметр a менялся в интервале $3,82 \div 3,83$ Å). Плотность образцов по сравнению с плотностью, полученной из рентгеновских измерений, составляет 75–92%. Рентгеновские исследования показали также, что образцы текстурированы, длинная ось образца имеет выделенное направление, она параллельна кристаллографической плоскости ab . В таблице приведен список исследованных образцов и некоторые их параметры: температура сверхпроводящего перехода T_c , ширина этого перехода ΔT_c , сопротивление при 300 К ρ_{300} . T_c определена из измерений резистивного перехода как температура, при которой сопротивление равно 0,5 от величины в нормальном состоянии, ΔT_c — это область, где ρ меняется от 0,1 до 0,9 этой величины. Из таблицы видно, что T_c образцов меняется незначительно, в то время как величина сопротивления ρ_{300} меняется почти в 3 раза, что, вероятно, вызвано изменением концентрации кислорода (известна пропорциональная зависимость между ρ_{300} и $x^{1/2}$). Наши измерения концентрации кислорода были недостаточно точны; мы можем только сказать, что концентрация для образцов №1–3 (табл.) находится в пределах $6,9 \div 7,0$, для №4–7 — $6,85 \div 6,93$ и для №8–11 — $6,8 \div 6,87$.

Измерения сопротивления были проведены четырехзондовым методом на постоянном токе, плотность которого была ниже 0,4 А/см². Для этих измерений обычно вырезались образцы размером 2x3x15 мм. Провода к образцу

приклеивались серебряной пастой, сопротивление электрических контактов получалось ~ 1 Ом. Измерения выполнялись при изменении температуры со скоростью меньше 1 К/мин как при росте, так и при понижении температуры. Для определения температуры использовались Pt и Cu термометры сопротивления. Ошибка в измерении сопротивления была всегда ниже 0,1% величины ρ_{300} , а ошибка в определении температуры ниже 0,1 К.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты наших измерений температурной зависимости сопротивления для соединений $M\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, при точности измерений 0,1%, для многих образцов показали четкое, хорошо измеряемое отклонение от линейной зависимости. Для количественного определения этого отклонения вводим параметр $\Delta\rho = \rho - \rho_L$, где ρ — измеренное значение, а $\rho_L = A \cdot T + B$ — расчетное значение при данной температуре, вычисленное экстраполированием точно линейной зависимости, всегда наблюдаемой при температуре, близкой к комнатной. Зависимость $\Delta\rho$ от температуры представлена на рис.1 для шести образцов. Как видно, диапазон линейной зависимости $\rho(T)$ (когда $\Delta\rho = 0$) различен и



находится в пределах от 230–270 К до 300 К. В таблице даны величины А и В, определенные из этой линейной зависимости $\rho(T)$.

Температурный ход сопротивления (рис.1) можно разделить на три области: 1) линейная зависимость $\rho(T)$; 2) $\Delta\rho > 0$, в этой области сопротивление падает медленнее с понижением температуры, чем в линейном диапазоне; 3) $\Delta\rho < 0$, здесь уже сказывается влияние флуктуационной сверхпроводимости

Рис.1. Температурная зависимость отклонения удельного сопротивления от линейной зависимости для образцов $M\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, где М — ион, указанный на кривых.

(парапроводимости). Два первых члена всегда присутствуют в $\rho(T)$ у металлов, первый — в высоких температурах, второй — ниже температуры Дебая. В ВТСП сверхпроводящие флуктуации появляются при очень высоких температурах, даже выше $2T_c^{1/2}$, и этот эффект сильно растет с понижением температуры. Изменение сопротивления, связанное с парапроводимостью, на рис.1 обозначено как $\Delta\rho_p$. Для получения правильной величины сопротивления в нормальном состоянии ρ_n нужно $\Delta\rho_p$ вычесть из измеренной величины сопротивления. Для всех наших образцов есть область, где $\Delta\rho = 0$, область с $\Delta\rho > 0$ меняется сильно от образца к образцу, наибольшую величину $\Delta\rho$ принимает для $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (1); для него в максимуме отношение $\Delta\rho/\rho_{300} \sim 2\%$. Для образца $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (2) область $\Delta\rho > 0$ вообще не появляется, а для $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ $\Delta\rho$ очень мало (рис.1). Из исследованных образцов $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (2) выполняет особую роль, для него линейная зависимость $\rho(T)$ наблюдается в наиболее широком диапазоне температур, член с $\Delta\rho > 0$ отсутствует, и потому отрицательное отклонение от линейного хода сопротивления ($\Delta\rho < 0$) ниже 230 К связано только с эффектом парапроводимости. Можно тогда экспериментально определить вклад парапроводимости $\Delta\rho_p(T)$ в ход $\rho(T)$ (рис.1). Все наши образцы — это соединения типа 123, их T_c почти одинаковы, и поэтому мы считаем допустимым предположение, что изменение сопротивления, вызванное эффектом парапроводимости $\Delta\rho_p(T)$, для всех измеренных образцов одинаково, как для $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (2). В итоге температурную зависимость сопротивления в нормальном состоянии $\rho_n(T)$ можно записать как сумму:

$$\rho_n(T) = \rho(T) - \Delta\rho_p(T) = \rho_L(T) + \Delta\rho(T) - \Delta\rho_p(T) = AT + B + \Delta\rho(T) - \Delta\rho_p(T).$$

Величины А и В даны в таблице, $\Delta\rho(T)$ и $\Delta\rho_p(T)$ определялись из данных на рис.1. Вычисленные таким методом величины ρ_n для разных температур из области 120–300 К представлены точками на рис.2 для шести избранных образцов. Ниже 120 К точность определения ρ_n быстро падает из-за сильной зависимости парапроводимости от температуры и близости сверхпроводящего перехода, и потому величины ρ_n ниже 120 К на рис.2 не нанесены.

Наблюдаемое положительное отклонение от линейного хода $\rho_n(T)$ привело нас к применению классической модели электрон-фононного взаимодействия, описанной формулой Блоха — Грюнайзена для температурной зависимости сопротивления металлов, как это сделано в ¹⁵. Некоторые модели высокотемпературной сверхпроводимости предсказывают $\rho_n \sim T^{10,11}$, но возможно, что модель БГ, предсказывающая при низких температурах $\rho_n \sim T^5$, а при температурах выше термодинамической температуры Дебая θ_D $\rho_n \sim T$, более применима для ВТСП с $T_c \sim 90$ К.

Расчетные зависимости $\rho(T)$ по формуле Блоха — Грюнайзена

$$\rho = \rho_0 + C (T/\theta_D^*)^5 F_5(\theta_D^*/T)$$

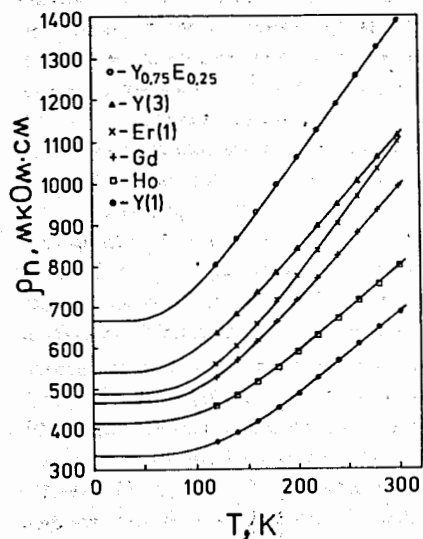


Рис.2. Температурная зависимость сопротивления в нормальном состоянии для $M\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Точками обозначены экспериментальные данные, линиями — температурный ход сопротивления, вычисленный по формуле Блоха — Грюнайзена.

представлены на рис.2 сплошными линиями. Подобранными параметрами являются: температура Дебая для транспорта θ^*_D , остаточное сопротивление ρ_0 и постоянная С. Полученные таким образом θ^*_D и ρ_0 приведены в таблице; мы оцениваем точность определения θ^*_D около ± 50 К. Отклонение $\rho_n(T)$

от зависимости БГ мало, ниже 1% для образцов с низким ρ (то есть с концентрацией кислорода, близкой к 7), для образцов с большим ρ эта разница уже значительна ($\sim 3\%$) (рис.2), а для образцов с $x = 0,2$ формула Блоха — Грюнайзена уже не может быть применена (см. табл.).

Для образцов $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (2) величины θ^*_D и ρ_0 не определены из-за почти линейного хода зависимости $\rho(T)$. Полученные нами величины θ^*_D более высокие, если сравнить с пленками $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, где $\theta^*_D = 200$ К, и $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{8\pm x}$, где $\theta^*_D = 500$ К^{1/5}. Причиной расхождения может быть тот факт, что в ^{1/5} не учитывали влияние эффекта парапроводимости выше 140 К, принималось, что выше 130–140 К измеренное сопротивление — это его значение в нормальном состоянии.

Для исследованных образцов наблюдалась пропорциональность между θ^*_D и величинами $1/\rho_{300}$ и $1/\rho_0$ (табл.): т.е. для образцов с низким ρ (или с концентрацией кислорода, близкой к 7) θ^*_D получилась максимальной: ~ 800 К. С понижением концентрации кислорода θ^*_D быстро падает и при 6,8 достигает величины ~ 500 К.

Одной из целей работы было обнаружение зависимости между ρ и ходом $\rho(T)$ и свойствами иона М в соединениях $M\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, но сильная зависимость этих характеристик от концентрации кислорода сделала невозможным наблюдение таких слабых эффектов.

Сильная зависимость от концентрации кислорода таких параметров, как сопротивление ρ и его температурный ход $\rho(T)$, термоэдс S и S(T)^{1/8}, подтверждает сложную электронную структуру этих соединений, некоторую возможность объяснения такого поведения свойств электронного транспорта дает модель узкой зоны^{1/2}.

Представленные выше результаты дают возможность сделать вывод о том, что по мере приближения концентрации кислорода к 7 электрическое сопротивление (а также термоэдс^{1/8}) соединений $M\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ демонстрируют все более металлический характер. Температурный ход сопротивления в нормальном состоянии таких образцов хорошо описывается классической формулой Блоха — Грюнайзена.

Понижение концентрации кислорода до 6,8, не меняющее величину T_c , сильно изменяет величину и характер электронного транспорта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sulkowski C. et al. — *Physica C*, 1988, v.153–155, p.1337.
2. Гасумянц В.Э. и др. — *СФХТ*, 1991, т.4, с.1280.
3. Winzer K., Kumm G. — *Proc. Third German – Soviet Bilateral Seminar on High-Temperature Superconductivity*, 1990, Karlsruhe, p.668.
4. Hopfengartner R., Hensel B., Saemann-Ischenko G. — *Phys. Rev. B*, 1991, v.44, p.741.
5. Martin S. et al. — *Phys. Rev. B*, 1989, v.39, p.9611.
6. Sadowski W. et al. — *J. Less – Common Met.*, 1990, v.164–165, p.824.
7. Solovyov A.L. et al. — *Proc. Third German – Soviet Bilateral Seminar on High-Temperature Superconductivity*, 1990, Karlsruhe, p.104.
8. Ouseph P.J., Ray O'Bryan M. — *Phys. Rev. B*, 1990, v.41, p.4123.
9. Damm Z. et al. — *phys. stat. sol. (a)*, 1989, v.116, p.367.
10. Anderson P.W., Zhou Z. — *Phys. Rev. Lett.*, 1988, v.60, p.2257.
11. Phyllips J.C. — *Phys. Rev. B*, 1989, v.40, p.7348.

Рукопись поступила в издательский отдел
20 февраля 1992 года.