

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020. Т. 23, № 1. С. 71—77.
DOI: 10.17073/1609-3577-2020-1-71-77

УДК 621.315

Электропроводность монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в условиях анионного упорядочения в слоях $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$

© 2020 г. Н. А. Каланда§

*Научно-практический центр
Национальной академии наук Беларуси по материаловедению НАН Беларуси,
ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Беларусь*

Аннотация. Изучено влияние термоциклирующих отжигов на степень кислородного упорядочения (параметр порядка) в монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Установлено, что увеличение значений критической температуры начала перехода в сверхпроводящее состояние при термоциклирующих отжигах согласуется с уменьшениями параметра σ_c/σ_{ab} , что указывает на перераспределение электронной плотности между структурно-неоднородными плоскостями $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ и $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$ за счет формирования длинноцепочечного упорядочения кислорода в линейных группах $\text{O}(4)-\text{Cu}(1)-\text{O}(4)$ вдоль кристаллоструктурной оси (**b**) элементарной ячейки, и устранению кислородных дефектов в квадратных сетках плоскостей $\text{Cu}(2)\text{O}_2$. Доказано, что существует критическая величина анизотропии электропроводности σ_c/σ_{ab} , ниже которой ее поведение не коррелирует с изменением температуры начала перехода в сверхпроводящее состояние T_c . В этом случае увеличение T_c и орторомбического искажения кристаллической структуры при изотермических отжигах является результатом усиления «межслойного» взаимодействия между плоскостями $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ и $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$. В результате увеличивается вклад в электронную плотность состояния на уровне Ферми цепочечных слоев $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$, которые могут быть сверхпроводящими за счет туннелирования куперовских пар из плоскостей $\text{Cu}(2)\text{O}_2$, формируя в них наведенную сверхпроводимость.

Ключевые слова: высокотемпературная сверхпроводимость, монокристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, кислородная нестехиометрия, электропроводность, параметр порядка

Введение

Актуальной проблемой в области высокотемпературной сверхпроводимости остается совершенствование технологии получения качественных образцов, в том числе и соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, с воспроизводимыми сверхпроводящими свойствами и исследование их физико-химических свойств. Одно из условий существования сверхпроводящего состояния в купратных соединениях — это наличие в плоскостях, перпендикулярных к кристаллографической оси C_4 и параллельных данной оси, почти квадратных с небольшим ромбическим искажением сеток, в вершинах которых находятся анионы кислорода O^{2-} , а в центре расположен катион ме-

ди с переменной валентностью $\text{Cu}^{1+,2+,3+}$; при этом средняя валентность, оцененная по длине связи $\text{Cu}-\text{O}$, составляет $\sim 2,33$ [1, 2]. При рассмотрении зависимости сверхпроводящих свойств $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ от кислородной нестехиометрии установлено, что критическая температура начала перехода в сверхпроводящее состояние T_c определяется плотностью электронных состояний $N(E)$ вблизи уровня Ферми E_F , которые, в свою очередь, связаны с концентрацией вакансий кислорода δ и их распределением в структуре $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [3—7].

Известно, что значения T_c зависят от концентрации мобильного кислорода, распределенного в цепочечных $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$ -плоскостях, и достигают максимальных величин (~ 92 K) при $\delta = 0,2$ [8]. Указанная корреляция неоднозначна, так как при постоянном значении Δ получаются различные значения T_c , что обусловлено влиянием не только концентрации

Каланда Николай Александрович§ — канд. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: kalanda@physics.by

§ Автор для переписки

кислородных вакансий, но и их упорядочением в анионной подрешетке кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [9—14]. Параметр порядка η_0 кислородных вакансий, в свою очередь, зависит от температуры, времени отжига и, следовательно, влияет на T_c [15—18]. Таким образом, упорядочение кислородных вакансий в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ можно рассматривать как один из способов изменения концентрации носителей заряда в квадратных сетках кристаллоструктурных плоскостей $\text{Cu}(2)\text{O}_2$, влияющих на сверхпроводящие свойства соединения [19—22].

Несмотря на многочисленные работы [8—15], условия изменения упорядочения кислородных вакансий между кристаллоструктурными положениями $(0\ 1/2\ 0)$ и $(1/2\ 0\ 0)$ в анионной подрешетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, особенно при $\delta \rightarrow 0$, недостаточно изучены. Определение значения пороговой температуры (T_p , К), при достижении которой энергия тепловых колебаний атомов превышает энергию связи кислорода в цепочках $\text{—Cu}(1)\text{—O}(4)\text{—Cu}(1)\text{—O}(4)\text{—}$ и становится причиной нарушения упорядочения кислородных вакансий в анионной подрешетке, является актуальной задачей.

Образцы и методы исследования

Выращивание монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ осуществлялось бестигельным методом в условиях направленного массопереноса вещества в системе диффузионных пар $\{\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8 + x\text{BaCuO}_2\}/\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ вследствие градиента концентрации компонентов между контактирующими слоями [23, 24]. Для синтеза соединений состава Y_2BaCuO_5 и

BaCuO_2 использовались оксиды Y_2O_3 , BaO и CuO марки «О.С.Ч.» Синтез соединений осуществлялся в термоустановках при давлении кислорода $p_{\text{O}_2} = 0,21 \cdot 10^5$ Па и температуре 1220 и 1270 К для BaCuO_2 и Y_2BaCuO_5 соответственно. Температура в термоустановках поддерживалась с помощью высокоточного регулятора температуры РИФ-101 и контролировалась Pt—Pt/Rh(10%)—термопарой с точностью $\pm 0,5$ К. Выращенные монокристаллы имели размеры от $1 \times 1 \times 0,5$ до $5 \times 4 \times 2$ мм³, значения $\delta = 0,6 \div 0,7$ и сверхпроводящие характеристики: $T_c = 31 \div 36$ К и $\Delta T_c = 11 \div 18$ К, где $\Delta T_c = 90 \div 10\%$ — ширина температурного перехода в сверхпроводящее состояние. Структура исследовалась на дифрактометре ДРОН-3 с использованием CuK_α -излучения. Параметры кристаллической решетки определялись асимметричным методом с точностью $\pm 5 \times 10^{-5}$ нм на порошках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Так как скорость насыщения и последующее упорядочение кислорода в тройном купрате $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ существенно ниже для монокристаллов и плотной керамики ($\rho = 6,0\text{—}6,2$ г/см³), чем для керамических образцов с невысокой плотностью ($\rho = 4,4\text{—}4,7$ г/см³), то для получения значений $\delta \leq 0,1$ использовались термоциклирующие отжиги в три этапа [25—27]. На первом этапе кристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ отжигались при 820 К в течение 25 ч; на втором — при $T = 1020$ К в течение 2 ч; на третьем этапе осуществлялось ступенчатое охлаждение в интервале 1020—870 К со скоростью 40—50 К/ч, а в интервале 870—720 К — со скоростью 1—5 К/ч. Электропроводность кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в температурном диапазоне 77—800 К измерялась четырехзондовым методом с использованием платиновых токоподводов.

Результаты и их обсуждение

Наибольшей величиной диамагнитного отклика обладает кристалл после четвертого термоциклирующего отжига, для которого значение диамагнитного отклика в 3,7 раза больше, чем после одноэтапного отжига. Таким образом, увеличивается температура начала сверхпроводящего перехода и уменьшается его ширина, на что указывают данные температурных зависимостей намагниченности монокристалла (рис. 1). Дальнейшее увеличение числа термоциклирующих отжигов не привело к улучшению сверхпроводящих характеристик кристалла.

Полученные полевые зависимости намагниченности (рис. 2) позволили оценить критический ток кристалла по модели Бина

$$J_c = \frac{20|M^+ + M^-|}{h}, \quad (1)$$

где M^+ и M^- — величины намагниченности кристалла при противоположно направленных векторах

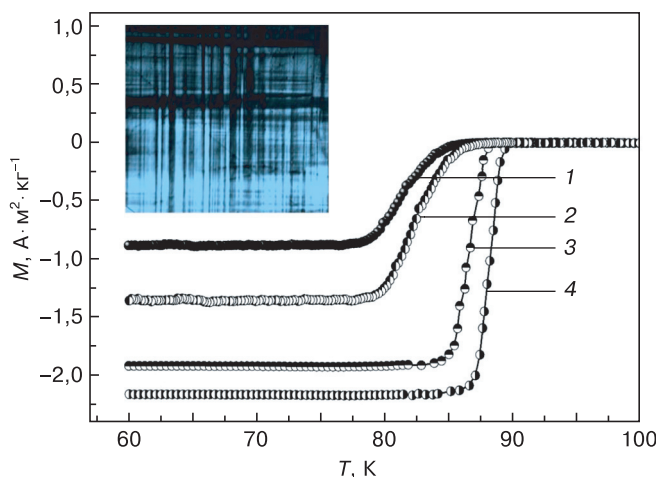


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, подвергнутого термоциклирующим отжигам: 1—4 — после первого, второго, третьего и четвертого термоциклирующего отжига, соответственно. Вставка: поверхность кристалла, снятая в поляризованном свете

Fig. 1 Temperature dependence of the magnetization of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystal, subjected to thermocycling annealing procedures; 1, 2, 3 and 4 — after the first, second, third and fourth stage annealing, respectively. Inset shows the crystal surface, captured in polarized light

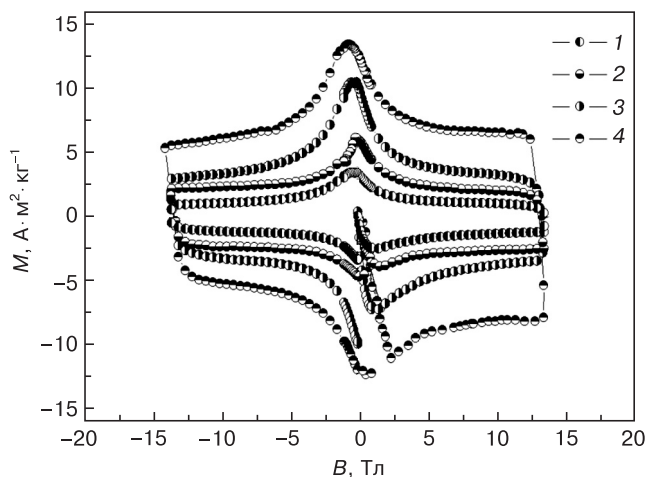


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: 1—4 — после первого, второго, третьего и четвертого термоциклирующего отжига, соответственно

Fig. 2. Field dependences of the magnetization of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystal; 1, 2, 3 and 4 — after the first, second, third and fourth stage annealing, respectively

магнитной индукции внешнего магнитного поля. При рассмотрении полевой зависимости намагниченности обнаружено, что плато на гистерезисных петлях практически симметричны (см. рис. 2). Поэтому вместо $|-M^+ + M^-|$ в формуле (1) можно использовать удвоенный остаточный момент намагниченности $M_{\text{ост}}$, который равен намагниченности кристалла в нулевом поле после приложения сильного магнитного поля (14 Тл). Тогда выражение для расчета критической плотности тока в кристалле примет вид

$$J_c = \frac{40M_{\text{ост}}}{h}. \quad (2)$$

Из кривых намагниченности $M(B)$ при $T = 7 \text{ К}$ в магнитном поле B , направленном параллельно оси с видно, что с увеличением количества термоциклирующих отжигов площади гистерезисных петель и, следовательно, $M_{\text{ост}}$ значительно возрастают (см. рис. 2). Обозначенный выше процесс, согласно выражению (2), приводит к росту критической плотности тока $J_c \approx 0,68; 1,21; 2,05; 2,59 \cdot 10^4 \text{ А/см}^2$

для первого, второго, третьего и четвертого термоциклирующего отжига соответственно.

Влияние газотермических отжигов кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на изменение концентрации и упорядочение кислородных вакансий в плоскости (ab) между различными кристаллографическими положениями $(0\ 1/2\ 0)$ и $(1/2\ 0\ 0)$ определялось измерением электропроводности в различных направлениях кристалла: σ_c — вдоль оси (c) , σ_{ab} — в направлении, параллельном плоскости (ab) . Обнаружено, что при термоциклирующих отжигах кристаллов происходило коррелированное изменение значений T_c и σ_c/σ_{ab} (рис. 3). Уменьшение отношения σ_c/σ_{ab} за счет более быстрого увеличения значений σ_{ab} , чем σ_c , обусловлено различными механизмами воздействия термоциклирующих отжигов на электропроводность кристалла в различных направлениях.

Можно предположить, что увеличение σ_c обусловлено повышением степени ковалентности связи вдоль оси с кристаллической решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, что приводит к повышению степени перекрытия волновых функций электронов, расположенных на

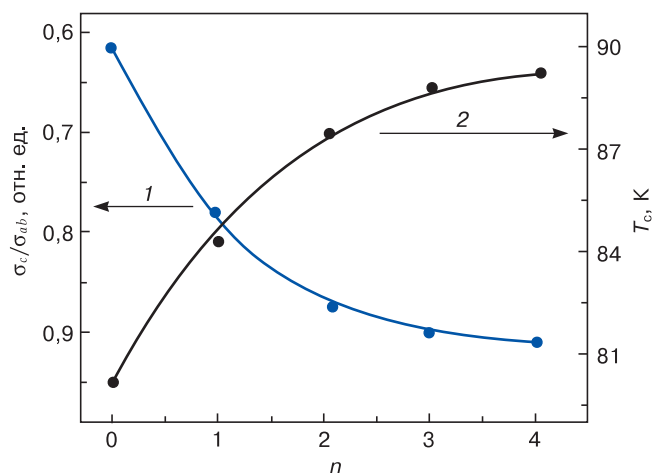


Рис. 3. Влияние числа термоциклирующих отжигов n на анизотропию проводимости σ_c/σ_{ab} (1) и температуру начала перехода в сверхпроводящее состояние T_c (2) кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Fig. 3. Influence of the number of thermocycling annealing processes on the anisotropy of conductivity and the temperature at which the transition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crystals to the superconducting state starts

Таблица 1

Зависимость сверхпроводящих характеристик и параметров кристаллической решетки монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ от количества термоциклирующих отжигов n
[Dependence of the superconducting characteristics and crystal lattice parameters of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystal on the number of thermocycling annealing procedures (n)]

n	$T_c, \text{ К}$	$\Delta T, \text{ К}$	$\Delta_{(b-a)}, \text{ нм}$	$(c), \text{ нм}$	ηv_0	δ
1	84,2	4	0,0052	1,17085	0,3333	0,15
2	87,1	2	0,00572	1,17034	0,3666	0,13
3	88,5	1,5	0,00597	1,17010	0,3826	0,11
4	89	1	0,00606	1,17001	0,3884	0,10

Таблица 2

**Зависимость сверхпроводящих характеристик и параметров кристаллической решетки
монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ от температуры изотермического отжига $T_{\text{отж}}$**

[Dependence of the superconducting characteristics and crystal lattice parameters
of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystal on the temperature of isothermal annealing]

$T_{\text{отж}}, \text{K}$	T_c, K	$\Delta T, \text{K}$	$\Delta_{(b-a)}, \text{нм}$	$(c), \text{нм}$	η_{v_0}	δ
660	91,7	1	0,00691	1,16900	0,4429	0,06
620	92,4	1	0,00750	1,17036	0,4807	0,06
580	90,7	1	0,00683	1,16932	0,4378	0,07

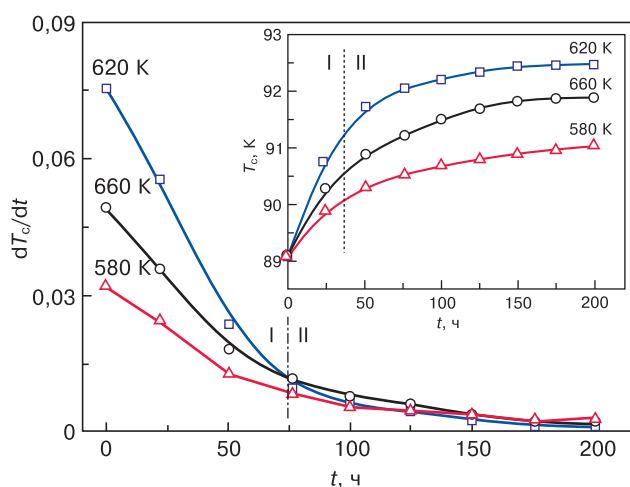


Рис. 4. Кинетические зависимости температуры начала перехода T_c кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, отожженных при $p\text{O}_2 = 5 \cdot 10^5$ Па и различных температурах в изотермических условиях. Вставка: временные зависимости T_c кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, отожженных при $p\text{O}_2 = 5 \cdot 10^5$ Па и различных температурах в изотермических условиях

Fig. 4. Kinetic dependences of the transition onset temperature (T_c , K) of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crystals annealed at $p\text{O}_2 = 5 \cdot 10^5$ Pa and at various temperatures under isothermal conditions. The inset shows time dependences of the T_c of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crystals annealed at $p\text{O}_2 = 5 \cdot 10^5$ Pa and at various temperatures under isothermal conditions

$\text{Cu}3d_{z^2}$ -орбиталях меди и $\text{O}2p_z$ -орбиталях кислорода. Это предположение подтверждается уменьшением параметра кристаллической решетки вдоль кристаллографической оси (c) (табл. 1).

Увеличение электропроводности σ_{ab} после термоциклирующих отжига обусловлено перераспределением электронной плотности из квадратных сеток слоев $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ в цепочечные слои $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$, что приводит к увеличению $N(E)_F$ в $\text{Cu}(2)\text{O}_2$. На перераспределение электронной плотности оказывает влияние концентрация и упорядочение кислородных вакансий вдоль (a) или увеличение плотности заселенности анионами кислорода кристаллографических позиций ($0\ 1/2\ 0$), приводящее к повышению значений орторомбического искажения $\Delta_{(b-a)}$.

При достижении постоянных значений T_c и σ_c/σ_{ab} переходили к изотермическим отжигам в интервале температур от 720 до 560 K при $p\text{O}_2 = 5 \cdot 10^5$ Па в течение 15 ч. Увеличение значений

T_c при $\Delta T_c = \text{const}$ наблюдалось при температурах ниже пороговой $T_n = 660$ K (рис. 4). Кроме того, при изотермических отжиге в интервале температур 660—560 K значения σ_c/σ_{ab} оставались постоянными, а T_c увеличивались. Повышение значений T_c можно условно разделить на две области: I и II; причем в области I значения T_c возрастали быстрее, чем в области II (см. рис. 4).

Для установления зависимостей T_c от концентрации кислородных вакансий и их упорядочения введен параметр порядка, линейно зависящий от орторомбического искажения $\Delta_{(b-a)}$ и выраженный в аналитическом виде как $\Delta_{(b-a)} = \alpha \eta_{v_0}$, где α — коэффициент пропорциональности. Коэффициент пропорциональности рассчитывался из максимальных значений $\max(\Delta_{(b-a)}) = 0,00780$ нм для стехиометрического состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, что соответствует $\eta_{\text{max}} = 0,5$ [28]. Установлено, что T_c кристаллов, подвергнутых термоциклированию, более чувствительна к концентрации кислородных вакансий (δ), чем к их упорядочению (η_{v_0}) (см. табл. 1 и 2). При изотермических отжиге в интервале температур 660—560 K основной вклад в изменения значений T_c оказывает упорядочение кислородных вакансий. В этом случае наблюдается изменение значений только η_{v_0} , тогда как $\delta = \text{const}$. Повышение значений η_{v_0} обусловлено упорядочением анионов кислорода с увеличением длины цепочечных фрагментов — $\text{Cu}(1)\text{—O}(4)\text{—Cu}(1)\text{—O}(4)\text{—}$. Это способствует повышению ковалентности связи вдоль оси c , уменьшению длины связи — $\text{Cu}(1)\text{—O}(1)\text{—Cu}(2)\text{—}$ с перераспределением электронной плотности из квадратных сеток слоев $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ в цепочечные слои $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$ и увеличивает концентрацию свободных носителей заряда на антисвязывающих гибридизированных орбиталях $\text{Cu}3d_{(x^2-y^2)}\text{—O}2p_{xy}$. Различие скорости увеличения T_c в I и II областях связано с тем, что для упорядочения кислорода в цепочках — $\text{Cu}(1)\text{—O}(4)\text{—Cu}(1)\text{—O}(4)\text{—}$ вдоль оси (b) (I-область) нужны перемещения атомов порядка одного межатомного расстояния, а в II-области для этого необходимы перемещения анионов на большие расстояния для образования длинноцепочечного упорядочения вдоль оси (b).

Анализ изменения анизотропии электропроводности при термоциклирующих и изотермических отжигах показал, что увеличение T_c не всегда коррелирует с изменениями σ_c/σ_{ab} . С одной стороны, увеличение T_c в образцах, прошедших термообработку, объясняется повышением концентрации свободных носителей заряда в плоскостях $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ и усилением межслоевого взаимодействия (σ_c/σ_{ab}) между плоскостями $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ и $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$. С другой стороны, отжиги при температурах 660—560 К и $p\text{O}_2 = 5 \cdot 10^5$ Па увеличивали T_c кристаллов, а значения σ_c/σ_{ab} не изменяли. Из сказанного выше следует, что значение анизотропии электропроводности монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ зависит от параметра кислородной нестехиометрии δ , тогда как значением $\eta\nu_0$ она не определяется. Можно предположить, что при 660—560 К и $p\text{O}_2 = 5 \cdot 10^5$ Па меняется сам механизм воздействия отжига на сверхпроводящие свойства кристалла. В этом случае увеличение σ_{ab} и T_c обусловлено упорядочением ионов кислорода и является результатом вклада в электронную плотность состояния цепочечных слоев $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$ на уровне Ферми. Цепочечные слои $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$ могут быть сверхпроводящими за счет эффектов близости, что делает возможным существование в них наведенной сверхпроводимости за счет туннелирования куперовских пар из плоскостей $\text{Cu}(2)\text{O}_2$.

Заключение

При изучении закономерностей взаимодействия кислорода с монокристаллами купрата иттрия—бария, впервые обоснована необходимость термоциклического режима газотермического воздействия, позволяющая повысить сверхпроводящие характеристики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ за счет целенаправленного воздействия на процессы сорбции и упорядочение кислорода в его анионной подрешетке.

Установлено, что повышение критической температуры начала перехода в сверхпроводящее состояние при термоциклических отжигах согласуется с уменьшениями параметра σ_c/σ_{ab} , что указывает на перераспределение электронной плотности между структурно—неоднородными плоскостями $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ и $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$ за счет формирования длинноцепочечного упорядочения кислорода в линейных группах $\text{O}(4)—\text{Cu}(1)—\text{O}(4)$ вдоль оси (b) элементарной ячейки, и устранению кислородных дефектов в квадратных сетках плоскостей $\text{Cu}(2)\text{O}_2$.

Доказано, что существует критическое значение анизотропии электропроводности σ_c/σ_{ab} , ниже которого ее поведение не коррелирует с изменением T_c . В этом случае увеличение T_c и орторомбического искажения кристаллической структуры при изотермических отжигах является результатом усиления «межслоевого» взаимодействия между плоскостями $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ и $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$. В результате увеличивается

вклад в электронную плотность состояния на уровне Ферми цепочечных слоев $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$, которые могут быть сверхпроводящими за счет туннелирования куперовских пар из плоскостей $\text{Cu}(2)\text{O}_2$, формируя в них наведенную сверхпроводимость.

Библиографический список

1. Высокотемпературная сверхпроводимость: фундаментальные и прикладные исследования: сборник научных статей // Под ред. А. А. Киселева. Л.: Машиностроение, 1990. 684 с.
2. Crabtree G. W., Nelson D. R. Vortex physics in high-temperature superconductors // *Physics Today*. 1997. V. 50, Iss. 4. P. 38—45. DOI: 10.1063/1.881715
3. Sreedhar K., Ganguly P. Evolution and the concomitant disappearance of high- T_c superconductivity with carrier concentration in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ system ($0.0 < \delta < 0.9$): Crossover from a Mott insulator to a band metal // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 41, Iss. 1. P. 371—382. DOI: 10.1103/PhysRevB.41.371
4. Красинькова М. В., Мойжес Б. Я. Влияние упорядочения атомов кислорода на электротранспортные свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // ФТТ. 1990. Т. 32, Вып. 1. С. 318—321.
5. Maeda H., Tanaka Y., Fukutomi M., Asano T. A new high- T_c oxide superconductor without a rare earth element // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1988. V. 27, Pt 2, N 2. P. L209—L210. DOI: 10.1143/JJAP.27.L209
6. Cava R. J., Batlogg B., Krajewski J. J., Rupp L. W., Schneemeyer L. F., Siegrist T., van Dover R. B., Marsh P., Peck (Jr) W. F., Gallagher P. K., Glarum S. H., Marshall J. H., Farrow R. C., Waszczak J. V., Hull R., Trevor P. Superconductivity near 70 K in a new family of layered copper oxides // *Nature*. 1988. V. 336, Iss. 6196. P. 211—214. DOI: 10.1038/336211a0
7. Silver T., Pan A. V., Ionescu M., Qin M. J., Dou S. X. Developments in high temperature superconductivity // *Ann. Rep. Prog. Chem. Sect. C*. 2002. V. 98. P. 323—373
8. Фетисов В. Б., Фетисов А. В., Фотиев А. А. Исследование процесса окисления $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ —керамики // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т. 11. С. 2627—2633.
9. Adelman D., Durmester C. P., Wille L. T., Sterne P. A., Gronsky R. Long-range interactions, long-range order and a devil's staircase in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1992. V. 4, Iss. 43. P. 585—592. DOI: 10.1088/0953-8984/4/43/003
10. Gibson G., Cohen L. F., Humphreys R. G., MacManus-Driscoll J. L. A Raman measurement of cation disorder in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films // *Physica C: Supercond.* 2000. V. 333, Iss. 3—4. P. 139—145. DOI: 10.1016/S0921-4534(00)00093-9
11. Rocha J. A. M. R., Pavao A. C. Molecular orbital analysis of oxygen vacancy in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Physica C: Supercond.* 2004. V. 411, Iss. 3—4. P. 148—151. DOI: 10.1016/j.physc.2004.07.007
12. Sudareva S. V., Kuznetsova E. I., Krinitsina T. P., Bobylev I. B., Romanov E. P. Modulated structures in non-stoichiometric $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ compounds // *Physica C: Supercond.* 2000. V. 331, Iss. 3—4. P. 263—273. DOI: 10.1016/S0921-4534(00)00007-1
13. Klinkova L. A., Nikolaichik V. I. Nanostructural inhomogeneity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Physica C: Supercond.* 2014. V. 506. P. 33—39. DOI: 10.1016/j.physc.2014.08.007
14. Гуфан Ю. А., Прус Ю. В. О природе орторомбических искажений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ // ФТТ. 2000. Т. 42, Вып. 7. С. 1176—1179.
15. Aiigia A. A., Garces J., Bonadeo H. Influence of oxygen stoichiometry on the structure $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Physica C*. 1992. V. 190. P. 234—241. DOI: 10.1016/0921-4534(92)90601-8
16. Vovk R. V., Khadzhai G. Ya., Goulatis I. L., Chroneos A. Fluctuation conductivity of oxygen underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals // *Physica B: Condens. Matter*. 2014. V. 436, Iss. 1. P. 88—90. DOI: 10.1016/j.physb.2013.11.056
17. Vovk R. V., Obolenskii M. A., Zavgorodniy A. A., Bondarenko A. V., Goulatis I. L., Samoilov A. V., Chroneos A. Effect of high pressure on the fluctuation conductivity and the charge transfer of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals // *East European Journal of Physics*. 2014. V. 1, Iss. 4. P. 42—48. DOI: 10.26565/2312-4334-2014-4-04
18. Marushkin K. N., Nipan G. D., Gus'kov V. N., Gavrichiev K. S. The polymorphism of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (123): a new approach // *Solid State Ionics*. 1997. V. 101—103. P. 605—609. DOI: 10.1016/S0167-2738(97)84090-8
19. Hilgenkamp H., Mannhart J. Grain boundaries in high- T_c superconductors // *Rev. Mod. Phys.* 2002. V. 74. P. 485—549. DOI: 10.1103/RevModPhys.74.485

20. Nariki S., Sakai N., Murakami M., Hirabayashi I. High critical current density in Y–Ba–Cu–O bulk superconductors with very fine Y211 particles // *Supercond. Sci. Technol.* 2004. V. 17. P. S30–S35. DOI: 10.1088/0953-2048/17/2/057

21. Maki M., Nishizaki T., Shibata K., Kobayashi N. Layered charge–density waves with nanoscale coherence in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 72. P. 024536. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.024536

22. Kobayashi H., Imaizumi T., Iguchi I., Tanakab Y., Kashiway S. Angle–dependent Josephson current in high– T_c $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ramp–edge junctions // *Physica C: Supercond.* 2001. V. 357–360, Iss. 2. P. 1567–1571. DOI: 10.1016/S0921-4534(01)00550-0

23. Kalanda N. A., Trukhan V. M., Marenkin S. F. Manufacture of textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramics from Y_2BaCuO_5 –“ $\text{xBa}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ ” and $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ – BaCuO_2 systems // *J. Inorg. Chem.* 2002. V. 47, Iss. 8. P. 1114–1120.

24. Gurskii L. I., Kalanda N. A., Saad A. M., Truhan V. M., Haliakovich T. V. Crystallization features of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ in the Y_2BaCuO_5 – BaCuO_2 – CuO and $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ – BaCuO_2 systems // *Cryst. Res. Technol.* 2008. V. 43. P. 599–605. DOI: 10.1002/crat.200711127

25. Riess I., Porat O., Tuller H. L. Investigation of the dominant point defects in tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ at elevated temperatures // *J. Supercond.* 1993. V. 6, Iss. 5. P. 313–316. DOI: 10.1007/BF00617477

26. Kalanda N. A., Trukhan V. M., Ketsko V. A. Oxygen exchange in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Inorg. Mater.* 2002. V. 38, Iss. 2. P. 159–162. DOI: 10.1023/A:1014069228288

27. Gusakov V., Jezowski A., Barilo S. N., Kalanda N. A., Saiko A. Anisotropy of thermal conductivity in single crystals $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // *Physica B*. 2000. V. 284–288. P. 989–990. DOI: 10.1016/S0921-4526(99)02324-8

28. Гололобов Е. М. Параметр порядка атомов кислорода и сверхпроводимость соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Письма в ЖТФ*. 2000. Т. 26, Вып. 12. С. 28–30. URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/37809>

Работа выполнена в рамках программы ЕС «Горизонт–2020» (проект H2020–MSCA–RISE–2017–778308 — SPINMULTIFILM) и задания 1.02 ГПНИ Республики Беларусь «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов».

Статья поступила в редакцию 11 марта 2020 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering*. 2020, vol. 23, no. 1, pp. 71–77. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-1-71-77

Electrical conductivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals under conditions of anionic ordering in $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$ layers

N. A. Kalanda^{1,*}

¹ *Scientific–Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Belarus*

Abstract. The influence of thermocycling annealing processes on the oxygen ordering degree (order parameter) in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals have been studied. It was determined that an increase in the critical temperature of the onset of the transition to the superconducting state during step annealing procedures is consistent with decrease of the σ_c/σ_{ab} parameter. This fact indicates the redistribution of the electronic density between the $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ and $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$ structurally–inhomogeneous planes, due to the formation of the oxygen long–range ordering in the $\text{O}(4)$ – $\text{Cu}(1)$ – $\text{O}(4)$ linear groups along the (**b**) crystal structure axis of the unit cell, and removal of the oxygen defects in the square nets of the $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ planes. The existence of a critical value of the conductivity anisotropy σ_c/σ_{ab} , below which its behavior does not correlate with the change of T_c , has been proved. In this case, the increase of T_c and the orthorhombic distortion of the crystal structure at the isothermal annealing processes occur due to the amplification of the «interlayer» interaction between the $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ and $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$ planes. As a result, the contribution of the $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$ chain layers in the electronstate density on the Fermi level increases. These layers could be the superconducting ones by means of the Cooper pairs tunneling from the $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ planes, forming the induced superconductivity there.

Keywords: high–temperature superconductivity, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals, oxygen non–stoichiometry, electrical conductivity, order parameter

References

1. *High–temperature superconductivity: fundamental and applied research: collection of scientific articles*. Ed. by A. A. Kiselev. Leningrad: Mashinostroenie, 1990, 684 p. (In Russ.)
2. Crabtree G. W., Nelson D. R. Vortex physics in high–temperature superconductors. *Physics Today*, 1997, vol. 50, no. 4, pp. 38–45. DOI: 10.1063/1.881715
3. Sreedhar K., Ganguly P. Evolution and the concomitant disappearance of high– T_c superconductivity with carrier concen-

tration in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ system ($0.0 < \delta < 0.9$): Crossover from a Mott insulator to a band metal. *Phys. Rev. B*, 1990, vol. 41, no. 1, pp. 371–382. DOI: 10.1103/PhysRevB.41.371

4. Krasin'kova M. V., Moizhes B. Ya. Influence of the ordering of oxygen atoms on the electrical transport properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. *Phys. Solid State*, 1990, vol. 32, no. 1, pp. 318–321. (In Russ.)

5. Maeda H., Tanaka Y., Fukutomi M., Asano T. A new high– T_c oxide superconductor without a rare earth element. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1988, vol. 27, pt 2, no. 2, pp. L209–L210. DOI: 10.1143/JJAP.27.L209

6. Cava R. J., Batlogg B., Krajewski J. J., Rupp L. W., Schneemeyer L. F., Siegrist T., van Dover R. B., Marsh P., Peck (Jr) W. F., Gallagher P. K., Glarum S. H., Marshall J. H., Farrow R. C., Waszczak J. V., Hull R., Trevor P. Superconductivity near 70 K in a new family of layered copper oxides. *Nature*, 1988, vol. 336, no. 6196, pp. 211–214. DOI: 10.1038/336211a0

Information about authors:

Nikolay A. Kalanda^{1,*}; Cand. Sci. (Phys.–Math.), Leading Researcher (kalanda@physics.by)

* Corresponding author

7. Silver T., Pan A. V., Ionescu M., Qin M. J., Dou S. X. Developments in high temperature superconductivity. *Ann. Rep. Prog. Chem. Sect. C*, 2002, vol. 98, pp. 323—373.
8. Fetisov V. B., Fetisov A. V., Fotiev A. A. Study of the oxidation process of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -ceramics. *Sverkhprovodimost'; fizika, khimiya, tekhnika*, 1990, vol. 11, pp. 2627—2633. (In Russ.)
9. Adelman D., Durmester C. P., Wille L. T., Sterne P. A., Gronsky R. Long-range interactions, long-range order and a devil's staircase in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1992, vol. 4, no. 43, pp. 585—592. DOI: 10.1088/0953-8984/4/43/003
10. Gibson G., Cohen L. F., Humphreys R. G., MacManus-Driscoll J. L. A Raman measurement of cation disorder in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films. *Physica C: Supercond.*, 2000, vol. 333, no. 3–4, pp. 139—145. DOI: 10.1016/S0921-4534(00)00093-9
11. Rocha J. A. M. R., Pavão A. C. Molecular orbital analysis of oxygen vacancy in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physica C: Supercond.*, 2004, vol. 411, no. 3–4, pp. 148—151. DOI: 10.1016/j.physc.2004.07.007
12. Sudareva S. V., Kuznetsova E. I., Krinitsina T. P., Bobylev I. B., Romanov E. P. Modulated structures in non-stoichiometric $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ compounds. *Physica C: Supercond.*, 2000, vol. 331, no. 3–4, pp. 263—273. DOI: 10.1016/S0921-4534(00)00007-1
13. Klinkova L. A., Nikolaichik V. I. Nanostructural inhomogeneity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physica C: Supercond.*, 2014, vol. 506, pp. 33—39. DOI: 10.1016/j.physc.2014.08.007
14. Gufan A. Yu., Prus Yu. V. On the origin of orthorhombic deformations in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. *Phys. Solid State*, 2000, vol. 42, no. 7, pp. 1211—1214. DOI: 10.1134/1.1131364
15. Ailigia A. A., Garces J., Bonadeo H. Influence of oxygen stoichiometry on the structure $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physica C*, 1992, vol. 190, pp. 234—241. DOI: 10.1016/0921-4534(92)90601-8
16. Vovk R. V., Khadzhai G. Ya., Goulatis I. L., Chroneos A. Fluctuation conductivity of oxygen underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals. *Physica B: Condens. Matter.*, 2014, vol. 436, no. 1, pp. 88—90. DOI: 10.1016/j.physb.2013.11.056
17. Vovk R. V., Obolenskii M. A., Zavgorodniy A. A., Bondarenko A. V., Goulatis I. L., Samoilov A. V., Chroneos A. Effect of high pressure on the fluctuation conductivity and the charge transfer of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals. *East European J. Phys.*, 2014, vol. 1, no. 4, pp. 42—48. DOI: 10.26565/2312-4334-2014-4-04
18. Marushkin K. N., Nipan G. D., Gus'kov V. N., Gavrichiev K. S. The polymorphism of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (123): a new approach. *Solid State Ionics*, 1997, vol. 101–103, pp. 605—609. DOI: 10.1016/S0167-2738(97)84090-8
19. Hilgenkamp H., Mannhart J. Grain boundaries in high- T_c superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 2002, vol. 74, pp. 485—549. DOI: 10.1103/RevModPhys.74.485
20. Nariki S., Sakai N., Murakami M., Hirabayashi I. High critical current density in Y–Ba–Cu–O bulk superconductors with very fine Y211 particles. *Supercond. Sci. Technol.*, 2004, vol. 17, pp. S30—S35. DOI: 10.1088/0953-2048/17/2/057
21. Maki M., Nishizaki T., Shibata K., Kobayashi N. Layered charge–density waves with nanoscale coherence in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Phys. Rev. B*, 2005, vol. 72, p. 024536. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.024536
22. Kobayashi H., Imaizumi T., Iguchia I., Tanakab Y., Kashiway S. Angle-dependent Josephson current in high- T_c $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ramp-edge junctions. *Physica C: Supercond.*, 2001, vol. 357–360, no. 2, pp. 1567—1571. DOI: 10.1016/S0921-4534(01)00550-0
23. Kalanda N. A., Trukhan V. M., Marenkin S. F. Manufacture of textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\Delta}$ ceramics from Y_2BaCuO_5 –“ $x\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ ” and $\text{Y}_2\text{Cu}_5\text{O}_5$ – BaCuO_2 systems. *J. Inorg. Chem.*, 2002, vol. 47, no. 8, pp. 1114—1120.
24. Gurskii L. I., Kalanda N. A., Saad A. M., Truhan V. M., Haliakovich T. V. Crystallization features of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ in the Y_2BaCuO_5 – BaCuO_2 – CuO and $\text{Y}_2\text{Cu}_5\text{O}_5$ – BaCuO_2 systems. *Cryst. Res. Technol.*, 2008, vol. 43, pp. 599—605. DOI: 10.1002/crat.200711127
25. Riess I., Porat O., Tuller H. L. Investigation of the dominant point defects in tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ at elevated temperatures. *J. Supercond.*, 1993, vol. 6, no. 5, pp. 313—316. DOI: 10.1007/BF00617477
26. Kalanda N. A., Trukhan V. M., Ketsko V. A. Oxygen exchange in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Inorg. Mater.*, 2002, vol. 38, no. 2, pp. 159—162. DOI: 10.1023/A:1014069228288
27. Gusakov V., Jezowski A., Barilo S. N., Kalanda N. A., Saiko A. Anisotropy of thermal conductivity in single crystals $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. *Physica B*, 2000, vol. 284–288, pp. 989—990. DOI: 10.1016/S0921-4526(99)02324-8
28. Gololobov E. M. The order parameter of oxygen atoms and the superconductivity of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ compound. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Technical Physics Letters*, 2000, vol. 26, no. 12, pp. 28—30. (In Russ.). URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/37809>

Acknowledgments. This work was carried out in frames of the European Union project H2020–MSCA–RISE–2017–778308 — SPINMULTIFILM and the Task No. 1.02 of the State program of scientific research of the Republic of Belarus “Physical materials science, new materials and technologies” subprogram “Materials science and materials technologies”.

Received March 11, 2020