

PACS: 52.35.Mw, 73.20.Mf, 74.72.-h

UDC: 535.42, 537.8

Кристалохімічна структура і електрична провідність ВТНП – купратів в умовах варіювання дефектного складу і впливу високоенергетичного опромінення (літературний огляд)

Г.Я. Хаджай, Ю.В. Литвинов, Р.В. Вовк, Н.М. Завгородня, В.Ю. Гресь, К.А. Котвицька, І.М. Чурсіна, О.В. Боцула, К.Г. Приходько, С.М. Камчатна

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, м. Свободи 4, 61022, Харків, Україна
ruslan.v.vovk@univer.kharkov.ua*

ORCID: 0000-0002-9008-6252

DOI:10.26565/2222-5617-2019-30-06

В огляді розглянуті особливості кристалохімічної структури ВТНП – купратів і сучасні уявлення про природу їх електричної провідності. Проведено аналіз факторів, що впливають на електричні властивості ВТНП-купратів. Обговорено причини формування специфічних хімічних зв'язків між різними іонами, що призводять до утворення кластерів з негативних U – центрів у цій сполуці, а також експериментальні факти, що свідчать про тісний взаємозв'язок кристалохімічної структури метал – оксидних сполук і їх аномальної електричної провідності. З особливостями кристалохімічної структури монокристалічних зразків ВТНП – купратів, у свою чергу, пов'язана анізотропія їх фізичних властивостей, зокрема й анізотропія електропровідності. Дослідження впливу дефектів різної природи на електричну провідність в різних кристалографічних напрямках, в умовах варіювання температури є важливим джерелом експериментальних даних для побудови теоретичних моделей шаруватих ВТНП. Показано, що поряд зі ступенем відхилення від кисневої стехіометрії, ізовалентним і неізовалентним заміщенням, важливим методом модифікації електричних властивостей купратів є їх опромінення електронами високих енергій. З урахуванням сучасних уявлень про взаємодію високоенергетичного випромінювання з твердими тілами, розглянуто ймовірні механізми впливу високоенергетичного опромінення на їх електротранспортні характеристики. На основі експериментальних даних, наведених в літературних джерелах, оцінено ступінь впливу різних методів обробки ВТНП-купратів на їх електричну провідність. На підставі проведеного аналізу сформульовані умови вибору елементів для синтезу сполук, що характеризуються більш високою температурою переходу в надпровідний стан і виділені питання, які не отримали свого експериментального і теоретичного вирішення.

Ключові слова: ВТНП-купрати, дефекти кристалічної решітки, електрична провідність, високоенергетичне опромінення.

Crystal-chemical structure and electrical conductivity of HTSC – cuprates under conditions of variation of defective composition and exposure to high-energy irradiation (literature review)

G.Ya Khadzhai, Yu.V. Litvinov, R.V.Vovk, N.M. Zavgorodnaja, V.Yu. Grec, K.A. Kotvitskaya, I.M. Chursina, O.V. Botsula, K.I. Prikhod'ko, S.N. Kamchatna

V. N. Karazin Kharkiv National University, Faculty of Physics, 4 Svobody Sq., Kharkiv 61022, Ukraine

The review considers the features of the crystal chemical structure of HTSC cuprates and modern ideas about the nature of their electrical conductivity. The analysis of factors affecting the electrical properties of HTSC cuprates is carried out. The reasons for the formation of specific chemical bonds between various ions, leading to the formation of clusters of negative U centers in this compound, as well as experimental facts indicating a close relationship between the crystal chemical structure of metal oxide compounds and their anomalous electrical conductivity are discussed. The anisotropy of their physical properties, in particular, the anisotropy of their electrical conductivity, is associated with the peculiarities of the crystallochemical structure of single-crystal HTSC cuprates. The study of the influence of defects of various nature on the electrical conductivity in various crystallographic directions, under conditions of temperature variation is an important source of experimental data for constructing theoretical models of layered HTSCs. It is shown that, along with the degree of deviation from oxygen stoichiometry, isovalent and non-isovalent substitution, an important method for modifying the electrical properties of cuprates is their irradiation with high-energy electrons. Taking into account modern ideas about the interaction of high-energy radiation with solids, the possible mechanisms of the influence of high-energy radiation on their electrical characteristics are considered. Based on the experimental data presented in the

© Хаджай Г.Я., Литвинов Ю.В., Вовк Р.В., Завгородня Н.М., Гресь В.Ю., Котвицька К.А., Чурсіна І.М., Боцула О.В., Приходько К.Г., Камчатна С.М., 2019

literature, the degree of influence of various processing methods of HTSC cuprates on their electrical conductivity is estimated. Based on the analysis, the conditions for the selection of elements for the synthesis of compounds characterized by a higher temperature of transition to the superconducting state are formulated and issues that have not received their experimental and theoretical solutions are highlighted.

Keywords: HTSC - cuprates, defects of the cystic lattice, electrical conductivity, high-energy irradiation.

Кристаллохимическая структура и электрическая проводимость ВТСП – купратов в условиях варьирования дефектного состава и влияния высокоэнергетического облучения (литературный обзор)

Г.Я. Хаджай, Ю.В. Литвинов, Р.В. Вовк, Н.Н. Завгородняя, В.Ю. Гресь, К.А. Котвицкая, И.М. Чурсина, О.В. Боцула, К.Г. Приходько, С.Н. Камчатная

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, м. Свободы 4, 61022, Харьков, Украина

В обзоре рассмотрены особенности кристаллохимической структуры ВТСП- купратов и современные представления о природе их электрической проводимости. Проведен анализ факторов, влияющих на электрические свойства ВТСП-купратов. Обсуждены причины формирования специфических химических связей между различными ионами, приводящие к образованию кластеров негативных U – центров в этом соединении, а также экспериментальные факты, свидетельствующие о тесной взаимосвязи кристаллохимической структуры металл - оксидных соединений и их аномальной электрической проводимости. С особенностями кристаллохимической структуры монокристаллических образцов ВТСП - купратов, в свою очередь, связана анизотропия их физических свойств, в частности и анизотропия их электропроводности. Исследование влияния дефектов различной природы на электрическую проводимость в различных кристаллографических направлениях, в условиях варьирования температуры является важным источником экспериментальных данных для построения теоретических моделей слоистых ВТСП. Показано, что наряду со степенью отклонения от кислородной стехиометрии, изовалентным и неизовалентным замещением, важным методом модификации электрических свойств купратов является их облучения электронами высоких энергий. С учетом современных представлений о взаимодействии высокоэнергетического излучения с твердыми телами, рассмотрены возможные механизмы влияния высокоэнергетического излучения на их электрические характеристики. На основе экспериментальных данных, приведенных в литературных источниках, оценена степень влияния различных методов обработки ВТСП-купратов на их электрическую проводимость. На основании проведенного анализа сформулированы условия выбора элементов для синтеза соединений, характеризующихся более высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние и выделены вопросы, которые не получили своего экспериментального и теоретического решения.

Ключевые слова: ВТСП – купраты, дефекты кристаллической решетки, электрическая проводимость, высокоэнергетичное облучение.

Вступ

Встановлення впливу дефектів кристалічної решітки на магніторезистивні характеристики високотемпературних надпровідних купратів (ВТНП) є важливим експериментальним матеріалом для визначення механізму високотемпературної надпровідності та поліпшення функціональних характеристик існуючих ВТНП – сполук. Надпровідні високотемпературні монокристали є технологічною основою для фундаментальних досліджень взаємодії ВТНП з випромінюванням. Опромінювання електронами дає можливість, без зміни складу зразків, створювати в них дефекти різної концентрації та морфології. Створення ансамблю дефектів заданої концентрації та природи відкриває можливості керування, зокрема, транспортними властивостями зразка як у нормальному, так і в надпровідному станах. Враховуючи перспективу використання високотемпературних надпровідників в якості надчутливих датчиків та ліній передачі електричного струму з малими втратами енергії, що працюють в області температур кипіння рідкого азоту, створення керованої дефектної структури у надпровіднику має

значну фундаментальну та практичну привабливість. Внаслідок складності будови ВТНП визначення розподілу дефектів по об'єму зразка, стабільності дефектного ансамблю та залежності транспортних параметрів від спектру дефектів у широкому діапазоні температур потребує великих, у першу чергу експериментальних, зусиль.

Незважаючи на досить велику кількість робіт, присвячених вивченню різного роду експериментальних впливів на електротransпорт в системі $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ у науковій літературі майже відсутні роботи з експериментальних досліджень впливу опромінення на анізотропію процесів розсіювання носіїв заряду як у нормальному стані, так і поблизу надпровідного переходу, псевдощільнину і флуктуаційну аномалію, а також некогерентний електротransпорт. У той же час, відповідно до сучасних уявлень, саме ці незвичайні фізичні явища, що спостерігаються у ВТНП-сполуках у нормальному (не надпровідному), стані є ключем для досягнення розуміння мікроскопічної природи ВТНП, яка залишається нез'ясованою незважаючи на більш ніж

30 – річну історію інтенсивних теоретичних і експериментальних досліджень.

1. Кристалохімічна структура і основні

характеристики ВТНП – сполуки – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Відкриття в 1986 – 1987 роках «високотемпературної» надпровідності (ВТНП) полікомпонентних метал – оксидних сполук (аномальна електрична провідність в області температур, що перевищують температуру кипіння рідкого азоту 77 К) викликало величезний інтерес до дослідження властивостей цього класу речовин [1, 2]. До цих речовин відноситься ціла низка сполук, що можуть бути описані загальною хімічною формулою, $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, де $\text{Re} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$.

Найбільш вивченою є сполука $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, що характеризується температурою переходу в надпровідний стан $T_c \approx 90$ К. Це на порядок величини вище за температури переходу T_c , що спостерігаються у металевих надпровідників. Крім зазначених вище сполук, до групи метал – оксидних високотемпературних надпровідників відносяться також сполуки $\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$ і $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$, що характеризуються максимальними на сьогоднішній день температурами переходу $T_c = 110$ і 125 К відповідно.

Найважливішим завданням досліджень, що проводяться після відкриття ВТНП, є пошук нових сполук, що характеризуються надпровідністю за ще більш «високої» температури. Однак до теперішнього часу зазначене завдання не вирішене, і основною причиною невдач численних спроб отримати такі сполуки, є відсутність розуміння мікроскопічного механізму унікальної електричної провідності ВТНП оксидів. Спроба пояснити це явище за допомогою теорії BCS («фононне» спарювання електронів, що обумовлює «низькотемпературну» надпровідність простих металів та їх сплавів [3]), виявилася неприйнятною. До такого висновку прийшли після опублікування результатів дослідження так званого «ізотопічного» ефекту [4]. У цій роботі в з'єднанні $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 75% іонів кисню ^{16}O було замінено іонами «важкого» ізотопу кисню ^{17}O . Така заміна суттєво вплинула на фононний спектр кристала, проте, не привела до помітної зміни температури переходу T_c . При цьому детальне вивчення природи елементарних носіїв електричного заряду в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ показало, що надпровідність в цій сполуці реалізується спареними електронами, як і в разі «низькотемпературної» надпровідності металів.

Таким чином, фізична природа механізму, який зумовлює спарювання електронів, а також причина стійкості цих пар аж до температури ≈ 100 К залишаються до теперішнього часу не з'ясованими. Було запропоновано велику кількість різних моделей для отримання відповіді на зазначені вище питання. Зокрема, обговорювалася можлива роль електронних збуджень: плазмонів, екситонів, спінових флуктуацій і ін. В процесі формування спарених носіїв заряду [5, 6]. Крім цього, можливість спарювання електронів також пов'язувалося з формуванням специфічних структур – так званих «надрешіток», що характеризуються параметрами, що значно перевищують параметри решітки основної речовини [7, 8]. Однак жодна з перерахованих вище моделей не була підтверджена адекватним експериментом, що однозначно свідчило б на її користь.

У цьому плані найбільш обгрунтованою і такою, що узгоджується з великою кількістю експериментальних фактів є концепція, запропонована авторами робіт [9, 10]. Згідно з ідеєю що запропонована в цих роботах, спарювання електронів в «високотемпературних» надпровідниках обумовлено утворенням в них особливих елементів структури – кластерів, що складаються з сукупності «негативних U-центрів». При досягненні певного розміру кластерів і їх кількості, формується особливий енергетичний спектр електронів, що допускає двохелектронні переходи з іонів кисню на сусідні пари іонів міді, що й обумовлює в кінцевому підсумку надпровідність метал–оксидних сполук.

В даному огляді на прикладі сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ проведено аналіз кристалічної структури і обговорені причини формування специфічних хімічних зв'язків між різними іонами, що призводять до утворення кластерів з негативних U-центрів в цій речовині. Обговорено також експериментальні факти, що свідчать про тісний взаємозв'язок кристалохімічної структури метал – оксидних сполук і їх аномальної електричної провідності.

З точки зору кристалохімії, полікомпонентний металевий оксид $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ відноситься до складних ізодесмічних речовин з іонно – ковалентним типом зв'язку [11]. Саме в даній сполуці іон кисню O (аніон) формує хімічні зв'язки з трьома різними іонами металів – Y, Ba, Cu (катіонами). Особливістю структур зазначеного типу є те, що в той час, як іони металів за потребою пов'язані тільки з киснем, кожен іон кисню пов'язаний з трьома різними катіонами. Для досягнення стійкої (термодинамічно рівноважної) структури цього з'єднання, електричний заряд аніона повинен бути локально нейтралізований. Для виконання цієї умови необхідно, щоб сума електростатичних валентностей окремих зв'язків

аніона з усіма катіонами, повинна дорівнювати величині його негативного заряду. У свою чергу, електростатична валентність кожного катіона визначається його зарядом, зменшеним в n разів, де n – координаційне число (число іонів, що оточують безпосередньо даний катіон). Відповідно до цього, при формуванні ізодефіцитної структури, число іонів навколо кожного катіона має завжди перевищувати його індивідуальну валентність. Наявність трьох різних катіонів і одного аніона в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ і вимога стійкості цього з'єднання обумовлюють формування специфічної дефектної по кисню «перовскіто – подібної» кристалічної структури [11]. При цьому, власне величина зарядів всіх іонів і їх точне розташування що формується у кристалічній решітці є другорядним фактором. Вимога виконання умови електричної нейтральності з'єднання призводить до того, що частина іонів може змінювати свою валентність, а деякі з них можуть взагалі бути відсутніми, порушуючи стехіометрію з'єднання, однак, при цьому, зберігаючи необхідну відповідність між електричними зарядами.

Зазначені особливості процесу формування кристалохімічної структури сполуки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ призводять до того, що його кристалічна решітка у відсутності дефіциту кисню, тобто при значенні параметра $\delta \approx 0$, характеризується специфічним взаємним розташуванням іонів, яке з точки зору кристалографії, описується орторомбічною елементарною коміркою (рис.1а). Відмінною особливістю цієї комірки є те, що вона є шаруватою і містить дві конфігурації кисневого оточення іонів міді: чотиригранна піраміда в площинах CuO_2 і ромб у вигляді ланцюжків CuO в базисній площині (ab) [12]. При цьому іони Cu в базисній площині сусідять з іонами O тільки уздовж осі (b), а вздовж осі (a) в цій площині іони O взагалі відсутні, що і обумовлює в кінцевому підсумку орторомбічну симетрію формування елементарної кристалічної комірки. Іони Cu , розташовані уздовж осі (c) в просторі між площинами іонів Ba і Y , оточені п'ятьма іонами O , утворюючи площину CuO_2 . Зі зменшенням вмісту кисню, тобто при збільшенні параметра $\delta > 0$, кисневі вакансії виникають переважно в базисній площині, тому що саме ланцюжки CuO характеризуються мінімальною енергією хімічного зв'язку. При досягненні значення $\delta \approx 0,5$ іони O і кисневі вакансії приблизно в однаковій пропорції розподіляються уздовж осей (a) і (b) в площині (ab), а при $\delta \approx 1$ базисна площина взагалі залишається без іонів O , що призводить до перетворення орторомбічної решітки в тетрагональну.

Формування саме такої специфічної кристалохімічної структури, наявність різних

конфігурацій іонів Cu і O , а також зазначеного фазового перетворення в з'єднанні $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ експериментально підтверджено в багатьох роботах і, зокрема, в роботах [13, 14]. При цьому, слід звернути увагу на те, що кристалохімічний стан і електрична провідність цієї речовини виявляються тісно взаємопов'язаними і суттєво залежать від концентрації іонів кисню в ньому, тобто від величини параметра δ . При великому дефіциті іонів кисню ($\delta > 0,5$), коли реалізується тетрагональна кристалічна структура, надпровідність не виявляється. У міру збільшення концентрації кисню і при досягненні величини параметра $\delta \approx 0,4$ спостерігається фазове перетворення: тетрагональна кристалічна гратка перетворюється в орторомбічну. Одночасно з фазовим перетворенням в сполучі $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ з'являється надпровідність при температурі $T_c \approx 50$ К, а при $\delta \approx 0$ надпровідний стан реалізується при максимальному значенні температури переходу для цієї речовини – $T_c \approx 92$ К (див. рис.2 і рис.3).

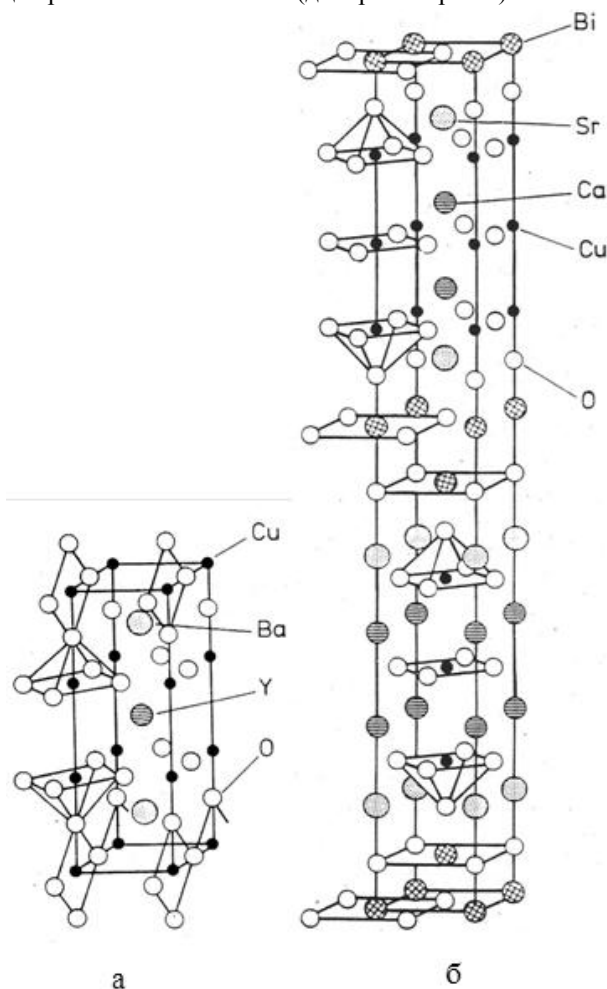


Fig. 1. Кристалічні структури елементарних осередків ВТНП метал – оксидних сполук: а) $YBa_2Cu_3O_7$, б) $Bi_2Cr_2Ca_2Cu_3O_{10-x}$

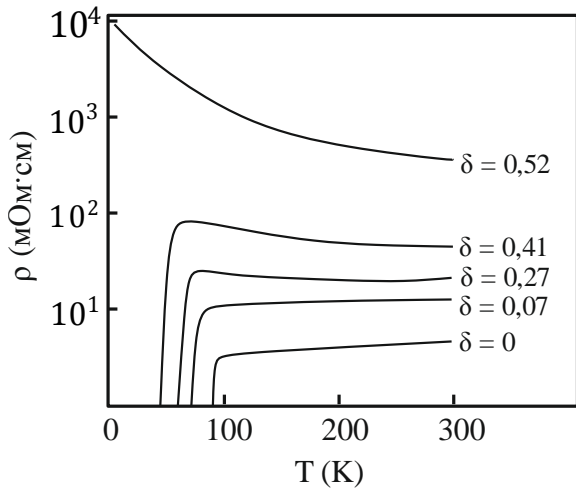


Fig. 2. Залежність поперечного електричного опору $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ від температури при варіації параметра δ [16].

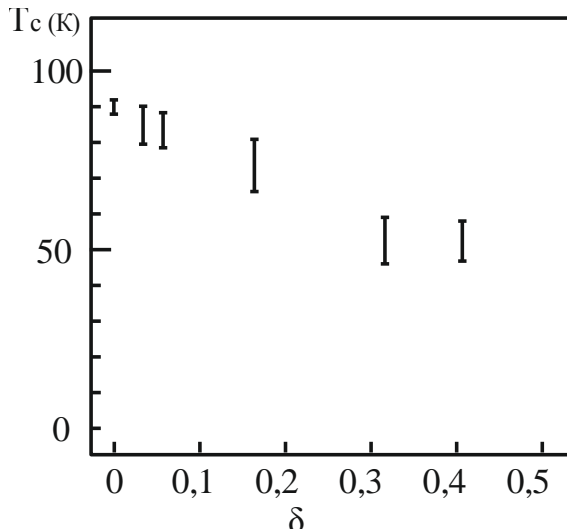


Fig. 3. Залежність температури переходу T_c з'єднання $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ від параметра δ [16].

Таким чином, на підставі проведеного вище аналізу, можна зробити висновок, що саме специфічна кристалохімічна структура є визначальним фактором, який обумовлює аномальну електричну провідність полікомпонентних металоксидних сполук.

Як вже зазначалося, згідно з концепцією, запропонованою в роботах [8, 9], основними елементами структури, відповідальними за генерування пар електронів, що обумовлюють аномальну провідність метал – оксидних з'єднань, є скупчення (кластери), що формуються з негативних U – центрів.

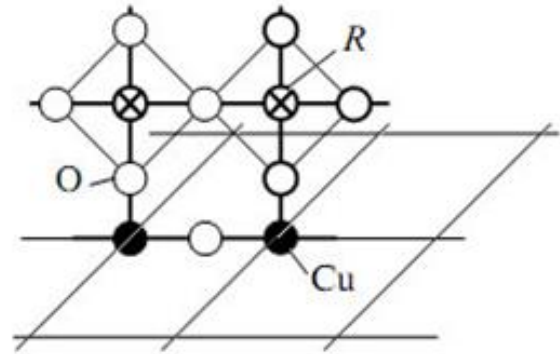


Fig. 4. Схема негативного U – центру в з'єднанні $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [10].

Кожен окремий U – центр складається з двох сусідніх катіонів Cu, вбудованих в площину CuO_2 і оточуючих їх іонів O (рис.4). Існування такої конфігурації іонів Cu і O в сполуці $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ було підтверджено в роботах [13, 14]. У цих роботах методами рентгенівської спектроскопії і внутрішнього тертя виявили, що іони міді і кисню беруть участь в процесі утворення специфічних хімічних зв'язків, що характеризуються різними валентностями іонів. Цей результат є додатковим доказом утворення негативних U – центрів в сполуці $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Формування скупчень U – центрів (кластерів) зумовлює появу в енергетичному спектрі електронів рівня, що допускає локальний парний перехід з іона кисню на два сусідніх іона міді (рис.5) [9]. При цьому окремі (не пов'язані в кластери) U – центри обумовлюють деяку «надлишкову» незначну електричну провідність при температурі $T^* \gg T_c$ (виникає так звана флуктуаційна провідність). Відхилення від «нормальної» провідності при температурі T^* є «передвісником» переходу в надпровідний стан, а сама температура T^* отримала назву температури відкриття «псевдощільни». Фактично, при цій температурі з'являються перші парні носії заряду.

Мінімальний розмір кластера, що обумовлює можливість парного переходу електронів, визначається довжиною когерентності в площині CuO_2 і становить $\approx 10 \text{ \AA}$. У міру збільшення концентрації іонів кисню в метал – оксиді, тобто при $\delta \rightarrow 0$, середній розмір кластерів збільшується, а температура T^* при цьому поступово наближається до температури T_c (рис.6) [9].

Важливим експериментальним фактом, що також свідчить на користь наведеної вище схеми, є результат роботи [15], в якій процес збільшення

розмірів кластерів з U – центрів був активований (прискорений) шляхом застосування зовнішнього гідростатичного тиску $p \approx 7 \text{ GPa}$.

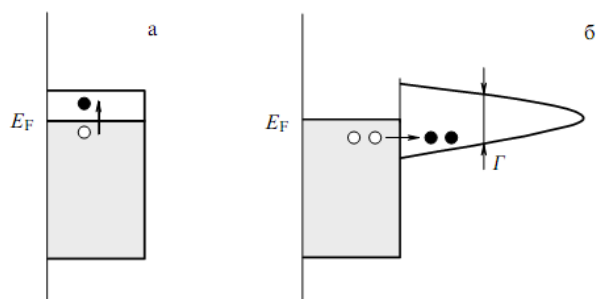


Fig. 5. Схема зонної структури енергетичного спектра а) звичайного металу, б) ВТНП метал – оксидного з'єднання [10].

Як показано в цій роботі в зразках сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ з неповною стехіометрією ($\delta \approx 0,4$) тиск інтенсифікує процес зростання розмірів кластерів за рахунок їх дифузійної коалесценції. Власне процес коалесценції реалізується в результаті перерозподілу іонів кисню і зменшення концентрації вакансій в аніонній підґратці, що супроводжується зменшенням параметра $\delta \rightarrow 0$. Відповідно до описаної вище схеми, зазначений процес повинен супроводжуватися збільшенням температури T_c , наближаючи її до максимального значення $T_c \approx 90 \text{ K}$, що і спостерігалось в експерименті.

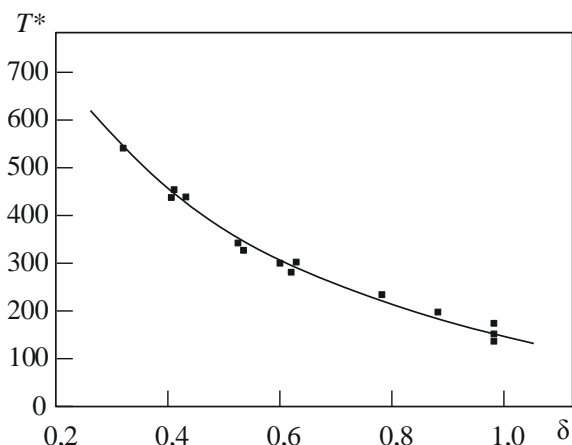


Fig. 6. Залежність температури відкриття «псевдощільнини» T^* в з'єднанні $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ від параметра δ [10].

Крім наведеної вище інформації, слід звернути увагу на такий важливий факт. Як уже зазначалося, сполуки $\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$ і $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$ також відносяться до металоксидних надпровідних речовин. При цьому вони характеризуються максимальними температурами надпровідного

переходу зареєстрованими до теперішнього часу: $T_c \approx 110$ і $\approx 125 \text{ K}$, відповідно. Як і сполука $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ці оксиди теж характеризуються ромбічною кристалічною коміркою і наявністю декількох «перовскітоподібних» структурних блоків, що містять площини CuO_2 (рис. 1б). При цьому, зазначені сполуки не мають ланцюжків CuO в базисних площинах (ab), проте, в їх структурі є відокремлені мідь – кисневі площини CuO , розділені площинами іонів Ca. Цей факт, ще раз свідчить про важливу роль кристалохімічної структури в процесі формування парних носіїв заряду в метал – оксидних надпровідниках: площини CuO_2 що забезпечують утворення негативних U – центрів відповідальних за появу парних носіїв заряду. Наявність же площин CuO забезпечує аномальну провідність спареними електронами в усіх обговорюваних сполуках. При цьому саме «шаруватість» відокремлених площин CuO площинами, утвореними додатково введеними іонами, збільшує до певної межі значення температури переходу в надпровідний стан. Отже, збільшення числа самотніх площин CuO з металевою провідністю є для полікомпонентних метал – оксидних «високотемпературних» надпровідників важливим фактором, що сприяє підвищенню T_c . Роль інших іонів фактично зводиться до збереження необхідної кристалічної структури.

2. Дефекти кристалічної структури і їх вплив на електротранспорт у ВТНП – сполуках системи 1 – 2 – 3

Зміна ступеня відхилення від кисневої стехіометрії [17, 18] і проведення ізовалентних і неізовалентних замішень [19, 20] продовжують залишатися одними з основних методів модифікації електротранспортних характеристик ВТНП – сполук, так званої системи 1 – 2 – 3 – $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}$ і лантаноїди). Такі методики дозволяють не тільки окреслити емпіричні шляхи пошуку поліпшення критичних характеристик ВТНП – сполук [21, 22], а й перевірити адекватність численних теоретичних моделей [23, 24]. Останнє є особливо важливим, зважаючи на відсутність мікроскопічної теорії високотемпературної надпровідності, незважаючи на більш ніж 30 – річну історію інтенсивних теоретичних і експериментальних досліджень. Відповідно до сучасних уявлень [25], ключем до розуміння природи ВТНП є незвичайні явища, які спостерігаються в цих з'єднаннях в нормальному (ненадпровідному) стані. До числа таких явищ, зокрема, можна віднести виникнення широкої температурної області флуктуаційної парапровідності (ФП) [26, 27], так звану псевдощільнину аномалію (ПЩ) [28 – 30],

некогерентне перенесення заряду [31, 32], переходи виду метал – ізолятор [33, 34] і т.д. Найважливіше значення для розуміння природи цих явищ має точне визначення механізмів розсіювання носіїв [35, 36].

Як добре відомо [37 – 39], заміна ітрію на інші рідкоземельні елементи надає досить слабкий вплив на електротранспортні параметри сполуки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Виняток становить повна або часткова заміна ітрію на празеодім – так звана «аномалія празеодіма» [40, 41].

Відомо [42], що при введенні празеодіма в систему $Y - Ba - Cu - O$, Pr заміщає не тільки Y, але й Ba, а також породжує вакансії на позиціях Cu. У цих матеріалах надпровідність може бути зруйнована: 1) великим ($\approx 0,5$) рівнем заміщення Ba празеодимом, 2) надлишком дефектів на позиціях Cu (1), 3), як зазвичай, з допомогою дефіциту кисню і 4) за допомогою заповнення гібридизованих зон мідь – кисень 4f – електронами Pr.

В [43] було встановлено, що в $Pr_yY_{1-y}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ вплив заміщення ітрію на празеодім і зміна кисневого дефіциту є адитивними, принаймні, за малих y і δ .

В цьому огляді ми наводимо дані для опору $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ уздовж шарів в широкому інтервалі температур при різних значеннях дефіциту кисню, δ , і порівнюємо ці дані з даними про вплив Pr [42]. В останньому випадку ми позначаємо склад системи як $Pr_yY_{1-y}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, бажаючи підкреслити той факт, що змінюється тільки зміст празеодіма, y , в той час як вміст кисню в цій системі, $7 - \delta$, залишається незмінним.

На рис. 7 наведені температурні залежності питомого опору, $\rho(T)$ в площині шарів для різних значень кисневого дефіциту в зразку – δ (зростання номера кривої відповідає зростанню δ).

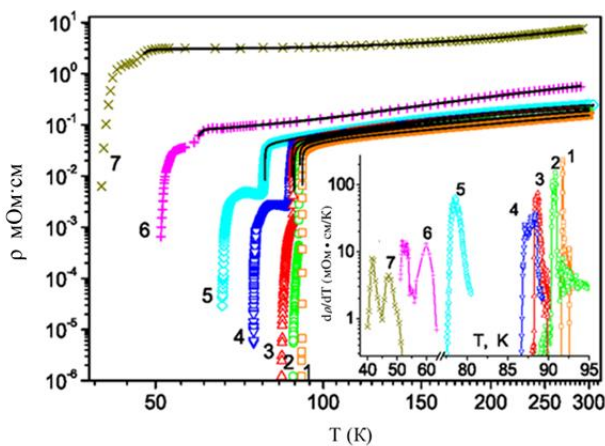


Fig. 7. Температурні залежності питомого опору, $\rho(T)$ в площині шарів для різних значень кисневого дефіциту, δ (зростання номера кривої відповідає зростанню δ). На вставці: температурні залежності похідних, $d\rho(T)/dT$, в області надпровідного переходу.

На вставці до рис. 7 зображені температурні залежності похідних, $d\rho(T)/dT$, в області переходу в надпровідний стан. Температури переходів в надпровідний стан, T_c , ми ототожнювали з температурами максимумів $d\rho(T)/dT$.

Видно, що поблизу T_c характер залежностей $\rho(T)$ і $d\rho(T)/dT$ вказує на наявність в зразку принаймні двох надпровідних фаз. Для зразків 1–5 значення T_c цих фаз дуже близькі ($d\rho(T)/dT$ має один асиметричний максимум), а опір фази з низькою T_c в $100 \div 10$ разів менше опору фази з високою T_c . Для зразків 6 – 7 T_c цих фаз відрізняються на декілька градусів (див. вставку до рис. 1), а опір фази з низькою T_c менше опору фази з високою T_c приблизно в 2 рази.

Таким чином, по мірі збільшення дефіциту кисню збільшуються як відмінності між T_c різних фаз, так і внесок в загальний опір зразка фази з низькою T_c . Відзначимо, що для всіх досліджених δ перколяція відбувається по фазі з низькою T_c . Збільшення ширини сходинок зі зростанням температури відпалу також вказує на той факт, що різниця в критичних температурах низькотемпературної і високотемпературної надпровідних фаз зростає з пониженням вмісту кисню.

Однією з можливих причин відмінності форми надпровідних переходів при вимірюванні поздовжнього і поперечного електроопору може служити зародження низькотемпературної фази на границях двійників. Дійсно, ДГ – площини орієнтовані уздовж осі c монокристала і під кутом 45° по відношенню до осей a і b [44], тобто під кутом 45° по відношенню до вектора транспортного струму при вимірюванні електроопору уздовж ab – площини. Тому, якщо припустити, що низькотемпературна надпровідна фаза зароджується на ДГ, то при вимірах електроопору уздовж ab – площини, перколяційні шляхи протікання струму по високотемпературній надпровідній фазі, відсутні. При вимірі ж електроопору уздовж c – осі перколяційні шляхи протікання струму по високотемпературній фазі, ймовірно, існують, оскільки площини ДГ орієнтовані уздовж осі c .

Припущення про те, що ДГ є центрами зародження низькотемпературної фази, видається цілком правдоподібним. Дійсно, експерименти з декорування вихрової структури [45] і резистивним дослідженням піннінга магнітного потоку показали [46], що щільність вихорів на ДГ підвищена в порівнянні з їх щільністю в об'ємі надпровідника, що свідчить про пригнічення на ДГ параметра порядку. Це, в свою чергу, може бути обумовлено зниженням вмістом кисню в площині ДГ, що можуть служити

ефективними центрами стоку кисневих вакансій [47]. Припущення про пригнічення параметра порядку на ДГ також підтверджується результатами мікроконтактної спектроскопії [48] в монокристалах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Необхідно відзначити, що остаточний висновок про характер розподілу високотемпературної і низькотемпературної фаз, а також впливу ДГ на анізотропію надпровідних властивостей в монокристалах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ вимагає додаткових експериментальних досліджень. Видається логічним проведення додаткових вимірювань надпровідних переходів в нездвійникованих і здвійникованих монокристаллах зі специфічним розподілом ДГ – площин: в одній з частин кристала вектор транспортного струму повинен бути орієнтований паралельно, а в іншій – перпендикулярно площині ДГ. В останньому випадку транспортний струм неминуче перетинає площини ДГ в одній з частин монокристалла (коли $I \perp$ ДГ) і може протікати в об'ємі надпровідника, минаючи площини ДГ в іншій частині монокристалла (коли $I \parallel$ ДГ). Вимірювання ж на нездвійникованих кристалах дадуть інформацію про існування (чи відсутність) ступінчастої форми надпровідного переходу у відсутності пласких дефектів у зразку.

На рис. 8 зображено залежність $T_C(\delta)$ – крива 1, побудована за даними [23], і залежність T_C від концентрації празеодима, y , для монокристалів $Y_{1-y}Pr_yBa_2Cu_3O_{7-x}$ [41] – крива 2.

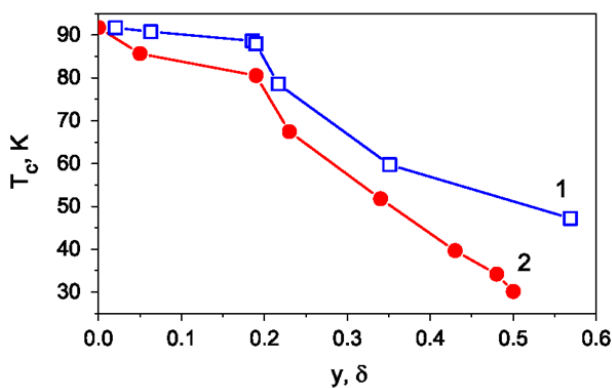


Fig. 8. Залежності T_C від дефіциту кисню, δ , для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (1) і від концентрації празеодима, y , для $Y_{1-y}Pr_yBa_2Cu_3O_{7-x}$ [41] – крива 2.

Видно, що ці залежності подібні, принаймні, при $y, \delta < 0,2$. Залежність $T_C(y)$ може бути апроксимована універсальним рівнянням Абрикосова – Горькова, що описує пригнічення T_C немагнітними дефектами в разі d – спарювання [4, 49 – 51]. Для залежності $T_C(\delta)$

одна з моделей [52] передбачає випадковий розподіл вакансій по ланцюжках Cu (1) – O (1).

Вище T_C всі залежності $\rho(T)$ демонструють металеву поведінку. Ми описали отримані температурні залежності опору в інтервалі $T_C - 300$ К виразом, що враховує розсіювання електронів на фононах [53], дефектах, а також флуктуаційну провідність, причому найменшу похибку дає використання для останньої 3D – моделі Асламазова – Ларкіна [54, 55]. Загальний вираз для провідності має вигляд:

$$\sigma = \rho_n^{-1} + \Delta\sigma_{AL}; \rho_n = (\rho_0 + \rho_{ph}) \cdot (1 + b_0 \cdot T^2);$$

$$\rho_{ph} = C_3 \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^n e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (1)$$

Тут ρ_0 – залишковий опір, що характеризує розсіювання на дефектах; ρ_3 – внесок в опір за рахунок розсіювання на фононах; $C_3 \propto N(\epsilon_F)$ ($N(\epsilon_F)$ – щільність електронних станів на рівні Фермі); θ – температура Дебая; $b_0 \propto 3N_1^2 - N_2 + p$,

$$N_1 = \frac{1}{N(\epsilon)} \cdot \frac{dN}{d\epsilon}, \quad N_2 = \frac{1}{N(\epsilon)} \cdot \frac{d^2N}{d\epsilon^2}; \quad p - \text{лінійна}$$

функція N_l з коефіцієнтами, що містять ефективні маси носіїв заряду і енергії рівня Фермі, відраховані від дна або стелі зони для електронів або дірок, відповідно [56, 57] (тобто b_0 залежить від форми кривої щільності електронних станів, ефективних мас носіїв струму і енергії Фермі).

Такий вираз для флуктуаційної провідності вибрано для обмеження області її впливу [58], $\epsilon = \ln[(T - T_C)/T_C]$ – приведена температура, T_C – критична температура, $T > T_C$, ξ_0 – довжина когерентності, ϵ_0 визначає температурний інтервал надпровідних флуктуацій – $\epsilon_0 = \ln(T^* - T_C / T_C)$, T^* – характеристична температура, яка визначає колапс надпровідних флуктуацій. Оптимальний набір підгінних параметрів, що забезпечує середню по інтервалу $T_C - 300$ К похибку близько 1%, наведено в таблиці 1 разом з даними про T_C і дефіциті кисню, δ , величина якого визначена за даними [13].

Залежності параметрів, що характеризують розсіювання носіїв заряду – ρ_0 , C_3 , θ і b_0 – для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ від δ наведені на рис. 9 разом з аналогічними залежностями від y для $Pr_{1-y}YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [41].

$$\Delta\sigma_{AL} = \frac{e^2}{16h\xi_c(0)\sqrt{2\epsilon_0} \sinh\left(\frac{2\epsilon/\epsilon_0}{\epsilon_0}\right)} \quad (2)$$

Видно (рис. 9, а, с), що залежності ρ_0 , C_3 та θ подібні – при малих y , δ зміни цих параметрів досить малі, і тільки при $y, \delta > 0,2$ для C_3 і θ , і $y, \delta > 0,3$, для ρ_0 спостерігається помітне зростання зазначених параметрів при збільшенні кисневого дефіциту або концентрації празеодима, причому для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ цей ефект відчутно більше, ніж для $Pt_{1-y}YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Такий характер зміни зазначених параметрів свідчить про те, що при малих y або δ важлива, в першу чергу, наявність дефектів, а не їх специфіка. В [41] виявили, що Pt в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ заміщає не тільки Y, а й Ba, а також викликає вакансії на позиціях Cu. Тому ми вважаємо, що при малих y, δ зміни параметрів ρ_0 , C_3 і θ обумовлені, в першу чергу, дефектами в шарах CuO_2 . Однак при подальшому збільшенні y, δ позначається та обставина, що частина празеодима заміщає Y і Ba – y характеризує загальну концентрацію Pt, в той час як δ характеризує тільки кисневий дефіцит, тобто на параметри розсіювання в першу чергу впливає стан шарів CuO_2 .

Таблиця 1.

Оптимальний набір параметрів апроксимації по (1) – (2).

Зр. №	1	2	3	4	5	6	7
T_C (K)	91,73	90,75	88,66	87,94	78,60	59,74	47,23
δ_{calc}	0,021	0,063	0,186	0,190	0,217	0,351	0,569
$\rho_0 \times 10^5$ (Ом см)	2	1	3	0,06	1,4	6,46	294,8
$C_3 \times 10^4$ (Ом см)	3,315	4,285	2,725	4,715	8,1	24,75	123
θ (K)	350	316	246	268	398	613	784
$b_0 \times 10^6$ (K^{-2})	0	-1	0,1	-1,8	-2,1	0,4	7,05
$\xi_c(0)$ ($\frac{\text{Å}}{\text{Å}}$)	0,37	0,51	0,23	0,61	0,54	0,28	0,47
ΔT^k (K)	8	7	19	13	16	1	1

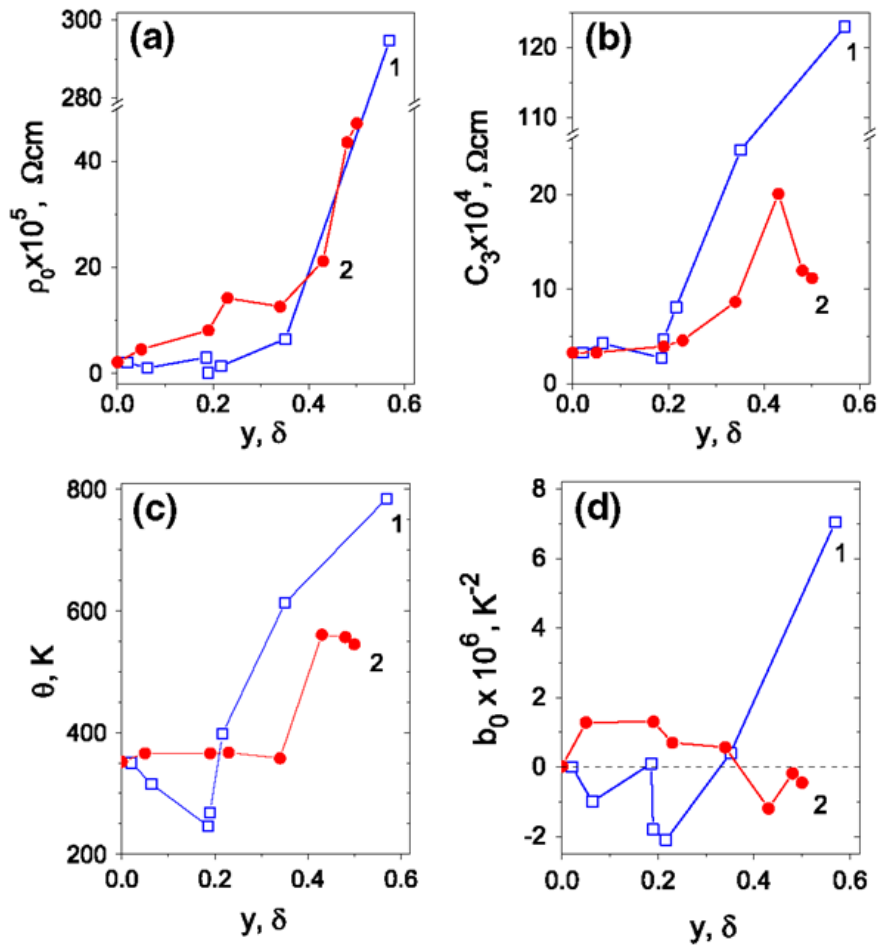


Fig. 9. Залежності параметрів розсіювання від δ для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (1) і від y для $Pt_{1-y}YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [1] (2): а – ρ_0 , б – C_3 , с – θ , д – b_0 .

Значення температури Дебая, θ , відповідають літературним даним (див., напр., [59]). Залежність $\theta(\delta)$ проходить через неглибокий мінімум в області $\delta \approx 0,20$. Оскільки $\Delta\theta(\delta)/\theta \approx -\alpha\Delta V/V + \beta\Delta f/f$ (ΔV – зміна об'єму елементарної комірки, Δf – зміна силових констант при зміні δ), то очевидно, що при малих δ головну роль відіграє зміна об'єму елементарної комірки (доданок $-\alpha\Delta V/V$), але при $\delta > 0,2$ вже позначається збільшення міжатомної взаємодії (доданок $\beta\Delta f/f$). Мінімум $\theta(\delta)$ обумовлений, таким чином, конкуренцією цих доданків.

Поведінка параметра b_0 (рис. 9 d) для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ протилежна його поведінці для $Pr_{1-y}YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. У першому випадку цей параметр проходить мінімум в негативній області своїх значень і швидко зростає при $\delta > 0,2$, переходячи при $\delta > 0,3$ в область позитивних значень. У другому випадку параметр b_0 проходить максимум в негативній області своїх значень і демонструє тенденцію до переходу в область негативних значень. Така поведінка параметра b_0 може бути пов'язана з тією обставиною, що при зміні y або δ рівень Фермі проходить через мінімум щільності електронних станів.

Кореляція між T_c і θ у випадку сильного зв'язку описується формулою Макміллана,

$$T_c = \frac{\theta}{1.45} \exp \left[\frac{-1.04(1+\lambda)}{-\mu^*(1+0.62\lambda)} \right], \lambda - \text{константа електрон}$$

– фононної взаємодії, μ^* – кулонівський псевдопотенціал ($\lambda, \mu > 0$) [60]. Φ – ла Макміллана

цілком коректна тільки при $\lambda \leq 1,5$ [60]. Значення $\lambda \leq 1,5$ можна отримати, якщо величина $\ln(1,45*T_c/\theta)$ буде знаходитися в межах від -10 до -2 . Для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ і $Pr_{1-y}YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ це реалізується в області $y, \delta > 0,3$. В [60] наводяться дані про кореляцію між T_c і λ (λ обчислена за формулою Макміллана для $\mu^* = 0,13$) для 12 перехідних металів.

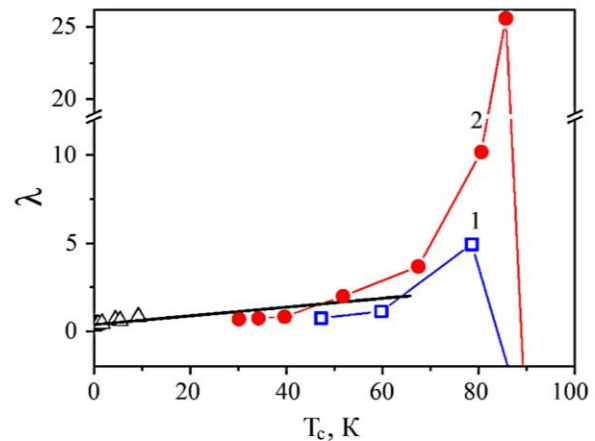


Fig. 10. Кореляція між T_c і λ , обчислена за формулою Макміллана: 1 – $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$; 2 – $Pr_{1-y}YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$; Δ – 12 перехідних металів [9].

На рис. 10 наведені ці дані разом з аналогічними даними для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (див. таблицю 1) і $Pr_{1-y}YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [41]. Видно, що тільки для $T_c \leq 65$ К дані для перехідних металів узгоджуються з даними для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ і $Pr_{1-y}YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ і свідчать про сильну електрон – фононну взаємодію в цих

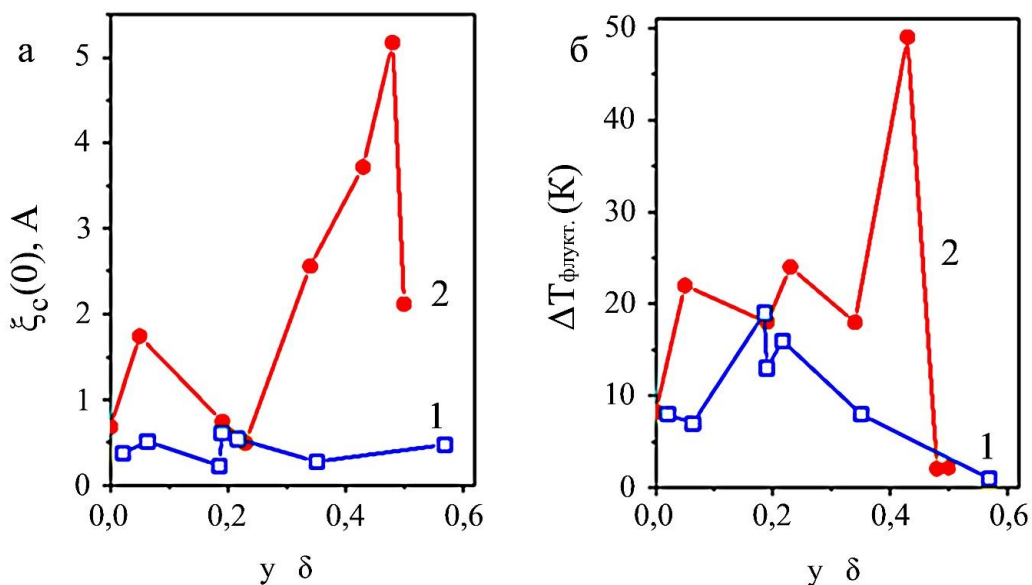


Fig. 11. Залежності параметрів флуктуційної провідності від δ для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (1) і від y для $Pr_{1-y}YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (2): а - $\xi_{sc}(0)$; б - $\Delta T_{флукт.}$

речовинах. Для $T_c \geq 65$ К ($y, \delta < 0,3$), λ різко зростає (в [60] $\lambda \geq 10$ називають надсильним зв'язком), а потім переходить в негативну область. Таким чином, ВТНП $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ і $Pr_{1-y}YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ можна назвати надпровідниками з сильним зв'язком тільки після $y, \delta > 0,3$, при менших значеннях y або δ формула Макміллана очевидно непридатна.

На рис. 11 наведено залежності параметрів, що характеризують флуктуаційну провідність, від δ для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ і від y для $Pr_{1-y}YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Та обставина, що довжина когерентності, $\xi_c(0)$, виявилася меншою міжшарової відстані, відповідає літературним даним [61, 62]. Відзначимо, що значення T_c , яке ми використовували для обчислення величин ϵ і ϵ_0 , відповідає першому (високотемпературному) максимуму $d\rho(T)/dT$, тому число експериментальних точок, використаних для визначення флуктуаційних параметрів, порівняно невелика і, отже, похибка визначення цих параметрів більша, ніж інших.

Проте, з рис. 11 видно, що в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ величини $\xi_c(0)$ і ΔT_{fluct} менші і їх температурна залежність виражена слабше, ніж в $Pr_{1-y}YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Оскільки у характеризує загальну концентрацію Pr, який заміщає Y і Ba і викликає виникнення вакансій на позиціях Cu [41], а δ – тільки кисневий дефіцит, можна припустити, що флуктуаційні параметри більш чутливі до загальної концентрації дефектів, ніж до кисневого дефіциту, тобто до дефектів в шарах CuO_2 .

Проведення вимірювань поперек провідних шарів дозволяє мінімізувати розсіювання носіїв заряду на границях двійників (ДГ). Останні, як відомо [44, 63], виникають в ВТНП в результаті сегнетоеластичного тетра – орто переходу в процесі насичення зразків киснем. ДГ розташовуються в кристалі поперек Cu – O площин, що проводять електричний струм (уздовж осі c) [63], що сприяє перколяції носіїв заряду при вимірюванні поперечного електротранспорту. Це, в свою чергу, дозволяє проаналізувати механізми розсіювання в найбільш «чистому» вигляді.

В [41, 64] було показано, що температурна залежність електричного опору як в площині шарів, так і вздовж осі c, монокристалів $Y_{1-y}Pr_yBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в інтервалі $T_c - 300$ К є результатом розсіювання електронів фононами і дефектами, флуктуаційної провідності, а також переходу до «напівпровідникового» типу опору при збільшенні вмісту празеодіма, y . Цей перехід пов'язаний з переходом від режиму, де опір змінюється через зміну середньої довжини вільного пробігу, до режиму, де опір змінюється завдяки зміні електронної структури матеріалу.

Ясно, що при такій складній поведінці слід аналізувати в першу чергу анізотропію механізмів провідності і розсіювання носіїв заряду. Саме така анізотропія і призводить до анізотропії загального опору, що і було показано в [64, 65] для $Y_{1-y}Pr_yBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. В [66, 67] показано, що всі зазначені механізми провідності і розсіювання носіїв заряду визначають також і опір монокристалів $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в площині шарів при зміні δ .

На рис.12 наведено опір уздовж осі c в інтервалі температур $T_c - 300$ К семи монокристалічних зразків $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ з різними значеннями δ ($0,02 < \delta < 0,57$ [67]), що забезпечують зміну T_c від 93 К до 33 К. Оскільки температурні залежності опору, ρ (Т), для всіх зразків якісно подібні, то на рис 12 наведені ρ (Т) тільки для частини зразків.

Аналіз експериментальних залежностей $\rho(T)$ показав, що ці залежності можуть бути апроксимовані емпіричним співвідношенням, що описує «напівпровідниковий» хід опору і виникнення флуктуаційної провідності при наближенні до T_c [32]: $\sigma_c(T) = \rho_n^{-1} + \Delta\sigma_c^{AL}$;

$$\rho_n = \frac{\rho_0(1+BT^2)}{1-n\left[1-\exp(-(\Delta E/kT)^m)\right]} \quad (3)$$

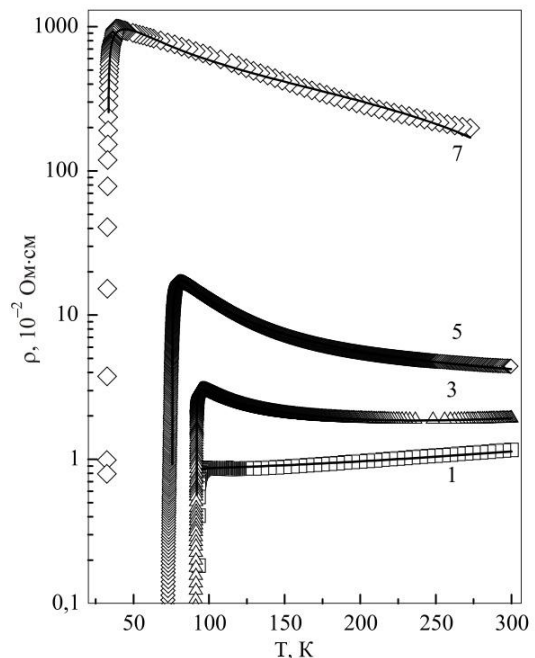


Fig. 12. Поперечний опір монокристалів $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Точки – експеримент; лінії – підгонка відповідно до (1) – (2). Нумерація зразків відповідає таблиці. Залежності для частини зразків опущені для спрощення.

Постійний вклад в опір, $\rho_0 = \text{const.}$, ми пов'язуємо з дефектами; n – «частка напівпровідникової» фази; наявність показника m пов'язано з тією обставиною, що в [32] для цієї системи була виявлена провідність зі змінною довжиною стрибка – закон « $1/2$ »; ΔE – енергія активації. При $n = 1$ – існує тільки «напівпровідникова» фаза $= 1/\sigma = 1/e n_0 \mu$ [68]. n_0 – концентрація електронів провідності,

$$\mu = \frac{1}{\rho_0 (1 + BT^2)} - \text{рухливість. Для флуктуаційної}$$

$\rho_n = \rho_0 (1 + BT^2) \exp(-(\Delta E/kT)^m)$ провідності ми використовували 3D – модель Асламазова – Ларкіна [54]:

$$\Delta \sigma_c^{AL} = \frac{se^2}{32h \xi_{ab}^2(0) \sqrt{2\varepsilon_0} \sinh(2\varepsilon/\varepsilon_0)} \quad (4)$$

Гіперболічний синус в (4) введено для обмеження області впливу флуктуаційної провідності [58]; $\varepsilon = \ln(T/T_c)$ – приведена температура; T_c – критична температура ($T > T_c$); $\xi_{ab}(0)$ – довжина когерентності в ab – площині при $T \rightarrow 0$; s – міжшарова відстань ($s = 11.7 \text{ \AA}$ [39]), $\varepsilon_0 = \ln(T_{\text{fluct}}/T_c)$, T_{fluct} характеристична температура, яка визначає появу надпровідних флуктуацій.

Відзначимо, що, згідно з [69], виникнення флуктуаційних куперівських пар вище T_c викликає зменшення щільності одноелектронних станів на рівні Фермі, тобто виникнення псевдощільни при $T \approx T_{\text{fluct}}$. Однак врахувати відповідну зміну нормального опору важко, так як паралельно діє набагато більш сингулярна флуктуаційна провідність, яка і визначає $\rho(T)$ поблизу T_c .

У таблиці 1 наведені значення параметрів, які забезпечують мінімальну похибку апроксимації. Порівняння з [66, 67] показує, що опір в площині ab обмежений в першу чергу розсіюванням носіїв заряду на фонах і дефектах решітки, в той час як уздовж осі c опір демонструє тільки «напівпровідникову» температурну залежність

На рис. 13 зображені температурні залежності похідних, $d\rho/dT$, уздовж осі c в області надпровідного переходу, відповідні до рис. 12.

Видно, що із зростанням кисневого дефіциту, δ , максимумами $d\rho/dT$ уздовж осі c зміщуються в область низьких температур і розширюються. Максимуми 6 і 7 розщеплюються, що свідчить про розпад зразка на дві надпровідні фази при відповідних величинах δ ($T_c < 60 \text{ K}$).

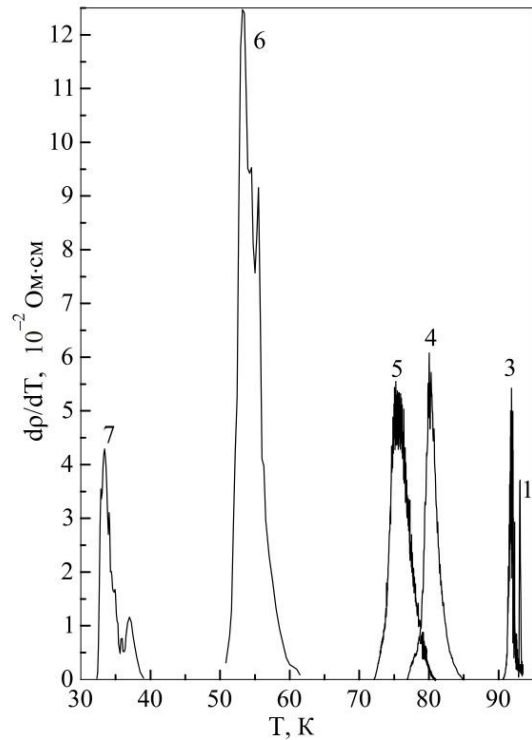


Fig. 13. Похідні $d\rho/dT$ уздовж осі c в області надпровідного переходу. Нумерація кривих відповідає рис. 12 і таблиці 1. Криву 2 не відображено для спрощення.

У площині шарів [67] тільки зразок № 1 є досить однорідним, а всі інші зразки, починаючи з $\delta \approx 0,06$, демонструють наявність принаймні двох надпровідних фаз. Для багатозонних зразків T_c визначали за положенням більшого максимуму температурної похідної.

Та обставина, що в області надпровідного переходу похідні, $d\rho/dT$, уздовж осі c показують розпад на фази при більших значеннях δ (менших T_c), ніж в площині ab , свідчить про наявність переважної орієнтації зародження областей нової фази. Така переважна орієнтація може бути викликана тим, що нова фаза зароджується на двійниках, що орієнтовані вздовж осі c монокристала і під кутом 45° по відношенню до a і b осей [39]. При вимірюванні електроопору уздовж осі c існують, ймовірно, перколяційні шляхи протікання струму високотемпературною фазою.

Оскільки електричний опір багатозонного провідника обумовлений головним чином об'ємними частками фаз і їх опорами, а також явищами перколяції, то використаний нами спосіб визначення T_c дає значення, що залежать від фазового складу і будови зразка, але досить близькі до реальних. Неоднорідність зразка може призводити до анізотропії T_c [64, 70]. На рис. 14 ця анізотропія T_c

зображена в координатах $T_c^c - T_c^{ab}$. Природно, що анізотропія T_c збільшується з ростом кисневого дефіциту, тобто з ростом неоднорідності зразка.

Параметри апроксимації температурної залежності поперечного опору монокристалів $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ відповідно до (1) – (2) наведені табл. 1. На рис. 14 показано зв'язок між залежностями T_c^c і T_c^{ab} . Для порівняння на рис. 15 приведені залежності ρ_0 вздовж осей c і ab за даними [67]

Значне зростання ρ_0 при збільшенні δ (зниженні T_c) як уздовж осі c , так і в площині ab (рис. 15) може бути пов'язано з неоднорідністю зразків. Анізотропія ρ_0 велика – $\rho_0^c / \rho_0^{ab} \propto 10^2 \div 10^3$, але демонструє тенденцію до зменшення при збільшенні δ (зниженні T_c).

Температурна залежність опору зразка 1 не містить експоненти ($n = 0$, див. табл.1), тобто ця залежність є перехідною від «металевої» до «напівпровідникової». В цьому випадку вище T_c $\rho(T) \sim T^2$ відповідно до (1). З ростом δ (зразки 2 – 7) $n \rightarrow 1$, тобто опір набуває повністю «напівпровідниковий» характер.

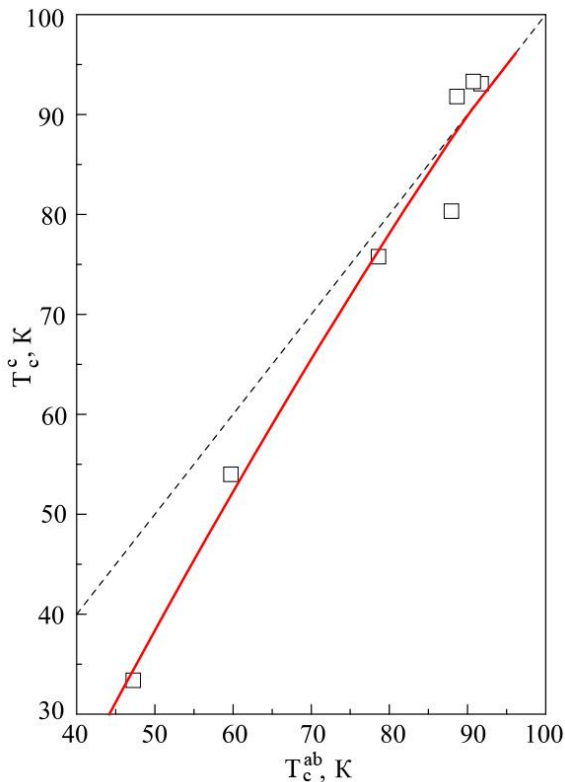


Fig. 14. Анізотропія T_c . Штрихова лінія – випадок відсутності анізотропії – $T_c^c = T_c^{ab}$.

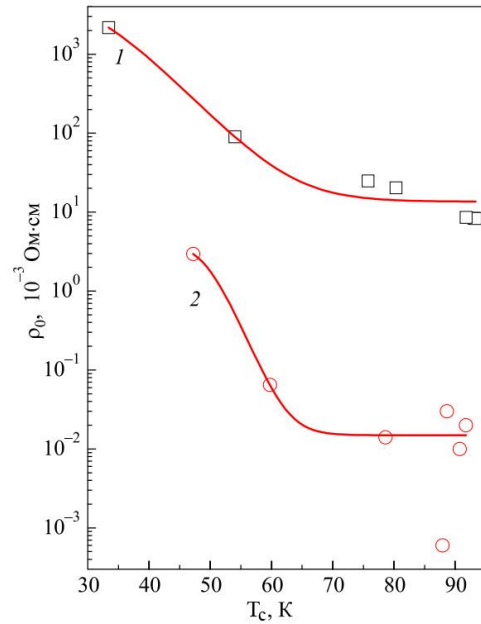


Fig. 15. Температурні залежності – ρ_0 . 1 – опір уздовж осі c ; 2 – опір в площині ab [67].

При великих δ (див. табл. 1) показник m наближається до значення $m \approx 1/2$. В [71] показано, що «закон $1/2$ » є наслідком тунелювання носіїв заряду між фазовими областями різних розмірів, що існують в реальних системах. Можна припустити, за аналогією з [64], що причиною зменшення m є посилення неоднорідності зразка.

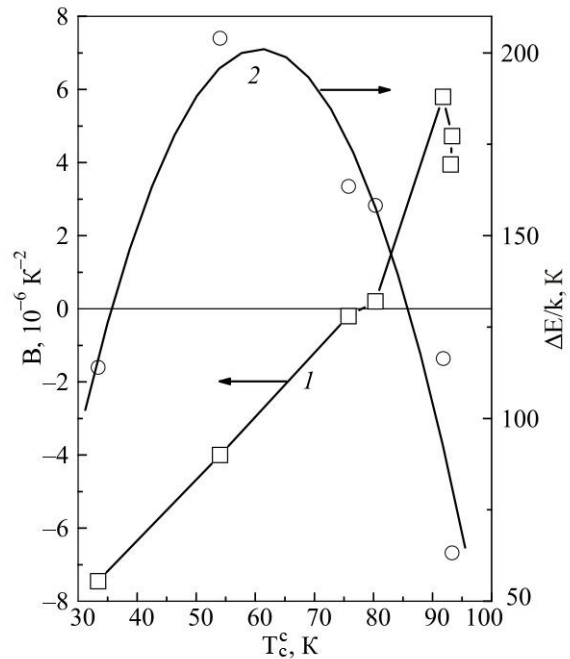


Fig. 16. Зміна «напівпровідникових» параметрів V і енергії активації, ΔE , в залежності від $T_c^c(\delta)$.

Поведінка параметрів B і ΔE при зміні кисневого дефіциту показано на рис. 16. B характеризує температурну залежність рухливості, μ , обумовлену різними процесами розсіювання носіїв заряду [68]. Якщо μ збільшується зі зростанням температури ($B < 0$), то переважає розсіювання на іонізованих домішках [68], в нашому випадку – на іонах кисню; якщо μ зменшується із зростанням температури ($B > 0$), то переважає розсіювання на фононах [68].

Таким чином зміна параметра B показує, що при великих δ (низькі T_c), носії заряду розсіюються на дефектах, а при малих δ (високі T_c) переважає розсіювання на фононах. Зміна енергії активації, ΔE , пов'язана, ймовірно, з неоднорідністю зразків.

Залежності довжини когерентності від $T_c(\delta)$ і температурної області існування флуктуаційних пар, $\Delta T_{\text{флукт}}$, показані на рис 17 а, б.

За даними рис. 17 а і табл. видно, що $\xi_c(0)$ зростає при збільшенні δ (зниженні T_c). $\xi_c(0) \ll s$ (s – міжшарова відстань) а $\xi_{ab}(0)$ від δ практично не залежить. Ці результати свідчать про значну анізотропію довжини когерентності ($\xi_{ab}(0)/\xi_c(0) \sim 10^2$), а також про те, що рух флуктуаційних пар є тривимірним.

Відзначимо, що, як було показано в [66], для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ кореляція між T_c і температурою Дебая, θ , описується формулою Макміллана

$$T_c = \frac{\theta}{1.45} \exp \left[\frac{-1.04(1+\lambda)}{-\mu^*(1+0.62\lambda)} \right], \quad (5)$$

(λ – константа електрон – фононої взаємодії, μ^* – кулонівський псевдопотенціал), цілком коректна тільки для $T_c^{\text{аб}} \leq 65$ К ($\delta > 0.3$). У цій області величина λ для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ близька до такої для звичайного надпровідника з сильним зв'язком.

Параметр $\Delta T_{\text{флукт}}$, характеризує, згідно [58], область існування флуктуаційних пар і, отже [69], область існування псевдощільни. Криві $\Delta T_{\text{флукт}} = f(T_c(\delta))$ мають максимум, походження якого пов'язане з тим, що при високих T_c (низькі δ) утворенню флуктуаційних пар перешкоджає висока температура, а високі значення кисневого дефіциту, δ , що зменшують T_c аж до руйнування надпровідного стану, також перешкоджають утворенню флуктуаційних пар.

Як відомо, радіаційні дефекти виникають при опроміненні кристалів швидкими ядерними частинками: нейтронами, дейтронами, α -частинками,

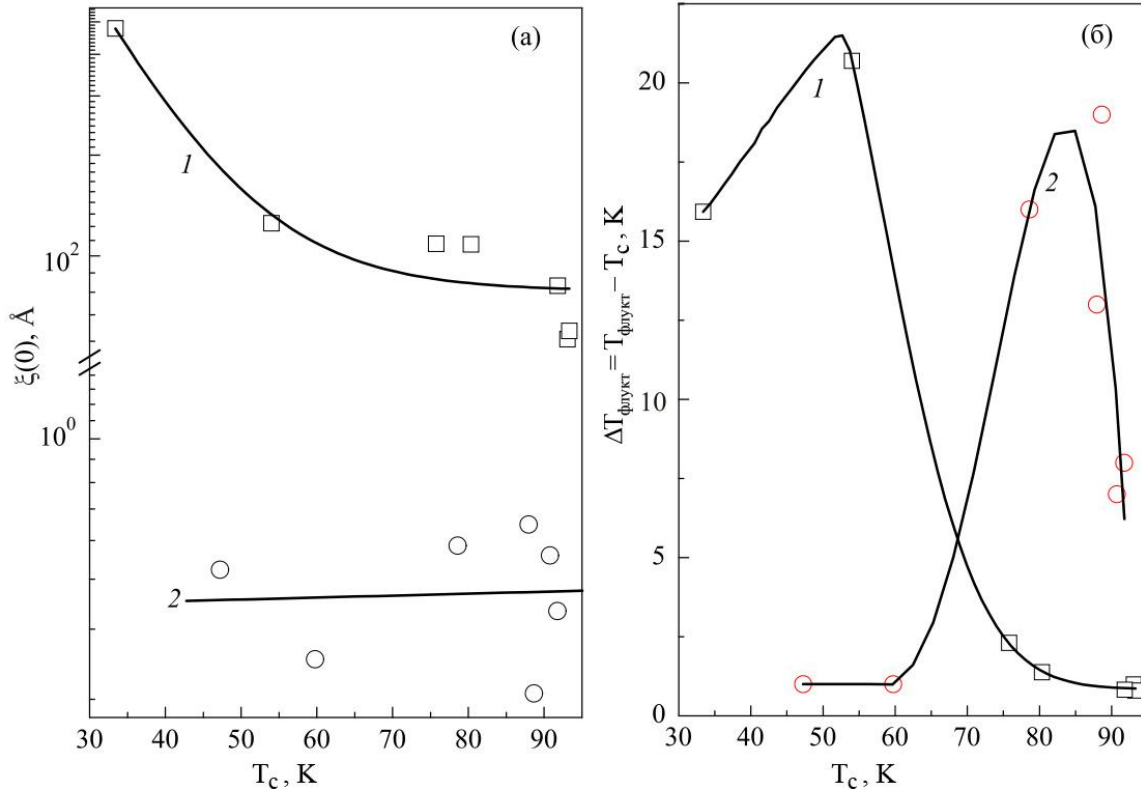


Fig. 17. Анізотропія параметрів флуктуаційної провідності монокристалів $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. а – довжина когерентності, $\xi(0)$; б – $\Delta T_{\text{флукт}}$, ширина флуктуаційної області згідно [58]; 1 – уздовж осі c ; 2 – в площині ab [66].

електронами, що виникають при опроміненні кристалів γ квантами. До теперішнього часу накопичено багато експериментальних даних з впливу жорстких випромінювань на ВТНП – матеріали [72–90].

Пружне розсіяння швидких частинок в кристалах, що приводить до утворення структурних дефектів, залежить від енергії частинок, зменшуючись по мірі її збільшення. Кінетичну енергію частинок, що рухаються, прийнято для зручності розрахунків висловлювати енергетичним параметром [77]:

$$\varepsilon = \frac{m}{M_1} E, \quad (6)$$

де M_1 – маса частинки, E – її кінетична енергія, m – маса електрона. Таким чином, параметр ε – енергія електрона, що має таку ж швидкість, що і важка частинка. У тому випадку, коли параметр ε досить великий, велика частина енергії рухомої частинки витрачається на процеси збудження і іонізації атомів і лише незначна частина – на пружні зіткнення. Однак це справедливо лише до тих пір, поки ε значно більше ε_i – енергії збудження електронів в неметалічних (діелектричних і напівпровідникових) кристалах. Коли ε зменшується, процеси іонізації і збудження припиняються, і мають місце лише пружні зіткнення, що призводять до виникнення пружних хвиль і радіаційних дефектів.

При пружних зіткненнях співвідношення між енергією, що витрачається частинкою на утворення структурних дефектів та створення теплових коливань кристалічної ґратки, залежить від енергії цієї частинки, а також від фізико – хімічних властивостей кристала. Так, повна втрата енергії при пружних зіткненнях рухомої частинки на одиниці шляху в кристалі може бути описана співвідношенням:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{пр}} = \frac{2\pi Z_1^2 Z_2^2 e^4 N_0}{M_2 v^2} \ln \frac{E}{E^*} \quad (7)$$

Тут Z_1 і Z_2 – атомні номери частинок, між якими відбувається зіткнення. N_0 – концентрація атомів в кристалі, v – швидкість рухомої частинки, E – її енергія, e – заряд електрона, M_2 маса нерухомої частинки,

$$E^* = 0.618 \left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^2 \frac{m M_1}{4 \mu^2} R \quad (8)$$

де R – стала Рідберга ($R = 13,54$ еВ), μ – приведена маса рухомої і нерухомої частинок. У той же час віднесена до одиниці шляху енергія, що витрачається швидкою частинкою на утворення дефектів при пружних зіткненнях з атомами кристала, виражається в такий спосіб [77]:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{деф}} = \frac{2\pi Z_1^2 Z_2^2 e^4 N_0}{M_2 v^2} \ln \left(\frac{E}{U_d} \frac{4\mu^2}{M_1 M_2} \right) \quad (9)$$

Добуток

$$\frac{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{деф}}}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{пр}}} = \frac{\ln \left(\frac{E}{U_d} \frac{4\mu^2}{M_1 M_2} \right)}{\ln \frac{E}{E^*}}$$

являє собою частку енергії, що витрачається на утворення структурних дефектів при пружних зіткненнях частинки з атомами речовини. Для більшості випадків цей показник дорівнює приблизно 0,5.

Вище вже зазначалося, що граничне значення енергії швидких частинок, необхідне для утворення радіаційних дефектів, визначається фізико – хімічними властивостями кристала, в тому числі і атомною вагою атомів, що утворюють кристал.

У табл. 2 [78] наводяться порогові значення енергії, необхідної для утворення радіаційних дефектів різними частинками в кристалах, що складаються з атомів з різною атомною вагою. З цієї таблиці видно, яку енергію повинні мати різні швидкі частинки, для створення радіаційних дефектів в кристалах.

Для оцінки числа атомів N , зміщених одним первинним атомом віддачі з енергією E і масою M_1 , можна скористатися наступною наближеною формулою:

$$N = \frac{1}{U_d} \frac{M_1}{m} E_t \left(\ln \left(\frac{E}{U_d} \frac{4\mu^2}{M_1 M_2} \right) \right)^{1/2} \ln \frac{E}{E^*} \quad (10)$$

У формулі (10) ε_t – порогове значення енергії збудження валентних електронів [79].

Слід зазначити, що радіаційні дефекти в кристалах можуть виникнути також в результаті місцевого (локального) нагріву або плавлення [80 – 84]. У місцях локального плавлення виникають скупчення дефектів з $10^3 - 10^4$ атомів. При локальному плавленні і подальшому охолодженні, крім точкових дефектів,

можуть також виникнути лінійні, плоскі або об'ємні дефекти відповідно у вигляді дислокації, меж зерен або мікропор.

Таблиця 2.

Граничні значення енергії швидких частинок, необхідної для утворення радіаційних дефектів в кристалах в залежності від атомної ваги атомів кристала ($U_d = 25$ eV) [78]

Частинки	Атомна маса			
	10	50	100	200
Нейтрони, протони (eV)	75	325	638	1263
Електрони, γ – випромінювання (MeV)	0,10	0,41	0,68	1,10
α – частинки (eV)	31	91	169	325
Частки – продукти розпаду атомних ядер	85	30	25	27

У порівнянні зі звичайними надпровідниками, радіаційний вплив на ВТНП – матеріали призводить, як правило, до аномального пригнічення надпровідності [72–76]. При цьому, всі види жорстких випромінювань за характером їх взаємодії з різними компонентами кристалічної ґратки можна розділити на три групи:

1. Опромінення ВТНП – матеріалів в дослідницьких каналах ядерних реакторів або в пучках прискорених іонів призводить до зміщення з вузлів решітки всіх компонент сполуки [85, 86]. Це сильно заплутує картину дефектоутворення і не дає можливості виявити роль кисневої підсистеми.

2. Випромінювання, які зміщують лише атоми кисню (наприклад, в розчинах), можливість використання γ – або рентгенівського випромінювання для створення дефектів в кисневій підґратці $YBa_2Cu_3O_7$ за рахунок іонізації показана у [87].

3. Випромінювання, які надають змішаний вплив на кристалічну решітку, з огляду на вищесказане слід зазначити теоретичні та експериментальні роботи, в яких сформульована модель еволюції точкових дефектів в кисневій підсистемі при γ – опроміненні тонких плівок $YBa_2Cu_3O_7$. Було показано, що при γ – опроміненні відбувається розбиття мікрокристалітів на фази з різним вмістом кисню. Такі фази мають, відповідно різні критичні температури T_c , за відсутності дифузійного виходу кисню на поверхню. При цьому сили стоку міжкристалічних границь ($S_\beta = 2,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$) і меж двійників ($S_\alpha = 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$) для кисню, а також енергії зв'язку кисню з

міжкристалітними межами ($\epsilon_a = 1,6$ eV) виявляються досить великими, щоб утримувати кисень в процесі відпалу при $T = 250$ °C [88 – 90].

Експерименти з низькотемпературного електронного опромінення показують зсув температури надпровідного переходу в область низьких температур і збільшенні опору вздовж напрямків (ab) і (c) [91, 92]. При цьому металевий характер провідності вздовж (ab) – площини залишається незмінним, а вздовж напрямку (c) спостерігається посилення напівпровідникової залежності $\rho(T)$. Відпал опромінених монокристалітів при температурі від 100 до 410 K призводить до відновлення НП – параметрів. При цьому напівпровідниковий характер провідності (c) зберігається.

При опроміненні плівок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ іонами He^{++} з енергією 6,7 MeV при флюенсах більше $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} T_c$ стає менше 4,2 K. при опроміненні до флюенсу $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ спостерігається збільшення об'єму елементарної комірки і зменшення кількості фази $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ більш ніж в два рази [93].

Відпал при $T = 900$ °C протягом 120 хв в атмосфері кисню призводить до відновлення критичної температури і об'єму елементарної комірки до величин відповідних вихідному стану [94].

Таким чином, значним числом авторів проводиться аналогія між погіршенням провідних властивостей в результаті радіаційного впливу і зміни складу, що супроводжуються розшаруванням системи на об'єми з різним вмістом кисню. Однак експерименти по опроміненню зразків $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ швидкими нейтронами не виявили виникнення включень тетрагональної ненадпровідної структури при частковому перерозподілі кисню з позицій O (4) в позицію O (5) [95].

З цієї точки зору представляють інтерес роботи з низькотемпературного опромінення [96, 97] з'єднань $YBa_2Cu_3O_7$ з різним вмістом кисню при відсутності процесів термоупорядкування, з яких обговорюються дві альтернативні моделі розупорядкування, які відповідають різним рекомбінаційним об'ємам вакансій і міжвузлових атомів кисню:

1. При малих рекомбінаційних об'ємах ($\beta = 1$, β – число кисневих вузлів елементарної комірки, які потрапили в об'єм впливу міжвузельного атома кисню) вибиті атоми кисню рекомбінують в основному у вузли, що оточують атоми Y (вузли 06), практично порожні без опромінення. Одночасно з цим йде зростання концентрації міжвузлових атомів кисню і вакансій в вузлах 01 – 05. У цьому випадку

на деградацію критичної температури ВТНП впливає зростання загальної дефектності зразка [98].

2. У разі великих рекомбінаційних об'ємів ($\beta = 50$) атоми кисню, вибиті з усіх кисневих вузлів ґратки, переміщуються в основному в площину $Cu - 0$ ланцюжків, оскільки початкове число атомів кисню на комірку велике – (7), а число структурних вакансій найбільше в площині ланцюжків (для $\delta = 0$ – принаймні одна). Відбувається "швидке перекачування" атомів кисню в площину ланцюжків, причому для заповнення цієї площини потрібно перемістити незначну частину кисню з вузлів 01, 02, 03 в незайняті ланцюжкові вузли 04 і 05. Вузли 06 залишаються порожніми де немає міжвузельних атомів кисню [99, 100]. В цьому випадку деградацію критичної температури ВТНП $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ з ростом флюенса опромінення можна пов'язати із зростанням концентрації атомів кисню в площині $Cu - 0$ ланцюжків. Слід зазначити, що опромінення по різному діє на ВТНП $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ з різним вмістом кисню δ . Тобто якщо у випадку $\delta \cong 0$ відбувається монотонне зменшення критичної температури T_c ВТНП з ростом флюенса опромінення (числа зсувів на атом Cu), то для $\delta > 0$ при малих дозах опромінення може спостерігатися деяке зростання T_c , пов'язане з приходом атомів кисню в площину упорядкування (тут прийнято, що на зміну T_c впливає тільки зміна концентрації атомів кисню в площині упорядкування. Зразки з $\delta > 0$ мають більшу радіаційну стійкість, ніж зразки з $\delta = 0$, хоча і мають менші T_c . Збільшення T_c було виявлено в низці експериментів з низькотемпературного опромінення ВТНП $YBa_2Cu_3O_7$ [96, 97], хоча воно і не мало такого яскраво вираженого характеру, що можливо пов'язано з деяким розупорядкуванням атомів кисню в площині $Cu - 0$ ланцюжків.

"Критична" концентрація дефектів досягається при менших флюенсах в другій моделі. Однак, для визначення застосовності тієї чи іншої моделі необхідно експериментальне визначення зміни населеності кисневих вузлів під дією низькотемпературного опромінення.

Висновки

Підводячи підсумок викладених вище міркувань, можна зробити наступні висновки.

1. Немає принципових обмежень на підвищення температури переходу T_c в надпровідний стан при використанні полікомпонентних метал – оксидних «високотемпературних» надпровідників.

2. При виборі елементів речовини, що характеризується більш високою температурою

переходу в надпровідний стан, необхідно мати на увазі виконання наступних умов:

– речовина повинна мати складну ізодесмічну кристалохімічну структуру, що характеризується ромбічною елементарною коміркою, і містить в якості складових елементів перовскіто – подібні блоки, розділені площинами, що не містять іонів кисню;

– в якості іонів, що формують перовскіто – подібний структурний блок, крім іона кисню необхідно використовувати іон металу, який з одного боку, повинен характеризуватися «нормальною» (металевою) електричною провідністю, а з іншого боку, повинен активно реагувати з киснем і формувати хімічні зв'язки різної конфігурації, тобто здатним змінювати свій валентний стан;

– зазначені в пункті 2 іони металу, разом з іонами кисню, крім участі в формуванні блоків з перовскіто – подібною структурою, повинні формувати або базисні площини (ab) або відокремлені «провідні» площини, паралельні базисним площинам;

– збільшення числа площин з металевою провідністю при введенні додаткових іонів (катионів), розташованих уздовж осі (c) елементарної комірки, сприяє підвищенню температури надпровідного переходу T_c ;

– метал – оксидна сполука, що має «високотемпературну» надпровідність з максимально можливою температурою переходу T_c , має характеризуватися повною стехіометрією по кисню.

References

1. J. G. Bednorz, K. A. Mueller, Z. Phys., B64, p. 189, 1986.
2. M. K. Wu, J. R. Ashburn and all, Phys. Rev. Lett., v. 57, p. 908, 1987.
3. J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev., v. 108, p. 1175, 1957.
4. B. Batlog, R. G. Cava and all, Phys. Rev. Lett., v. 58 p. 2333, 1987.
5. V. L. Ginzburg, E. G. Maksimov, Phys C, v. 235 – 240, p. 193, 1994.
6. M. L. Cohen, S. A. Wolf, V. Z. Kresin, Novel Superconductivity, Plenum Press, London, p. 1095, 1987.
7. O. V. Abramov, O. M. Gradov, A. Yu. Kyrie, Physica Scripta, v. 46, p. 76, 1992.
8. O. V. Abramov, O. M. Gradov, A. Yu. Kyrie, Physica Scripta, v. 48, p. 620, 1993/
9. K. B. Micen, O. M. Ivanenko, JETP t. 118, s. 666, 2000.
10. K. B. Micen, O. M. Ivanenko, UFN, t. 1744, № 5, s. 545, 2004.
11. R. Evans, Vvedenie v kristallohimiju, 1948, s. 367.
12. K. Yvon, M. Francois, Z. Phys., v. 76, p. 413, 1989.
13. M. Weller, H. Jaeger, G. Kaiser, K. Schulze, Phys. C, v. 162, p. 953, 1989.
14. H. Jaeger, S. Hofman, G. Kaiser, G. Petzow, Phys. C,

- v.153, p. 133, 1988.
15. Yu. I. Boyko, V. V. Bogdanov, R. V. Vovk, G. Ya. Khadzhai, S. V. Savich, *Low Temperature Physic*, v. 44, № 1, p. 63, 2018.
 16. G. Fuchs, A. Gladun and all, *Journ. of the Less – Common Metals*, v. 151, p.103, 1989.
 17. S. Sadewasser, J.S. Schilling, A.P. Paulicas, B.M. Veal // *Phys. Rev. B*. -2000. -V.61, №1. -P.741-749.
 18. M. A. Obolenskii, A. V. Bondarenko, R. V. Vovk, and A. A. Prodan, *Low Temp. Phys.* 23, 882 (1997).
 19. H.A.Borges and M.A.Continentino, *Solid State Commun.* 80, 197 (1991).
 20. A. Chroneos, I.L. Goulatis, R.V. Vovk, *Acta Chim. Sloven.* 54, 179 (2007)
 21. L.Mendonca Ferreira et al., *Phys. Rev. B* 69, 212505 (2004).
 22. R. V. Vovk, M. A. Obolenskii, A. A. Zavgorodniy, I. L. Goulatis, and A. I. Chroneos, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 20, 858 (2009).
 23. M. V. Sadovskii, I. A. Nekrasov, E. Z. Kuchinskii, Th. Pruschke, and V. I. Anisimov, *Phys. Rev. B* 72, 155105 (2005).
 24. Ruslan V. Vovk, Georgij Ya. Khadzhai, Oleksandr V. Dobrovolskiy / *Appl. Phys. A.*
 25. Akhavan, *Physica B* 321(1{4), 265 (2002).
 26. R. V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, I. L. Goulatis, A. Chroneos / *Physica B: V.* 436, (2014), P.P. 88–90.
 27. A. L. Solovjov, M. A. Tkachenko, R. V. Vovk, and A. Chroneos // *Physica C* 501 (2014) p. 24–31.
 28. R. V. Vovk, Z. F. Nazyrov, I. L. Goulatis, A. Chroneos // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (2013) Volume 24, Issue 4, pp 1146-1149.
 29. E. Babaev, H. Kleinert, *Phys. Rev. B* 59, 12083 (1999)
 30. R. V. Vovk, A. A. Zavgorodniy, M. A. Obolenskii, I. L. Goulatis, A. Chroneos and V. M. Pinto Simoes // *Modern Physics Letters B (MPLB)* V.24, Issue: 22 (2010) P. 2295-2301
 31. P.W.Anderson, *Phys. Rev. Lett.* 67, 2092 (1991).
 32. R.V. Vovk, N.R. Vovk, O.V. Shekhovtsov, I.L. Goulatis and A. Chroneos. *Supercond. Sci. Technol.* 26 (2013) 085017.
 33. R. V. Vovk, Z. F. Nazyrov, I. L. Goulatis, A. Chroneos / *Physica C* 485 (2013) p. 89-91.
 34. K. Widdera, D. Bernera, H.P. Geseich, a, W. Widderb, H.F. Braunb // *Physica C* Volume 251, Issues 3–4 (1995), Pages 274–278.
 35. Vovk R.V., Vovk N.R., Samoilov A.V., Goulatis I.L., Chroneos A. / *Solid State Communications* 170 6-9 (2013).
 36. R. V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, Z. F. Nazyrov, I. L. Goulatis, A. Chroneos, *Physica B* 407, 4470 (2012).
 37. D.M. Ginsberg (ed.), *Physical properties high temperature superconductors I.* (Word Scientific, Singapore, 1989)
 38. Vovk R.V., Nazyrov Z.F., Obolenskii M.A., Goulatis I.L., Chroneos A., Pinto Simoes V.M. / *Philosophical Magazine*, 91 (17), 2291 (2011).
 39. Vovk R.V., Obolenskii M.A., Nazyrov Z.F., Goulatis I.L., Chroneos A. and Pinto Simoes V.M. *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.* 2012, 23 1255–1259. ISSN 0957-4522
 40. J. Ashkenazi, *J. Supercond. Nov. Magn.* 24, 1281 (2011)
 41. R.V. Vovk, N.R. Vovk, G.Ya. Khadzhai, I.L. Goulatis, A. Chroneos / *Solid State Communications*, Volume 190, July 2014, Pages 18–22 (2014)
 42. Collin G., Albouy P.A., Monod P., and Ribault M. / *J. Phys. France* 51 (1990) 1163-1177
 43. Fisher, B.; Genossar, J.; Patlagan, L.; and Ashkenazi, J., "Resistivity and Thermoelectric-Power Measurements of $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ up to 1200 K and an Electronic-Structure Analysis" (1991). *Physics Articles and Papers*. Paper 39.
 44. Vovk R.V., Obolenskii M.A., Zavgorodniy A.A., Nazyrov Z.F., Goulatis I.L., Kruglyak V.V., Chroneos A. / *Modern Physics Letters B (MPLB)* V. 25 (27), p. 2131-2136 (2011)
 45. Duran C., Gammel P.L., Wolfe R. / *Nature* 357 (1992) 474.
 46. Bondarenko A.V., Shklovskij V.A., Vovk R.V., Obolenskii M.A., Prodan A.A. / *Low Temperature Physics* (1997). 23 (12), pp. 962-967.
 47. Blatter G., Feigel'man M.V., Geshkenbein V.B., Larkin A.I., Vinokur V.M. / *Rev. Mod. Phys.* 66 (1994) 1125
 48. L. F. Rybalchenko, I.K. Janson, R. L.Bobrov I dr. / *FNT*, 16, № 1 (1990) 58
 49. Abrikosov A.A., Gorkov L. P. *JETF*, 39 (1960), 1781
 50. Kebede, C.S. Jee, J. Schwegler, J.E. Crow, T. Mihalisin, G.H. Myer, R.E. Salomon, and P. Schlottmann, M.V. Kuric, S.H. Bloom, and R.P. Guertin. / *Phys. Rev. B* 40, № 7, 4453–4462 (1989)
 51. Sadovskij M. V., Posajennikova A. I. *Pisma v JETF*, 65, 258 (1997)
 52. Takita K., Katoh H., Akinaga H., Nishino M., Ishigaki T., Asano H. *Jap. J. Appl. Phys.* 27, 1, L57 (1988)
 53. Colquitt L. *J. Appl. Phys.* 36, 2454 (1965).
 54. Aslamazov L.G. and Larkin A.I. *Phys. Lett.* 26A, 238 (1968).
 55. Larkin A., Varlamov A. *Theory of fluctuations in superconductors.* Oxford University Press, USA (2009). 496 p.
 56. Aisaka T. and Shimizu M.J. *Phys. Soc. Jpn.* 28, 646 (1970).
 57. Juravskij E. A. Nemchenko V.F. *Kineticheskiye svojstva i elektronnaja struktura faz vnedrenija*, Naukova dumka, Kiev (1989).
 58. Leridon B., Défossez A., Dumont J., Lesueur J., Contour J.P. *Phys. Rev. Lett.* 87, 197007-1 (2001).
 59. Alekseevskij N. E., Gusev A. V., Devjatyh G. G., Kabanov A. V. i dr. *Pisma v JETF*, 47, 139 (1988).
 60. Vonsovskiy S. V., Izumov Y. A., Kurmajev E. Z. *Sverhprovodimost perehodnyh metallov, ih splavov i sojedeninij.* Nauka, Moskva (1977).
 61. B. Oh, K. Char, A.D. Kent, M. Naito et. al. *Phys. Rev. B* 37, 7861 (1988).
 62. T.A. Friedmann, J.P. Rice, Jon Giapintzakis, and D.M.Ginsberg. *Phys. Rev. B* 39, 4258 (1989).
 63. M. Sarikaya, R. Kikuchi, *Physica C* 152 (2), 161 (1988).
 64. R.V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, O.V. Dobrovolskiy, *Appl.*

- Phys. A, 117, 997 (2014).
65. R.V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, O.V. Dobrovolskiy, *Physica B* 451, 84 (2014).
66. R.V. Vovk, N.R. Vovk, G.Ya. Khadzhai, Oleksandr V. Dobrovolskiy, Z.F. Nazzyrov / Effect of defects on the basal-plane resistivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{Y}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (2015) 26: PP. 1435 - 1440 DOI 10.1007/s10854-014-2558-y
67. M.A.Obolenskii, R.V.Vovk, A.V.Bondarenko, and N.N.Chebotaev /Localization effects and pseudogap state in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals with different oxygen content.// *Low Temp. Phys.*, v.32, №6, p.746-752 (2006).
68. R. Smith, *Semiconductors*. Mir, Moscow, (1982)
69. V.A. Larkin A. Varlamov. *Theory of fluctuations in superconductors*, Oxford University Press, USA (2009).
70. V.N. Zverev, D.V. Shovkun, I.G. Naumenko, *Pisma Zh. Exp. Theor. Phys.* 68, 309 (1998).
71. M. Z. Meiliov, *JETP Lett.* 88, 819 (1999).
72. Stritzke B., Zander W., Dworschak F., Poppe U., Fisher K. // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1988. V. 99. 491.
73. Kirk M. A., Baker M. C., Liu J. Z., Lam D. J., Weber H. W. *High- T_c Superconductors* / Ed. H. W. Weber. Plenum Publishing Corporation, 1988. P. 59.
74. Summers G. P., Chrisey D. B., Maisch W. G., Stauss G. H., Burke E. A., Nastasi M., Tesmer J. R. // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 1989. V. 36. N 6, P. 1840.
75. Marwick A. D., Clark G. J., Yee D. S., Laibowitz R. B., Coleman G., Cuomo J. J. // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. N 13. P. 9061.
76. Renk K. F., Betz J., Schutzman J., Pruckl A., Brunner B., Lengferner H. // *Appl. Phys. Lett.* V. 57. N 20. P. 2148.
77. Meyer O., Geerk J., Kroener T., Li Q., Linker G., Strehlau B., Xi X. X. // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1990. V. 157. P. 493.
78. Watanabe H., Kabius B., Urban K., Roas B., Klaumunzer S., Saemann-Ischenko G. // *Physica C.* 1991. V. 179. N 1. P. 75.
79. Chu W.-K., Liu J. R., Zhang Z. H. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* V. 59/60. P. 1447.
80. Basu S. N., Mitchell T. N., Nastasi M. // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 69. N 5. P. 3167.
81. Sauerzopf F. M., Wiesinger H. P., Weber H. W. // *Supercond. Sci. Technol.* 1992. V. 5. N 2. P. 105.
82. Frishherz M. C., Kirk M. A., Zhang G. P., Weber H. W. // *Phil. Mag. A.* 1993. V. 67. N 6. P. 1347.
83. Sauerzopf F. M., Wiesinger H. P., Kritcha W., Weber H. W., Frischherz M. C., Gerstenberg H. // *Cryogenics* 1993. V. 33. N 1. P. 8.
84. Baetzold R. C. // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 42. N 1. P. 56.
85. Fiory A. T., Gurvitch M., Cava R. J., Espinosa C. P. // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 36. N 13. P. 7262.
86. Cava R. J., Battlog B., Chen C. H., Rietman E. A., Zahurak S. M., Werder D. // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 36. N 10. P. 5719.
87. Jorgensen J. D., Veal B. W., Paulikas A. P., Nowicki L. J., Crabtree G. W., Claus H., Kwok W. K. // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 41. N 4. P. 1863.
88. Veal B. W., Paulikas A. P. // *Physica C.* 1991. V. 184. N 4. P. 321.
89. Poulsen H. V., Andersen N. H., Andersen J. V., Bohr H., Mouritsen O. G. // *Nature.* 1991. V. 349. N 6310. P. 594.
90. Klinger M. I. // *Phys. Lett. A.* 1990. V. 151. N 3/4. P. 181.
91. Hauck J. Phase relations in pseudobinary $\text{Ba}_2\text{MCu}_3\text{O}_{6.5+x}$ (M=Y,Gd) / J. Hauck, K. Bickmann, F. Zucht // *J. Mater. Research.* – 1987. – V. 2, № 6. –P. 762-764.
92. Bondarenko A. V. Sintez monokristallov VTSP na osnove ittrija. / Bondarenko A. V., Verkin B. I., Zubareva M. O., Obolenskij M. A. // *Preprint FTINT AN USSR.* – 1988. – № 41. – S. 12.
93. Reyers R. The Structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and its Derivatives / R. Reyers, T.M. Show // *Sol. St. Physics.* – 1989. – V. 42. – P. 150-151.
94. M. A. Obolenskij, A. V. Bondarenko, M. O. Zubareva, *FNT*, т.15, №5, s.1152-1159 (1989).
95. Mitkevich V. V. Struktura i sverhprovodyassije svojstva monodomennogo kristalla YBaCuO / V. V. Mitkevich, S. A. Vasilchenko, A. V. Bondarenko, M. A. Obolenskij // *FNT.* – 1990. – T. 16, № 1. – S. 117-119.
96. Schleger P. Thermodynamics of oxygen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ between 450°C and 650°C / P. Schleger, W.N. Hardy, B.X. Yang // *Physica C.* – 1991. –V. 176. – P. 261-273.
97. Hong D.J.L. Effect of the temperature annealing on the oxygen content in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor / D.J.L. Hong, D.M. Smith // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1991. – V. 74, № 5. – P. 1751-1759.
98. Akhavan M. Angular dependence of switching field of magnetic recording particles / M. Akhavan, A. Sebt // *Physica B.* – 2002. – V. 321, № 1-4. –P. 120-123.
99. R. V. Vovk, A. I. Solovjov / *Elektrotransport i pseudossel v VTSP – sojedenenijah sistemy 1-2-3 v uslovijah vsestoronnogo sjatija* // (Obzor) *FNT* (2018) т.44, №2, s.111-153.
100. S.I. Bondarenko et al. / *Low Temperature Physics* 43, 1125 (2017).