

ФЛУКТУАЦІЙНІ ЕФЕКТИ У ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ НАДПРОВІДНИКАХ СИСТЕМИ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}F_x$

П.П. Попович¹, В.В. Бунда², В.Ю.Сливка¹

¹ Ужгородський державний університет, 88000, Ужгород, вул.Волошина, 54

² Ужгородський державний інститут інформатики, економіки і права, 88015, Ужгород,
вул. Заньковецької, 87 "Б"

Досліджено прояви флуктуаційних ефектів в надпровідних кераміках системи $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}F_x$. Зроблено огляд флуктуаційних моделей, що застосовуються при температурах вищих температури критичного переходу. Встановлено, що всі досліджені зразки були надпровідними, і в них активно проявляються ефекти флуктуації параводності, які добре описуються моделлю Асламазова-Ларкина для двохвимірного випадку.

Вступ

З моменту відкриття ВТНП в купратах Мюллером та Беднорцем існує великий інтерес до природи надпровідності, а також властивостей цих матеріалів в нормальному стані. Сильна анізотропія, обумовлена перовскитами, шарувата кристалічна структура відображена в транспортних властивостях.

Надпровідний перехід в відсутності магнітного поля відноситься до сімейства фазових переходів другого роду, для яких при критичній температурі параметр порядку безперервний [1]. В таких переходах звичайно велику роль відіграють флуктуації. Гінзбург запропонував простий і елегантний критерій оцінки значимості флуктуацій. В випадку надпровідників флуктуації нормальної фази при температурі $T < T_c$ займають об'єм, рівний кубу просторово усередненої довжини когерентності ГЛ, тобто $\xi(T)$. Формування таких ділянок приводить до затрати енергії, рівній по порядку величини $H_c^2(T)$ на одиницю об'єму. Флуктуаційні ефекти будуть несуттєвими до тих пір, поки ці затрати енергії не стануть більше температури, тобто

$$H_c^2(T) \xi_{cp}^3(T) \gg k_B T \quad (1)$$

Використовуючи температурні залежності критичного поля і довжини

когерентності, одержимо критерій Гінзбурга

$$\left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \gg \tau_G \equiv \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) = \frac{1}{2} \left[\frac{k_B T_c}{H_{co} \xi_{cp}^3(0)} \right]^2 \quad (2)$$

При температурах, задовольняючих виразу (2), флуктуації не важливі і термодинамічні властивості надпровідника можуть бути достатньо добре описані теорією середнього поля. Щоб зрозуміти, як змінюється критерій Гінзбурга в залежності від зміни надпровідних параметрів, використаємо результати стандартної теорії БКШ з слабким зв'язком. Критичне поле при нульовій температурі можна записати в вигляді

$$H_c^2(0) = 4\pi n(\epsilon_F) \Delta^2 \quad (3)$$

де $n(\epsilon_F)$ - густина станів на одиницю об'єму на поверхні Фермі, а Δ - низькотемпературне значення енергетичної щільності.

Електрофізичними методами найбільш легко досліджувати флуктуацію параводності, точність виміру якої залежить від точності розділу між σ і σ' і точності визначення T_c . Для опису фонові провідності застосовують три загальні моделі:

$\rho(T) = AT + B$ – для полікристалів;

$\rho(T) = A/T + BT$ – для монокристалів і тонких плівок, що орієнтовані по осі c [2].

В третій моделі керамічний зразок представлено як колекцію випадковим чином орієнтованих зерен, з'єднаних Джозефсоновськими контактами.[2] В кожному зерні електричний струм проходить здебільшого по площинам Cu-O_2 (ab). Хаотичне розташування площин ab суміжних зерен приводить до зникнення декотрих провідних шляхів і до збільшення ефективної довжини інших. Обидва ці ефекти приводять до росту опору, тобто еквівалентні зменшенню ефективного перерізу зразка. В цьому випадку питомий опір зразку може бути записаний як:

$$\rho(T) = (1/p)\rho_g(T) + \rho_c(T) \quad (\rho(T) = (1/p) * (A/T + BT) + \rho_c(T)) \quad (4)$$

де p – параметр, що залежить від конкретного зразка (не залежить від температури), і який враховує зменшення поперечного перерізу ($0 \leq p \leq 1$) (cross-section) внаслідок випадкової орієнтації зерен, ρ_c – опір між гранулами ($0 \leq \rho_c \leq p$), також залежить від конкретного зразка, ρ_g – середній (average) питомий опір зерен (приблизно рівне опору монокристала в площині a-b). Всі критичні ефекти в $\rho(T)$ вище T_{cg} виникають через ρ_g , тобто вище внутрізеренної критичної температури p і $\rho_c(T)$ не впливають на перехід.

Зрозуміло, що критична температура реальних зразків T_c може бути значно нижча, чим T_{cg} окремих зерен чи кристалітів.

Моделі, що описують флуктуацію парупровідності

Було запропоновано декілька теоретичних моделей, в яких приймалось в розрахунок вплив розмірності в флуктуації, викликаною парупровідністю.

AL-модель

Розглянемо надлишкову провідність відповідно до постійного прискорення надпровідних пар, утворених флуктуаціями вище T_c [4]. Без цих флуктуацій нормальна провідність на постійному струмі знаходиться:

$$\sigma_n = \frac{ne^2}{m} \tau \quad (5)$$

де τ є середнім часом розсіяння нормальних електронів в транспортних явищах, n , e , m – їх концентрація, заряд і маса відповідно. По аналогії, ми можемо очікувати що надпровідні флуктуації роблять внесок в додатковий член

$$\sigma' = \left(\frac{e^2}{m}\right) \sum_k \left\langle |\Psi_k|^2 \right\rangle \frac{\tau_k}{2} \quad (6)$$

тому прості процеси розсіяння є неефективними, поки дана флуктуація релаксує, і $\left\langle |\Psi_k|^2 \right\rangle$ буде релаксувати двічі швидше, як Ψ_k . Густина і час життя мод надпровідної флуктуації дається:

$$\left\langle |\Psi_k|^2 \right\rangle = \frac{k_B T}{\alpha(1 + k^2 \xi^2)}$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1 + k^2 \xi^2}{\tau_{GL}}$$

поки сума по k може бути конвертована в відповідний інтеграл залежно від розмірності зразка:

$$\frac{1}{S} \int \frac{dk}{2\pi} \text{ нитка (1D) (площина перерізу } S \ll \xi^2)$$

$$\frac{1}{d} \int \frac{d^2 k}{(2\pi)^2} \text{ для тонких плівок (2d) (товщина } d \ll \xi)$$

$$\int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \text{ для об'ємних матеріалів (3D)}$$

З мікроскопічної теорії Асламазов і Ларкін [5] отримали наступні результати:

$$\sigma_{1D}^{AL} = \frac{\pi e^2}{16 \hbar S} \epsilon^{-1.5}$$

$$\sigma_{2D}^{AL} = \frac{1}{16} * \frac{e^2}{\hbar d} * \epsilon^{-1} \quad (7)$$

$$\sigma_{3D}^{AL} = \frac{1}{32} * \frac{e^2}{\hbar \xi(0)} * \epsilon^{-0.5}$$

де ϵ - приведена температура ($\epsilon = \frac{T - T_c}{T_c}$),

$\xi(0)$ - довжина когерентності при $T=0$ К та d – товщина шарів. Як це видно, функціональна форма парупровідності залежить від розмірності в надпровіднику.

Провідність також може бути розрахована в термінах теорії Гінзбурга-

Ландау, покладаючись на аналогію (6), починаючи з кореляційної функції заряд-заряд і флуктуаційно-дисипативної теореми. Це наближення дозволяє розрахувати динамічну провідність $\sigma(\omega)$, і дає вищезгаданий результат при постійному струмі. Ясно, що для зразків проміжної товщини буде отримано результат який можна інтерполювати між ці обмежені розмірності.

MT-модель

В випадку чистих плівок значення парaproвідності, що спостерігалися, були більші, як це передбачалося теорією AL. Тому Макі і Томпсон запропонували додатковий член для парaproвідності [6].

Джерелом цієї додаткової провідності є непрямий ефект флуктуацій провідності квазічастинок. Пряме прискорення надпровідних пар, що утворилися дякуючи флуктуаціям, приводять до AL вкладу. Ці надпровідні флуктуації розкладаються в пари квазічастинок з майже протилежними моментами. По часово-оберненій симетрії квазічастинки залишаються в стані з малим повним моментом навіть після розсіяння на домішковому потенціалі, і лишається більш прискореними, ніж вони були в надпровідниковій флуктуації. Час життя квазічастинки є обмеженим розкладом зворотно в надпровідну флуктуацію, поки для надпровідної флуктуації час життя обмежений розпадом в квазічастинки.

В першому наближенні Макі врахував лише ступінь розкладу Dk^2 відповідно до дифузійного розсіювання на домішках. Для об'ємних матеріалів це дає величину в чотири рази більшу вкладу AL, як це можна бачити підставивши $1/Dk^2$ замість τ_k в (6).

Томпсон ввів поняття зредукованого зсуву критичної температури T_c , $\delta=(T_{c0}-T_c)T_c$ відповідно до взаємодій, що руйнують пари, такі, як парамагнітні домішки чи зовнішнє магнітне поле, які руйнують часово-обернену симетрію системи. Зсув T_c відповідно до магнітного поля, що прикладається до тонкої плівки визначається:

$$\delta = \delta_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{eH_{\parallel} \xi(0)d}{\hbar c} \right)^2$$

де δ_0 - вклад відповідно до взаємодій, що руйнують пари.

Результати MT теорії в залежності від розмірності:

$$\sigma_{2D}^{MT} = \frac{1}{16} * \frac{e^2}{\hbar d} * \epsilon^{-1} + \frac{1}{8} * \frac{e^2}{\hbar d} * \frac{1}{\epsilon - \delta} \ln\left(\frac{\epsilon}{\delta}\right) \quad (8)$$

$$\sigma_{3D}^{MT} = (1 + 4) * \frac{1}{32} * \frac{e^2}{\hbar \xi(0)} * \epsilon^{-0.5}$$

MT и AL теорії мають однакові функціональні форми в випадку 3d. Розглянемо відношення парaproвідностей AL і MT моделей в 2D випадку:

$$\frac{\sigma_{2D}^{MT}}{\sigma_{2D}^{AL}} = \frac{2\epsilon}{\epsilon - \delta} \ln\left(\frac{\epsilon}{\delta}\right)$$

Це відношення прямує до нуля при T_c ($\epsilon=0$), і рівне 2 при T_{c0} ($\epsilon=\delta$), і дивергує логарифмічно для $T \gg T_{c0}$ ($\epsilon \gg \delta$). Отже, повна надлишкова провідність є сума AL (7) та MT (8) членів:

$$\sigma' = \sigma'_{AL} + \sigma'_{MT} \quad (9)$$

Ця комбінована теорія є в добрій угоді з експериментальними даними. Для кожного зразка δ_0 є єдиним невизначеним параметром для підгонки всього сімейства кривих провідності як функції температури і магнітного поля.

Теорія MT ще все лишає концептуальні труднощі для систем з дуже малим зовнішнім руйнуванням пар.

LD-модель

Лавренс і Донахью [7] знайшли вираз для шаруватого надпровідника, який включає перехід від 2d до 3d флуктуацій коло T_c , що обумовлено ростом довжини когерентності, і таким чином, збільшує зчеплення між надпровідниковими шарами з зменшенням температур. Їх результат:

$$\sigma'_{LD} = \frac{e^2}{16\hbar s \epsilon} * \left[1 + \left[\frac{2\xi_c(0)}{s} \right]^2 * \frac{1}{\epsilon} \right]^{-\frac{1}{2}}$$

HL-модель

Хікамі і Ларкін [8] одержали вираз для шаруватих надпровідників, для яких взяли в розрахунок перехід від 2d до 3d

флуктуаціям в AL термінах коло T_c , обумовлена підвищенням міжшарового притягання з зменшенням температури і другий перехід від AL до MT термів при високих температурах, обумовлених логарифмічною дивергенцією між MT та AL термом з ростом ϵ . Для нульового зовнішнього магнітного поля їх результати:

$$\sigma'_{HL} = \sigma'_{AL} + \sigma'_{MT} = \frac{e^2}{16\hbar s \epsilon} [1 + 2\alpha]^{-\frac{1}{2}} + \frac{e^2}{8\hbar s (1 - \frac{\alpha}{\delta}) \epsilon} * \ln \left[\frac{\delta * 1 + \alpha + \sqrt{1 + 2\alpha}}{\alpha * 1 + \delta + \sqrt{1 + 2\delta}} \right]$$

$$\text{з } \alpha = \frac{2\xi_c^2}{s^2} * \frac{1}{\epsilon} \text{ и } \delta = \frac{16}{\pi} * \frac{\xi_c^2}{s^2} * \frac{T_f}{\hbar},$$

де T_f – фазовий час релаксації електронів. Легко бачити, що перший терм той же самий, що і в LD.

Точки переходу визначені наступним чином:

$$AL: 2d \rightarrow 3d$$

$$\alpha = \frac{1}{2} \Rightarrow T_o = T_c * [1 + \left[\frac{2\xi_c(0)}{s} \right]^2]$$

$$AL \rightarrow MT \quad \alpha = \delta \Rightarrow T_1 = T_c * \left[1 + \frac{\pi\hbar}{8T_f} \right]$$

Ефективна середня модель

Для надпровідникових флуктуацій виключимо інші ефекти, які можуть привести до округлення кривої $\rho(T)$, як неоднорідності зразка, які можуть дати підсилення локального розподілу T_c . Такі розподіли можуть виникати із-за локальних напруг, що може змінити міжшаровий простір в Cu-O площинах, чи із-за локальної зміни недостачі кисню. Локальні зміни T_c можуть мати той же порядок, що і величина T_c . Провідність може бути вирахована в межах ефективної середньої моделі:

$$x_1 \frac{\sigma_1 - \sigma_{eff}}{\sigma_1 + 2\sigma_{eff}} + x_2 \frac{\sigma_{21} - \sigma_{eff}}{\sigma_{21} + 2\sigma_{eff}} = 0$$

де σ_1 и σ_2 – провідність двох компонент, x_1 и x_2 – їх частини і σ_{eff} – результативна ефективна провідність двокомпонентної системи, яка формує 3d сіть.

Обговорення результатів

Зразки були отримані стандартною методикою твердофазного синтезу. В якості вихідних речовин використовувалися Y_2O_3 , YF_3 , $BaCO_3$ та CuO . Суміш реагентів було змішано в алкоголі, розмелено, висушено при $100^\circ C$ і пресовано в таблетки ($d=10$ mm, $h=10$ mm) під тиском 25MPa. Таблетки були відпалені в особливих умовах [9].

Рентгенівський аналіз здійснювали методом порошку на дифрактометрі ДРОН-2 з використанням фільтрованого нікелем мідного випромінювання (CuK_α). Обробку результатів досліджень проводили за допомогою пакету програм Microcal Origin 5.0. Деякі дані рентгенофазного аналізу приведені в таблиці 1. Вимірювання температурних залежностей опору проводилися в інтервалі 77÷300 K стандартним методом із використанням індієвих контактів. Транспортний струм складав 1÷299 мА. Приладовий “нуль” складав $5 \cdot 10^{-8}$ Ом*м. Точність визначення температури була 0.01 K. Температура надпровідного переходу була визначена чисельним диференціюванням кривої $\rho=\rho(T)$ по максимуму похідної.

Досліджувані зразки мали добру відтворюваність на протязі 10-12 термоциклів. Після семидобового зберігання на повітрі спостерігалось збільшення нахилу лінійної ділянки кривої $\rho=\rho(T)$. Це пов'язується з деградацією поверхневих шарів внаслідок адсорбції пари H_2O та CO_2 із наступним гідролізом та карбонізацією катіонів та утворенням непровідних прошарків між зернами.

На рис.1 приведені криві $\rho=\rho(T)$ зразків номінального складу $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, отриманих при особливих технологічних умовах (із частковим плавленням фази “123”) при різних значеннях транспортного струму через зразок. Отримані параметри приведені в табл.2. Для цих зразків спостерігається немонотонна зміна T_c від I_0 : при відносно невисоких значеннях струму

спостерігається ефект підвищення критичної температури майже до 110К. При більших значеннях транспортного струму через зразок спостерігається ефект зменшення температури початку надпровідного переходу. Зростання транспортного струму приводить до руйнування слабких міжзеренних зв'язків, які дозволяли зразку при менших значеннях утворювати перколяційний канал нульового опору, тому критична температура зразка збільшується, хоча фактично T_c окремого зерна лишилося незмінним. Слід зауважити, що ці слабкі

зв'язки є скоріше за все джоєфсоновськими, і при підвищенні струму вони руйнуються виникаючим магнітним полем. В той же час не можна виключити ефект руйнування куперівських пар під дією магнітного поля, що приводить до росту опору зерен, і таким чином і загального. При транспортному струмі в 1 мА з вимірних даних не вдалося отримати вірогідні результати. Це ми пов'язуємо з контактними явищами, які спотворили дійсну картину.

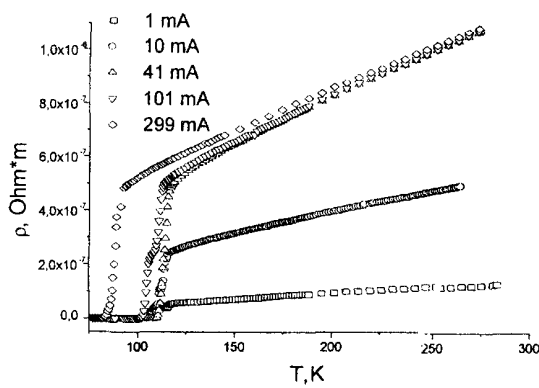


Рис.1. Температурна залежність питомого опору кераміки $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ при різних значеннях транспортного струму

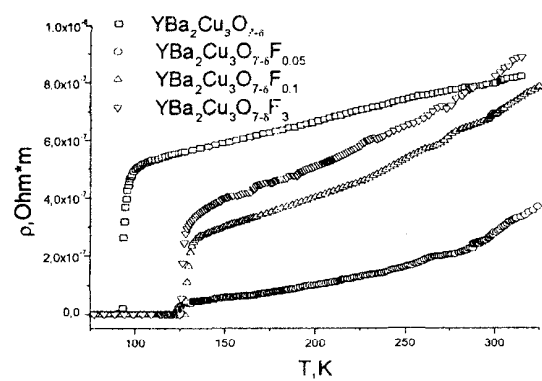


Рис.2. Температурна залежність питомого опору керамік системи $YBa_2Cu_3O_{7.8}F_x$ при різних значеннях фтору

Параметри, отримані з застосування моделі Асламазова-Ларкіна для зразків, що містять фтор представлені в таблиці 3. Видно, що введення фтору приводить до поліпшення надпровідних характеристик речовини, а саме критичної температури. Максимум T_c досягається при $x=0.1$ ($T_c(R=0)=127$ К), після чого спостерігається зменшення критичної температури. При цьому згідно результатів рентгенофазних аналізів утворюються домішкові фази. Нами встановлено, що введення іонів фтору (0.05÷1 ат.%) в матрицю $YBa_2Cu_3O_7$ приводить до підвищення значень критичної температури надпровідника $T_c(R=0)$ відповідно на 15÷35 К. Водночас суттєво зростає мікротвердість зразків –

від 4.5÷5 до 6.7÷7 одиниць по шкалі Мооса. Ефект покращання надпровідних властивостей фторованих ВТНП систем ітрій-барієвих купратів ми пов'язуємо із утворенням оксофторидних кристалохімічних комплексів типу $[Cu^{2+}-F^-]^+$ та $[Cu^{3+}-O^-F^-]^+$, які є більш стійкими утвореннями, ніж комплекси типу $[Cu^{3+}-O^{2-}]^+$ або $[Cu^{2+}-O^-]^+$.

Таким чином, встановлено що всі досліджені зразки були ВТНП структурами, в яких активно проявлялися флуктуаційні ефекти, які достовірно описуються моделлю Асламазова-Ларкіна. Ми застосували цю модель для випадку 3D і отримали значення $\xi(0)=1.4-3.1$ Å. Це дуже малі розміри для того, щоб виникла надпровідність, і тому ми

виключаємо можливість флуктуацій цієї розмірності, тобто в даному випадку зразки вели себе як двовимірні структури. 3D AL описує регіон, що є дуже близько до T_c , тому неточності вимірювань тут відіграє значну роль. Отримані значення відстані між шарами ($12.53 \pm 21.86 \text{ \AA}$) добре погоджується з даними літературних джерел.

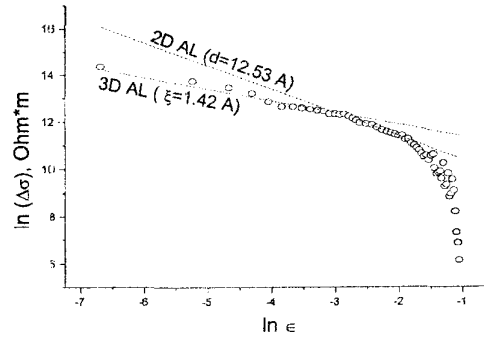


Рис.3. Графік залежності надлишкової провідності $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ від приведеної температури при $I_0=10 \text{ mA}$.

Таблиця 1. Результати рентгенівського аналізу зразків $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}F_x$.

Вміст фтору (ат.%)	Параметри ґратки, Å			Об'єм ґратки, Å	Теоретична густина, кг/м^3	Примітка
	a	b	c			
0	3.819	3.885	11.68	173.3	6330.6	ромбічна
0.05	3.817	3.866	11.65	171.9	6278.8	ромбічна
0.1	3.817	3.862	11.64	171.7	6270.7	ромбічна
3	-	-	-	-	-	гетерофазна

Таблиця 2. Результати аналізу кривих температурних залежностей питомого опору зразків $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при різних транспортних струмах.

Трансп.струм, мА	T_{onset} , К	$T_c(R=0)$	$\xi(0)_{AL}$, Å	d_{AL} , Å	$T_{2D \rightarrow 3D}$
1	107.84	103.8	-	-	-
10	113.83	109.21	1.42	12.53	119.73
41	115.04	109.69	2.94	22.83	122.74
101	111.84	101.78	3.03	19.14	130.77
299	89.04	81.77	3.11	21.86	96.17

Таблиця 3. Результати аналізу кривих температурних залежностей питомого опору зразків $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}F_x$.

Зразок	T_{onset} , К	$T_c(R=0)$	d_{AL} , Å
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	93.34	88.89	17.22
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}F_{0.05}$	131.74	123.18	-
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}F_{0.1}$	128.94	127.63	16.16
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}F_3$	125.84	125.43	10.16

1. Лінтон Э. Сверхпроводимость.- Москва: "Мир", 1971.-262 с.
2. P.W.Anderson, Z.Zou. "Normal" Tunneling and "Normal" Transport: Diagnostics for the Resonating-Valence-Bond State.- Phys.Rev.Lett.-v.60.,n.2-1988-pp.132-135.
3. J.A.Veira., F.Vidal.Paraconductivity of ceramic $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ in the mean-field-like region.-Physica C.-v.159.-1989.- pp.468-482.
4. F.J.Skocpol, M. Tinkham. Fluctuations near superconducting phase transitions. – Report on Progress in Physics.- v.38. – 1975-pp.1049-1097.
5. L.G.Aslamazov and A.I.Larkin. The influence of fluctuation pairing of electrons on the conductivity of normal metal. –

- Physical Letters – v.26A.- N.6.- 1968 – pp.238–239.
6. K.Maki, R.S.Thompson. Fluctuation conductivity of high- T_c superconductors.- Phys.Rev.B.,-v.39,n.4,-1989.-pp.2767-2770
 7. J.Lawrence and S.Doniach, in Proc.12th Int. Conf. Low Temp. Phys., Kyoto 1970, ed.E.Kanda (Tokio, Keigaku) p.361.
 8. S.Hikami and A.I.Larkin, Mod. Phys. Lett. B 2 (1988) 693.
 9. High temperature superconductivity in the halogen doped bismuth- and yttrium oxycuprates./ V.V.Bunda, S.O.Bunda, R.T.Mariychuk, V.O.Krivsky, P.P.Popovich. // The Centenary of electron. (Сторіччя електрона. Наукові праці).- Uzhgorod (Ukraine).- 1997.- P.249-251.

FLUCTUATION EFFECTS IN HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS OF $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}F_x$ SYSTEM

P.P. Popovich¹, V.V. Bunda², V.Yu. Slivka¹

¹ Uzhgorod State University, 88000, Uzhgorod, Voloshin str., 54

¹ Uzhgorod State Institute of Information Sciences, Economics and Law, 88015, Uzhgorod, Zankovetskaya str., 87 “B”

The fluctuation effects in high temperature superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}F_x$ system were investigated. The fluctuation theories which applicable in the region above T_c are reviewed. All samples were superconducting, and all of them were demonstrated fluctuation of the paraconductivity, which well described by Aslamazov-Larkin model in 2D case.



Павло Павлович Попович – молодший науковий співробітник Інститут фізики і хімії твердого тіла. Народився в 1974 р., в 1996 закінчив фізичний факультет Ужгородського державного Університету.



Віктор Варфоломійович Бунда – начальник відділу вищої освіти і науки Закарпатської обласної державної адміністрації Народився у 1959 р., в 1981 р. закінчив УжДУ, кандидатську захистив у 1986 р. кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник.



Володимир Юлієвич Сливка – ректор Ужгородського державного університету Народився в 1943 р., в 1965 р. закінчив УжДУ, кандидатську захистив у 1970 р., докторську – у 1982 р. професор, доктор фізико-математичних наук. Лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки 1989 р.