

КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $YBa_2Cu_3O_x$ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА ($6 < x < 7$)

Н.В. Заварицкий, А.В. Самойлов, А.А. Юргенс

Экспериментально изучались температурные зависимости теплопроводности κ , сопротивления ρ и термоэдс α соединения $YBa_2Cu_3O_x$ при изменении x и зависимость ρ и α при $T = 300$ К от давления до 12 кбар. Оценка времени релаксации фононов на электродах $\tau_{ph,e}$ дает значение 10^{-12} с ($T = 100$ К), которое типично для обычных сверхпроводников.

Повышенный интерес к новым сверхпроводникам обусловил появление множества работ, посвященных исследованию различных их свойств, в том числе и кинетических. Поскольку уже в самых первых публикациях было обращено внимание на существенную зависимость температуры сверхпроводящего перехода T_c от содержания кислорода, было интересно экспериментально исследовать изменение кинетических характеристик керамических образцов соединения $YBa_2Cu_3O_x$ при изменении x .

В ¹ измерялась температурная зависимость термоэдс при изменении x от 7 до 6,1. При уменьшении x наблюдался резкий рост термоэдс (положительной по знаку), а для образца с $x = 6,1$ термоэдс была отрицательна по знаку. Авторы объясняли такое поведение термоэдс переходом в область прыжковой проводимости.

Исследований теплопроводности при изменении x нам не известно. В основном, все авторы (например, ²) ограничивались измерением κ сверхпроводящих образцов с $x=7$, в таких опытах наблюдался отчетливый максимум теплопроводности при температурах ниже T_c , что обычно связывалось с увеличением времени релаксации фононов $\tau_{ph,e}$ из-за резкого уменьшения числа электронных возбуждений при переходе в сверхпроводящее состояние ³.

Кинетические характеристики в диапазоне температур 4,2–300 К измерялись в вакуумном контейнере, помещаемом в ванну с жидким гелием. Градиент температуры вдоль образца (< 5 К) и его средняя температура измерялись термопарами манганин (~ 30 мкм) – константан (40 мкм), градуировка которых определялась в независимых опытах. Потенциальными выводами являлись также манганиновые провода (30 мкм). Погрешность измерения всех коэффициентов была не хуже 5%.

Образцы с плотностью $4,9 - 5,6$ г · см³ имели размеры $20 \times 1,5 \times 2$ мм³, содержание кислорода изменялось посредством нагрева до температуры выше 400°С либо в вакууме ($10^{-2} - 10^{-4}$ торр), либо в атмосфере кислорода и определялось по изменению веса образцов до и после отжига и (или) путем конденсации выделяющегося кислорода в гелиевый сорбёр с последующим измерением давления газообразного кислорода при отогреве последнего.

До и после отжига проводился рентгенографический анализ, указывавший на заметное изменение параметров решетки исследуемого вещества в количественном согласии с данными работы ⁴. Равномерность распределения кислорода по сечению образцов с $x < 7$ проверялась по рентгенограммам с внешней и внутренней частей контрольного образца. Совпадение постоянных решетки с точностью $\sim 0,2\%$ свидетельствовало о приемлемой однородности (вычисленные согласно ⁴ значения x для внутренней и внешней части образца отличались на 0,1).

На рис.1 изображены температурные зависимости теплопроводности ($\cdot 10^{-2}$ Вт · см⁻¹ · К⁻¹). Разные кривые соответствуют последовательному изменению теплопроводности одного и того же образца при изменении x путем отжига в вакууме и кислороде.

Теплопроводность образцов преимущественно решеточная, вклад электронной части составляет менее 10 – 15% по оценке из измерений ρ (0,5 мОм · см для лучших образцов с $x=7$ вблизи T_c). Наличие максимума на зависимости $\kappa(T)$ для исходного образца можно объяс-

нить резким уменьшением количества электронных возбуждений, на которых могут рассеиваться фононы, при переходе в сверхпроводящее состояние³. При уменьшении содержания кислорода максимум смещается в область низких температур, постепенно сглаживаясь. У несверхпроводящих образцов максимума в теплопроводности не наблюдается. Считая различные механизмы рассеяния фононов независимыми, можно написать:

$$\kappa \sim Cs^2\tau,$$

$$\tau^{-1} = \tau_{ph,b}^{-1} + \tau_{ph,d}^{-1} + \tau_{ph,ph}^{-1} + \tau_{ph,e}^{-1}$$

C — фононная теплоемкость, s — скорость звука, τ_{ph} — времена релаксации, связанные с рассеянием фононов на границах зерен, дефектах решетки, фононах и электронах соответственно.

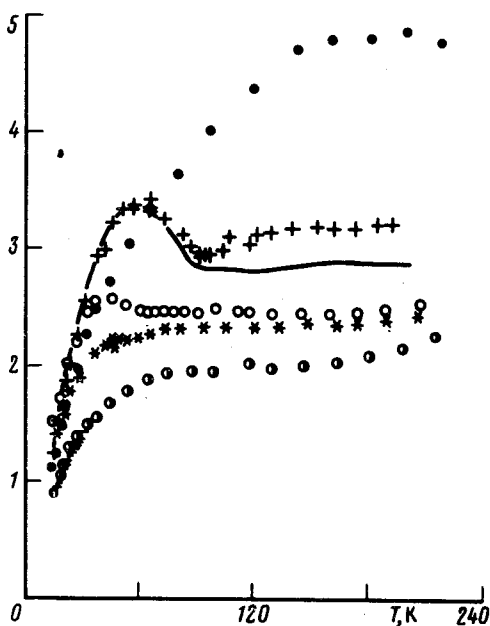


Рис.1

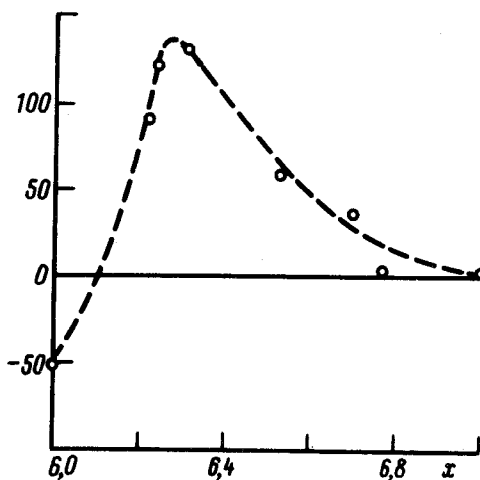


Рис.2

Рис.1. Зависимость теплопроводности κ ($10^{-2} \text{Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) от температуры. $+-$ обр. № 4, исходный материал, $x = 7$, $T_c = 92 \text{ К}$; \circ — обр. № 4/1, исходный материал после 6 ч отжига при 435°С , $x = 6,7$, $T_c = 70 \text{ К}$; $+$ — обр. № 4/2, дальнейший отжиг в вакууме в течение 6 ч при 455°С , $x = 6,53$, $T_c = 56 \text{ К}$; \bullet — обр. № 4/3, 6 ч при 470°С , $x = 6,31$, несверхпроводящий; сплошная линия — обр. № 4/5, отжиг в кислороде 21 ч при 540°С , $x = 6,77$, $T_c = 91 \text{ К}$; \bullet — обр. № 4/7, после отжига в вакууме в теч. 40 ч при 675°С , $x = 6,0$, несверхпроводящий.

Рис. 2. Зависимость термоэдс α ($\text{мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$) образцов при $T = 120 \text{ К}$ от содержания кислорода x

Скорость звука для $x = 6$ больше чем для $x = 7$ примерно на 9%⁵, а теплоемкости примерно совпадают⁶. В такой ситуации возможно следующее объяснение экспериментальных данных. При удалении кислорода возникающие вакансии в $\text{Cu} - \text{O}$ -цепочках (для орторомбических образцов) и в $\text{Cu} - \text{O}$ -плоскостях (для тетрагональных) сильно рассеивают коротковолновые фононы, характерные для области температур $T > \Theta/4$, где Θ — дебаевская температура. Этот процесс обратим: можно насытить образец кислородом и теплопроводность вновь увеличится (см. кривую, соответствующую образцу 4/5), а при отжиге в вакууме снова уменьшится. Обратимость процесса говорит о том, что образец не "разрыхляется", и явление связано с изменением содержания кислорода, а не с увеличением теплосопrotивления

между зернами. Отметим, что теплопроводность монокристаллических образцов соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (вдоль оси c) по данным авторов ⁷ меньше теплопроводности наших образцов и равна $0,02 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Существенным фактом является то, что образец с $x = 6$ в области высоких температур имеет гораздо большую теплопроводность, чем во всех предыдущих случаях. Это, вероятно, объясняется практически полным отсутствием электронов и кислородных вакансий, рассеивающих фононы. Сравнив значения теплопроводности для образцов № 4 и 4/7, мы можем оценить время релаксации фононов при рассеянии на электронах: $\tau_{ph,e} \sim 10^{-12}$ с при $T = 100 \text{ К}$. Это гораздо больше оценки из ² и совпадает с $\tau_{ph,e}$ для обычных сверхпроводников (например, свинца, ²) выше температуры сверхпроводящего перехода.

На рис. 2 изображена зависимость термоэдс образцов при температуре 120 К в зависимости от содержания кислорода. Термоэдс при $x = 7$ мала ($\sim 3 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$), что характерно для чистых металлов, с уменьшением x термоэдс растет, достигает значения $150 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$, затем убывает вплоть до отрицательных значений при $x = 6$. Заметим, что при $x = 6,4$ происходит структурный переход из орторомбической фазы в тетрагональную ⁴. Другим возможным объяснением такого поведения термоэдс является переход в область прыжковой проводимости ^{1,8}. При уменьшении x кислородные вакансии оказываются случайно распределенными в $\text{Cu}-\text{O}$ -цепочках и плоскостях, что приводит к неперриодическому потенциалу и, как следствие этого (при малой концентрации носителей), — к прыжковой проводимости.

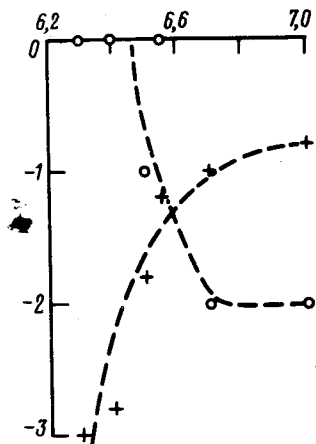


Рис.3 Зависимость относительного изменения с давлением термоэдс (O) и сопротивления (+) (в % $\cdot \text{кбар}^{-1}$) от содержания кислорода x

На рис. 3 представлены результаты измерений термоэдс и сопротивления до 12 кбар при комнатной температуре. Резкая зависимость от x относительных изменений термоэдс и сопротивления, вероятно, связана с переходом в тетрагональную фазу при $x = 6,4$. Отметим, что постоянная Холла для соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ не зависит от давления до 10 кбар ⁹.

Авторы благодарны С.В. Петрову за приготовление исходного порошка исследованного соединения и Ю.Ф. Орехову за проведение рентгеноструктурного анализа.

Литература

1. Kwok R.S., Cheong S.-W. et al. Physica C., 1988, 152, 240.
2. Heremans J., Morelli D.T. et al. Phys. Rev. B, 1988, 37, 1604.
3. Ге́йликман Б.Т., Кресин В.З. ЖЭТФ, 1959, 36, 959.
4. Taraskon J.M., Greene L.H., et al. Proc. Int. Workshop on Novel Mechanisms of Superconductivity (1987, Berkeley, Calif., USA). N.Y. Plenum Press, 1987, 720.
5. Suzu Ki M., Okuda Y. et al. Jap.J.Appl.Phys., 1988, 27, L308.
6. Фаевичев К.С., Горбунов В.Е. и др. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1988, 24, 343.

7. *Wang Z.Z., Hagen S.J., Ong N.P.* Int.Conf. on High-Temperature Superconductors and Materials and Mechanisms of Superconductivity. Interlaken, Switzerland, Abstracts, 1988, C229.
8. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982, 1, 118.
9. *Parker I.D., Friend R.H.* Journ.Phys.C, 1988, 21, L345.

Институт физических проблем
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
19 июля 1988 г.
