

Индукционная давлением сверхпроводимость в тетрагональном $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

© И.М. Фита, В.П. Дьяконов, М. Баран*, Г. Шимчак*

Донецкий физико-технический институт Академии наук Украины,
340114 Донецк, Украина

*Institute of Physics Polish Academy of Sciences,
02-668 Warsaw, Poland

(Поступила в Редакцию 2 декабря 1996 г.
В окончательной редакции 5 марта 1997 г.)

В тетрагональном образце $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ под давлением 1 ГПа наблюдались возникновение сверхпроводимости и релаксация T_c к равновесному значению $T_c \approx 30$ К в течение 5 дней. Временная зависимость $T_c(t)$ коррелировала с уменьшением электросопротивления при комнатной температуре $R(t)$. После сброса давления сверхпроводящая фаза исчезала через 1.3 ч. Поведение объясняется перераспределением заряда в результате индуцированного давлением кислородного переупорядочения в плоскостях CuO_x . Вблизи перехода металл–диэлектрик обнаружены большое влияние кислородного упорядочения на T_c под давлением (максимальное среди измеренных в системе 1–2–3) и нелинейная зависимость T_c от давления.

В настоящее время установлено, что сверхпроводящие свойства соединений $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($\text{R} = \text{Y}$, редкоземельный элемент) не только определяются содержанием кислорода x , но и сильно зависят от степени кислородного порядка в плоскостях CuO_x . Это хорошо демонстрируют эксперименты по старению закаленных неравновесных образцов [1–3], в которых изначально тетрагональный несверхпроводящий образец $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($x \approx 0.4$) со временем становился орторомбическим сверхпроводящим и его температура перехода T_c непрерывно возрастала от 0 до 27 К в течение нескольких дней. Это явление объясняет простая химическая модель [4,5]. Кислородное упорядочение, соответствующее увеличению длин цепочечных фрагментов $\text{Cu}-\text{O}$ на первом этапе с последующим образованием двумерной сверхструктуры, реализуется путем диффузионных прыжков атомов кислорода из позиций $\text{O}(5)$ в позиции $\text{O}(1)$, вследствие чего часть атомов $\text{Cu}(1)$ изменяет свою валентность от +2 до +1. Последнее требует переноса электронного заряда из плоскости CuO_2 в плоскость CuO_x ; таким образом, при старении в процессе релаксации системы в равновесное состояние плоскости CuO_2 непрерывно допируются дырками. Заметим, что при фиксированном содержании кислорода x в результате кислородного упорядочения концентрация дырок в слоях CuO_2 повышается, как и при увеличении индекса x , но эти два процесса качественно различны: в первом случае количество магнитных трехкоординатных атомов $\text{Cu}(1)^{2+}$ уменьшается, а во втором случае — увеличивается.

Упорядочение цепочек $\text{Cu}-\text{O}$ в системе $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ можно индуцировать и внешним давлением, создавая неравновесность путем уменьшения объема элементарной ячейки [6,7]. В подвергнутом сжатию образце степень порядка мобильной кислородной системы будет повышаться, стремясь к равновесному значению, соответствующему новому объему. Время релаксации τ под давлением и при старении определяется энергией активации $\text{O}(5) \rightarrow \text{O}(1)$ перехода, $E \approx 1$ eV (при комнатной

температуре $\tau \approx 500$ min [1,7]). Влияние кислородного упорядочения на T_c максимально вблизи перехода металл–диэлектрик, где состояние системы наиболее резко зависит от концентрации носителей тока. В этом случае наблюдаются самые высокие значения dT_c/dP : 13.7 K/GPa для $\text{GdBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{6.63}$ [8], 20 K/GPa для $\text{YBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{6.56}$ [9] и даже 30 K/GPa для монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.4}$ [10]. Приведенные значения дают основание полагать, что, используя индуцированный давлением эффект кислородного переупорядочения, можно осуществить переход из антиферромагнитной тетрагональной в орторомбическую сверхпроводящую фазу и непрерывно во времени наблюдать эволюцию сверхпроводящего состояния в образце $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с фиксированным содержанием кислорода подобно тому, как это было выполнено впервые в известном эксперименте Йоргенсена и др. [1] при старении быстро-закаленного образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.41}$. Заметим, что в этом аспекте методика давления имеет то преимущество перед методикой старения, что позволяет регулировать величину эффекта величиной приложенного давления, а также проследить обратный процесс разупорядочения кислородных цепочек после сброса (или уменьшения) давления.

В настоящей работе реализован переход в сверхпроводящее состояние в тетрагональном образце $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ за счет индуцированного давлением кислородного упорядочения. Именно на такую природу образования сверхпроводимости указывает характерная временная зависимость T_c . Переход между сверхпроводящей и несверхпроводящей фазами полностью обратим по давлению и хорошо воспроизводится.

Выбор соединения с $\text{R} = \text{Nd}$ обусловлен следующими обстоятельствами. В последнее время стало известно, что ион R с большим радиусом активно влияет на распределение заряда между плоскостями CuO_2 и CuO_x и вообще на сверхпроводящие свойства. При увеличении

радиуса R-иона 60 К-плато на зависимости $T_c(x)$ выражается и в соединении с $R = \text{Nd}$ уже исчезает, как и орто-II-сверхструктура, соответствующая чередованию полных и пустых цепочек Cu–O в плоскости CuO_x , а сверхпроводимость появляется при большем уровне допирования: $x \approx 0.7$ [11]. В недавней работе [12] такое поведение объясняется другим типом кислородной сверхструктуры — "herringbone" ("скелет селедки"), — реализующейся при $x \sim 0.5$ в $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с $R = \text{Nd, La}$, для которой не характерно наличие длинных фрагментов Cu–O, как в орто-II-структуре. Причиной иного кислородного порядка является изменение знака эффективно взаимодействия между O(1)-ионами, соединенными Cu-ионами в направлении a , в результате увеличения расстояния Cu–Cu при внедрении большого R-иона. Отметим также, что энергия отталкивания между ионами кислорода в O(1)- и O(5)-позициях уменьшается почти в 2 раза при замене $\text{Nd} \rightarrow \text{Y}$ [13]. Таким образом, увеличение радиуса R-иона стимулирует разупорядочение Cu–O-цепочек, поэтому сверхпроводимость в системах с $R = \text{Nd, La}$ возникает лишь при $x > 0.7$, когда средняя длина фрагмента Cu–O становится равной четырем, при этом достигается критическая концентрация дырок в плоскости CuO_2 .

В работе [14] также сделан вывод о влиянии размера R-иона на распределение заряда в системе. Здесь установлен линейный рост $T_{c, \text{max}}$ для оптимально допированных образцов в ряду $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ при увеличении радиуса R-иона, начиная с $r = 0.105$ (Gd) до 0.116 нм (La). При этом сильно возрастает также длина когерентности вдоль оси c , что позволило авторам предположить формирование сверхпроводящей фазы в плоскостях CuO_x в системах с большим R-ионом.

Приведенные здесь результаты работ [12,14] показывают актуальность исследования влияния кислородного упорядочения на сверхпроводящие свойства $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с $R = \text{Nd, La}$.

1. Приготовление образцов и методика эксперимента

Соединение $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ получалось в результате взаимодействия окислов неодима, меди и нитрата бария в температурном интервале 900–1000°С в течение 8 h в потоке кислорода с однократным перетиранием промежуточного продукта. Из синтезированного порошка под давлением 0.7 GPa прессовались образцы в виде таблеток диаметром 10 mm и толщиной 1.5 mm. Спекание осуществлялось в кислороде при температуре 1000°С в течение 15 h с последующим охлаждением со скоростью 1 K/min до 425°С и выдержкой при 650°С в течение 3 h при 580°С в течение 15 h и при 425°С в течение 20 h. Таким образом были получены образцы с индексом $x = 0.94$, определенным методом иодометрического титрования, и температурой $T_c = 83$ К. Эти параметры, однако, не соответствуют оптимально допированным образцам, так как недавно [14] был синтезирован образец

$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с $T_{c, \text{max}} = 96$ К и значением x , более близким к единице. В работе [14] отмечено, что с увеличением размера R-иона оптимальные значения x увеличиваются. Здесь также были предприняты меры (синтез проходил при пониженном давлении кислорода), чтобы избежать попадания атомов Nd на места Ba, что тоже занижает значения T_c .

Уменьшение кислородного индекса осуществлялось путем термообработки в потоке азота в различных режимах. Из приготовленной серии образцов с разным дефицитом по кислороду выбран образец с $x = 0.67$, наиболее близкий к переходу металл–диэлектрик. Такое значение x получено после выдержки в потоке азота при 485°С в течение 20 h и последующего охлаждения с печью до температуры 100°С. Величина индекса рассчитана по изменению веса образца.

Магнитные измерения под давлением проводились в Институте физики РАН на вибрационном магнитометре PAR Model 450 в интервале температур 4.2–100 К. В этой методике использован миниатюрный контейнер типа поршень-цилиндр из немагнитной бериллиевой бронзы, в котором гидростатические давления до 1 GPa создавались при комнатной температуре. Исследуемый образец имел цилиндрическую форму с диаметром $d = 1.1$ mm и длиной $l = 5$ mm. Величина давления определялась при низких температурах с помощью Sn-манометра. В эксперименте измерялись температурные зависимости намагниченности образца $M(T)$ в поле 10 Oe при фиксированном давлении, под которым образец находился около 5 суток. Перед каждым измерением контейнер с образцом охлаждался до 4.2 К в нулевом магнитном поле (ZFC). Между измерениями $M(T)$ отсчитывалось время пребывания образца при комнатной температуре $T_{\text{RT}} = 295$ К (время же нахождения образца в криостате не учитывалось, так как диффузия кислорода при $T < 240$ К практически не имела место); таким образом исследовалось влияние перестройки кислородной подсистемы под давлением при T_{RT} на магнитные свойства $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$.

Измерения дрейфа электросопротивления под давлением со временем $R(t)$, где t — время выдержки при T_{RT} , выполнены в контейнере высокого давления с каналом 6 mm на пластинке размером $1 \times 2 \times 5$ mm с помощью четырехзондовой методики при постоянном измерительном токе 1 mA. In–Ag-контакты приготовлены методом втирания для того, чтобы не изменить кислородного индекса образца. Удельное сопротивление образца $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ при $P = 0$ составляло ≈ 16 mΩ · cm.

2. Результаты и обсуждение

Исследованный образец $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ при нормальном давлении был несверхпроводящим и показывал обычное парамагнитное поведение по закону Кюри–Вейсса при низких температурах, обусловленное главным образом вкладом подрешетки Nd^{3+} и магнитными

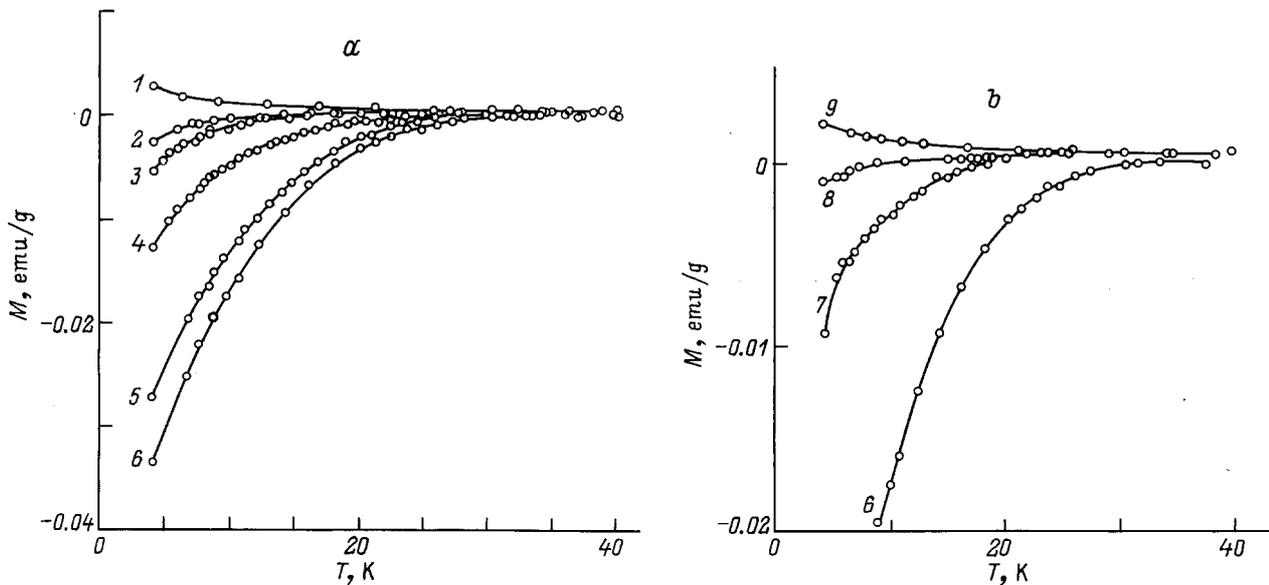


Рис. 1. а) Температурная зависимость намагниченности образца $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$, измеренная при 10 Ое (ZFC) под давлением $P = 1$ ГПа при временах выдержки при комнатной температуре $t = 1.1$ (1), 3.6 (2), 4.6 (3), 7.6 (4), 12.1 (5) и 92 h (6). б) Эволюция кривой $M(T)$ после сброса давления через 0.25 (7), 0.75 (8) и 1.3 h (9).

атомами $\text{Cu}(1)^{2+}$, концентрация которых высока в случае больших R-ионов [12]. Парамагнитное поведение $M(T)$ качественно не изменилось (в пределах погрешности измерений) под давлением $P = 1$ ГПа в первых измерениях непосредственно после создания давления, а также через 1.1 h выдержки при комнатной температуре, T_{RT} (кривая 1 на рис. 1, а). Признаки сверхпроводимости (характерный диамагнетизм) наблюдались лишь в измерении после 3.6 h выдержки при T_{RT} под давлением (кривая 2). Появление и развитие сверхпроводимости в $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ при $P = 1$ ГПа в зависимости от времени выдержки при T_{RT} показывает трансформация кривой $M(T)$ на рис. 1, а. Наблюдаемое здесь сильное уширение сверхпроводящего перехода, характерное для керамики с большим дефицитом кислорода, связано главным образом с напряжениями на границах зерен, которые ведут к градиентам кислородного порядка [3], что размывает сверхпроводящий переход, поскольку T_c зависит от степени кислородного порядка. В хороших же монокристаллах $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ узкий сверхпроводящий переход наблюдался даже вблизи перехода металл-диэлектрик [2,15]. В наших измерениях $M(T)$ -переход расширялся также из-за большой величины измерительного поля 10 Ое (необходимой для чувствительности) для образца с $T_c \sim 10$ К и критическим полем $H_{c1} \sim 1$ Ое. Температура T_c определялась как температура появления диамагнетизма T^{on} ; таким образом, фактически мы следили в эксперименте за той фракцией зерна, которой соответствовали максимальный порядок по кислороду и наибольшее значение T_c .

В последующих измерениях $M(T)$ величины T_c и диамагнитного отклика при 4.2 К увеличивались нелинейно со временем выдержки под давлением t , приближаясь к

насыщению, так, что при $t > 60$ h изменение T_c было уже неразличимым в пределах погрешности. Таким образом, в процессе структурной релаксации под давлением при T_{RT} в течение 92 h величина T_c достигла значения ~ 29 К, близкого к равновесному для $P = 1$ ГПа. Это изменение T_c произошло только за счет кислородного упорядочения, что будет обосновано далее. После сброса внешнего давления до нуля T_c быстро уменьшалась и исчезала в течение 1.3 h. На рис. 1, б показано как изменяется во времени температурная зависимость намагниченности после сброса давления (кривые 7–9) относительно состояния при $P = 1$ ГПа с максимальным в эксперименте временем выдержки (кривая 6).

Результаты измерений T_c в описанном цикле изменения давления $0 \rightarrow 1$ ГПа $\rightarrow 0$ представлены на рис. 2, а, б. Релаксационный характер изменения T_c отражает неравновесные структурные процессы в $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ при наборе и сбросе давления. Изменение T_c от 0 до 29 К при $P = 1$ ГПа хорошо описывается простой экспоненциальной зависимостью

$$T_c(t)/T_c(t = \infty) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t-a}{\tau}\right)^{0.5}\right], \quad (1)$$

где t — время выдержки при T_{RT} , $T_c(t = \infty)$ — равновесное значение T_c под давлением, τ — время релаксации. По подобному закону в экспериментах по старению образцов изменялись во времени величина T_c и степень орторомбичности в сверхпроводящих образцах $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ [1,2], а также электросопротивление и параметры решетки тетрагонального $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.25}$ [16]. Сплошная линия на рис. 2 есть зависимость (1) с параметрами $a = 2.5$ h, $\tau = 7.5$ h, $T_c(t = \infty) = 30$ К, полученными подгонкой по методу наименьших квадратов

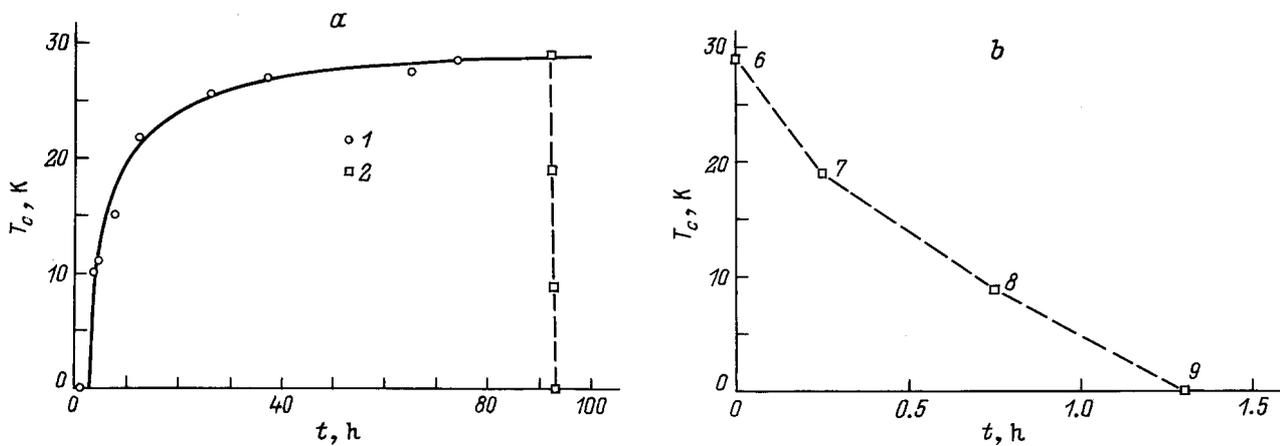


Рис. 2. а) Временная зависимость T_c в процессе структурной перестройки кислородной CuO_x -подсистемы в $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ под давлением 1 ГПа (1) и после сброса давления (2). t — время выдержки (в часах) при комнатной температуре. Сплошная линия рассчитана по формуле (1) с параметрами $a = 2.5$ h, $\tau = 7.5$ h, $T_c(t = \infty) = 30$ K. б) Релаксация T_c после сброса давления до нуля через 0.25 (7), 0.75 (8), 1.3 h (9) (номера 7–9 соответствуют измерениям $M(T)$ на рис. 1).

к экспериментальным значениям T_c . Расчет показывает, что сверхпроводимость в $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ появляется через 2.5 h после приложения давления, что хорошо согласуется с экспериментом. Полученная величина времени релаксации $\tau = 7.5$ h очень близка к той, которая наблюдалась при переходе в сверхпроводящее состояние в закаленных образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ [1–3]. Это обстоятельство прямо указывает на то, что сверхпроводимость в $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ возникает в результате кислородного упорядочения, индуцированного давлением.

Поведение T_c на рис. 2 точно повторилось во втором аналогичном цикле приложения давления при соблюдении достаточной выдержки (более 4 дней) при $P = 1$ и 0 ГПа, т.е. необратимые изменения в образце не наблюдались. В третий раз давление 1 ГПа было приложено к образцу через ~ 3 h после сброса предыдущего давления. В этом случае мы наблюдали такую же величину эффекта, $\Delta T_c \approx 30$ K, но скорость релаксации была больше, и сверхпроводимость появилась через 1.1 h после создания давления. Это объясняется тем, что при $P = 0$ не было достигнуто равновесное состояние и концентрация дырок в плоскостях CuO_2 оставалась избыточной.

Заметим, что в эксперименте можно наблюдать (по данным T_c) релаксационный процесс допирования дырками плоскостей CuO_2 , сопутствующий кислородному упорядочению, лишь в стадии его завершения, поскольку сверхпроводимость появляется через 2.5 h после сжатия образца. Наоборот, при сбросе давления мы наблюдаем начальную стадию обратного процесса переноса электронного заряда в плоскость CuO_2 , связанного с разупорядочением кислорода в плоскости CuO_x . Однако это не может объяснить, почему T_c значительно быстрее убывает после сброса давления, чем возрастает под давлением (рис. 2), так как если полагать, что обратный процесс разупорядочения кислорода при $P = 0$ проходит по такому же закону (1) с $\tau = 7.5$ h, установленному при $P = 1$ ГПа, то после сброса давления T_c должна

уменьшаться медленней (лишь на ≈ 10 K за 1.3 h), чем в действительности (рис. 2, б). Несимметричность зависимости $T_c(t)$, возможно, имеет более глубокую причину, заключающуюся в различии механизмов удлинения цепочечных фрагментов Cu-O (путем присоединения атома кислорода к концам) и укорочения Cu-O -цепочки путем разрыва ее, при котором эффективно уменьшается средняя длина цепочки и соответственно концентрация дырок в плоскости CuO_2 .

При сбросе давления мы можем оценить так называемый "истинный" (intrinsic) эффект давления, $(dT_c/dP)_i$ [6,7], связанный не с изменением кислородного порядка, а с изменениями взаимодействий (между плоскостями CuO_2 , электрон-фононного взаимодействия и др.), непосредственно ответственных за сверхпроводимость, а также с перераспределением заряда в результате уменьшения параметров решетки под давлением. При $P = 1$ ГПа все изменение T_c происходит только за счет кислородного упорядочения (величина индуцированного давлением эффекта кислородного упорядочения, усредненная на интервале 1 ГПа, $(dT_c/dP)_0 \approx 30$ K/GPa), а при сбросе давления 1 ГПа изменение $\Delta T_c \approx -10$ K (между измерениями 6 и 7 на рис. 1, б) происходит как за счет "истинного" эффекта давления $(\Delta T_c)_i$, так и за счет кислородного разупорядочения $(\Delta T_c)_0$ за время 0.25 h между измерениями 6 и 7. Разделив эти два эффекта различной природы, учитывая скорость убывания T_c при кислородном разупорядочении (штриховая линия на рис. 2, б), мы получили $(dT_c/dP)_i \approx 4$ K/GPa. Это близко к величине 3.4 K/GPa, измеренной в насыщенном кислородом образце $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с $T_c = 87$ K [17]. Заметим, что и в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ величина $(dT_c/dP)_i$ незначительно изменяется при уменьшении содержания кислорода x в отличие от резкого возрастания $(dT_c/dP)_0$ при $x \rightarrow 0.4$ [10].

Процесс непрерывного допирования дырками плоскости CuO_2 в результате кислородного упорядочения

можно наблюдать в измерениях дрейфа электросопротивления во времени $R(t)$. Так, при старении быстрозакаленных образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ [18], а также в экспериментах по фотоиндуцированию сверхпроводимости [19] уменьшение сопротивления в нормальном состоянии, $R(t)$, коррелировало с увеличением T_c . Мы измеряли $R(t)$ образца $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ под давлением ≈ 0.95 ГПа (давление при гелиевых температурах) при T_{RT} в течение 70 h и установили, что сопротивление уменьшается по следующему закону:

$$R(t) = R(\infty) + [R(0) - R(\infty)] \exp[-(t/\tau)^{0.5}], \quad (2)$$

где $R(\infty) = 0.137 \Omega$ — равновесное значение под давлением, $R(0) = 0.199 \Omega$ — начальное значение сопротивления, $\tau = 8.7$ h. Заметим, что времена релаксации для T_c и R довольно близки.

В работе [20] использовано соотношение $(\Delta R/R) = -(\Delta n/n)$ для оценки изменения концентрации дырок n по изменению нормального сопротивления сверхпроводящих пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Это соотношение, однако, не выполнялось точно в параллельных измерениях $R(t)$ и коэффициентах Холла $R_H(t)$ в пленке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ [18] из-за уменьшения подвижности дырок в процессе кислородного упорядочения. Сопоставим наши измерения $T_c(t)$ и $R(t)$ под давлением. Для этого оценим увеличение числа дырок n в плоскости CuO_2 при увеличении T_c от 0 до 30 K в процессе релаксации под давлением, используя универсальную параболическую зависимость $T_c(n)$, установленную для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ [21],

$$T_c = T_{c, \max} [1 - 82.6(n - n_{\text{opt}})^2], \quad (3)$$

где $T_{c, \max} = 96$ K [14] для $R = \text{Nd}$ — максимальное значение T_c при $P = 0$, полученное при оптимальной концентрации $n_{\text{opt}} = 0.16$. Учтем здесь также, что при 1 ГПа величина $T_{c, \max}$ возрастает до ≈ 100 K [17]. По формулам (1) и (3) рассчитаем временную зависимость $n(t)$ при $P = 1$ ГПа, начиная с $t = 2.5$ h, когда T_c становится отличной от нуля: n увеличивается от $n_c \approx 0.05$ ($T_c = 0$) до асимптотического значения 0.0688 (при $T_c \rightarrow 30$ K). Относительное изменение концентрации дырок в $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ ($-\Delta n/n$), рассчитанное по (1) и (3) на каждом промежутке времени $\Delta t = 1$ h, вместе с таким же образом рассчитанной по (2) величиной $\Delta R/R$ представлены на рис. 3. Видно, что соотношение $(\Delta R/R) = -(\Delta n/n)$ лучше выполняется до $t \approx 20$ h, а при больших t изменение в сопротивлении превышает изменение концентрации дырок, так же как в [18], возможно, в связи с уменьшением подвижности дырок при увеличении концентрации n . Таким образом, мы можем полагать, что величины T_c и сопротивления в нормальном состоянии, R , образца $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ качественно коррелируют в течение релаксационного процесса кислородного упорядочения, индуцированного давлением. Такая корреляция подтверждает обсуждаемую здесь природу возникновения сверхпроводимости в $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ под давлением.

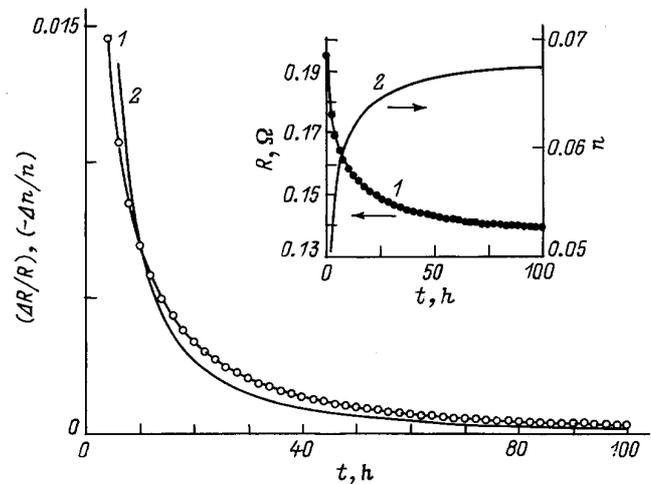


Рис. 3. Относительные изменения сопротивления ($\Delta R/R$) (1) и концентрации дырок ($-\Delta n/n$) (2), рассчитанные по формулам (1)–(3) на каждом промежутке времени $\Delta t = 1$ h для $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ в течение релаксационного процесса при $P = 1$ ГПа. На вставке показаны изменения сопротивления R (1) и концентрации дырок n (2) в $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ при кислородном упорядочении под давлением 1 ГПа.

Большой эффект давления, наблюдаемый в $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ при переходе из антиферромагнитной в сверхпроводящую фазу, позволяет ожидать здесь нелинейную зависимость $T_c(P)$. Действительно, величина T_c определяется степенью кислородного порядка, но кислородный порядок не может увеличиваться пропорционально давлению. Недавно в [22] было теоретически обосновано, что dT_c/dP в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ не может быть постоянной величиной даже при малых давлениях. Это связано с тем, что в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ всегда (в разной мере) имеет место индуцированное давлением перераспределение заряда Δn , поэтому с учетом характерной параболической зависимости $T_c(n)$ величина dT_c/dP всегда уменьшается с давлением и максимальна при $P \rightarrow 0$ (этот факт, однако, не получил еще широкого обсуждения в литературе). В нашем случае фактически все изменение T_c обусловлено перераспределением заряда Δn в результате кислородного упорядочения, поэтому, даже если $\Delta n \sim P$, $T_c(P)$ будет повторять зависимость $T_c(n)$. Для выяснения этого вопроса мы выполнили измерения $T_c(t)$ при давлении 0.55 ГПа. Наблюдалось аналогичное поведение: сверхпроводимость появилась не сразу после воздействия давления, а через длительное время выдержки при T_{RT} и так же быстро исчезала после сброса давления. Величина эффекта при 0.55 ГПа составила $(\Delta T_c)_0 \approx 24$ K, что явно не пропорционально давлению в сравнении с экспериментом при 1 ГПа. Таким образом, при $P = 1$ ГПа $(dT_c/dP)_0 \approx 30$ K/GPa, а при 0.55 ГПа — $(dT_c/dP)_0 \approx 43$ K/GPa. Учитывая, что в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ величина dT_c/dP приблизительно линейно уменьшается с давлением [22], получим по нашим данным, что при $P = 0$ $(dT_c/dP)_{0, \max} \approx 55$ K/GPa, а при $P \approx 2$ ГПа

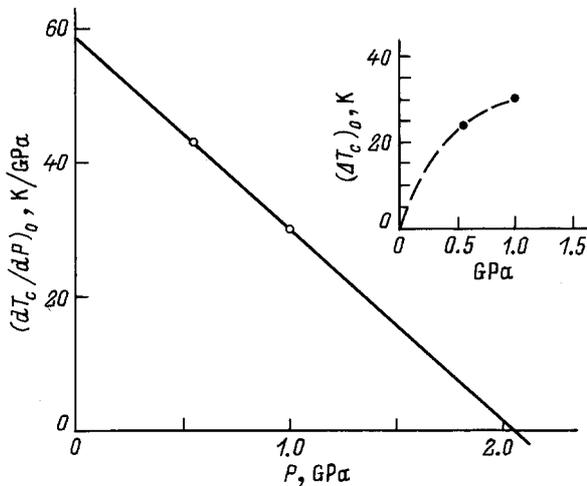


Рис. 4. Эффект кислородного упорядочения под давлением $(dT_c/dP)_0$ в $NdBa_2Cu_3O_{6.67}$ при 0.55 и 1 GPa. Прямая линия проведена согласно результатам работы [22]. На вставке показано полное изменение T_c в результате кислородного упорядочения при 0.55 и 1 GPa.

пройдет через нуль (рис. 4). Полученные нами величины $(dT_c/dP)_0$ носят лишь оценочный характер, так как они определены усреднением на интервалах 1 и 0.55 GPa, т.е. как $\Delta T_c/\Delta P$. Отметим также, что здесь все значения dT_c/dP приведены к давлению при гелиевых температурах, при которых измерялись и величина T_c , и сама величина давления, но на самом деле процесс кислородного упорядочения проходит при T_{RT} , когда давление на образец на $\sim 25\%$ выше. Если привести значения dT_c/dP к давлению при T_{RT} , как это выполнено в [10], то они будут соответственно на 25% ниже.

Нужно ожидать еще большую величину $(dT_c/dP)_0$ в $NdBa_2Cu_3O_{6+x}$ при дальнейшем приближении к границе металл-диэлектрик, поскольку в нашем случае при $x = 0.67$ значительная часть заряда Δn перераспределяется под давлением в отсутствие сверхпроводимости, т.е. пока не достигнута критическая концентрация n_c (в первые 2.5 h при 1 GPa). По данным $R(t)$ эффект давления за первые 2.5 h составляет $\sim 40\%$ от полного эффекта $\Delta R = 0.063 \Omega$. Поэтому в образце с начальной концентрацией дырок $n \approx n_c$ (т.е. на границе металл-диэлектрик) следует ожидать наибольшую величину индуцированного давлением эффекта кислородного упорядочения $(dT_c/dP)_0$.

Происхождение большого эффекта давления $(dT_c/dP)_0$ в $NdBa_2Cu_3O_{6.67}$ при переходе металл-диэлектрик, видимо, обусловлено сильным влиянием иона Nd с большим радиусом на кислородный порядок в системе [12]. Увеличение параметров решетки при замене $Nd \rightarrow Y$ приводит к изменению взаимодействий между ионами кислорода в плоскости CuO_x [12,13] так, что орторомбическая фаза появляется при большем уровне допирования $x \approx 0.7$ (орто-II-структура не реализуется вообще) и зависимость $T_c(x)$ при $x > 0.7$ становится более резкой, чем в $RBa_2Cu_3O_{6+x}$ с

малым R-ионом. Поэтому система $NdBa_2Cu_3O_{6.67}$ с более разупорядоченной кислородной сверхструктурой вблизи перехода металл-диэлектрик оказывается очень чувствительной к изменению кислородного порядка, индуцированного давлением. Еще больший эффект давления $(dT_c/dP)_0$ можно ожидать в $LaBa_2Cu_3O_{6+x}$, в котором наиболее выражено влияние R-иона на кислородный порядок и характер перехода из антиферромагнитной в сверхпроводящую фазу [12].

Таким образом, возникновение сверхпроводимости под давлением и эволюция сверхпроводящего состояния в $NdBa_2Cu_3O_{6.67}$ во времени обусловлены перераспределением заряда в результате кислородного перепорядочения, вызванного внешним давлением, на что указывают хорошая аналогия с поведением закаленных неравновесных образцов $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ при $x \approx 0.4$, а также корреляция изменения T_c и электросопротивления в нормальном состоянии, R , в процессе релаксации к равновесному состоянию. Вблизи перехода металл-диэлектрик обнаружены большой эффект кислородного упорядочения под давлением (рекордный по последним литературным данным) и нелинейная зависимость $T_c(P)$.

В заключение отметим, что возможность плавного регулирования концентрации дырок в плоскости CuO_2 при помощи методики высокого давления открывает перспективу исследования собственно перехода металл-диэлектрик с обеих сторон и связанного с ним перехода между антиферромагнитной и сверхпроводящей фазами в $RBa_2Cu_3O_{6+x}$.

Авторы благодарят Н.А. Дорошенко за приготовление образцов. М. Баран и Г. Шимчак благодарны Государственному комитету по науке (KBN) Польши за частичную поддержку данной работы.

Список литературы

- [1] J.D. Jorgensen, Shiyou Pei, P. Lightfoot, Hao Shi, A.P. Paulikas, B.W. Veal. *Physica C* **167**, 571 (1990).
- [2] B.W. Veal, A.P. Paulikas, Hoydoo You, Hao Shi, Y. Fang, J.W. Downey. *Phys. Rev.* **B42**, 6305 (1990).
- [3] H. Claus, S. Yang, A.P. Paulikas, J.W. Downey, B.W. Veal. *Physica C* **171**, 205 (1990).
- [4] B.W. Veal, A.P. Paulikas. *Physica C* **184**, 321 (1991).
- [5] C. Ceder, R. McCormack, D. de Fontaine. *Phys. Rev.* **B44**, 2377 (1991).
- [6] J. Metzger, T. Weber, W.H. Fietz, K. Grube, H.A. Ludwig, T. Wolf, H. Wuhl. *Physica C* **214**, 371 (1993).
- [7] W.H. Fietz, R. Quenzel, K. Grube, J. Metzger, T. Weber, H.A. Ludwig. *Physica C* **235-240**, 1785 (1994).
- [8] В.П. Дьяконов, И.М. Фита, Г.Г. Левченко, В.И. Маркович. *ФТТ* **38**, 3, 827 (1996).
- [9] М. Баран, Л. Гладчук, В.П. Дьяконов, В.И. Маркович, И.М. Фита, Г. Шимчак. *ФТТ* **38**, 7, 1998 (1996).
- [10] W.H. Fietz, R. Quenzel, H.A. Ludwig, K. Grube, S.I. Schlachter, F.W. Hornung, T. Wolf, A. Erb, M. Kläser, G. Müller-Vogt. *Accepted by Physica C* (1996).
- [11] T. Krekels, H. Zou, G. van Tendeloo, D. Wagener, P. Buchgeister, S.M. Hosseini, P. Herzog. *Physica C* **196**, 363 (1992).

- [12] H. Lütgemeier, S. Schmenn, P. Meuffels, O. Storz, R. Schölnhorn, Ch. Niedermayer, I. Heinmaa, Yu. Baikov. *Physica C* **267**, 191 (1996).
- [13] H. Shaked, B.W. Veal, J. Faber, Jr., R.L. Hitterman, U. Balachandran, G. Tomlins, H. Shi, L. Moras, A.P. Paulikas. *Phys. Rev.* **B41**, 4173 (1990).
- [14] G.V.M. Williams, J.L. Tallon. *Physica C* **258**, 41 (1996).
- [15] A.N. Lavrov, L.P. Kozeeva. *Physica C* **253**, 313 (1995).
- [16] H. Shaked, J.D. Jorgensen, B.A. Hunter, R.L. Hitterman, A.P. Paulikas, B.W. Veal. *Phys. Rev.* **B51**, 547 (1995).
- [17] C.C. Kim, E.F. Skelton, M.S. Osofsky, D.H. Liebenberg. *Phys. Rev.* **B48**, 6431 (1993).
- [18] S. Libbrecht, E. Osquiguil, B. Wuyts, M. Maenhoudt, Z.X. Gao, Y. Bruynseraede. *Physica C* **206**, 51 (1993).
- [19] V.V. Eremenko, I.S. Kachur, V.G. Piryatinskaya, A.M. Ratner, V.V. Shapiro. *Physica C* **262**, 54 (1996).
- [20] X.X. Xi, C. Doughty, A. Walkenhorst, C. Kwon, Q. Li, T. Venkatesan. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1240 (1992).
- [21] J.L. Tallon, C. Berbhard, H. Shaked, R.L. Hitterman, J.D. Jorgensen. *Phys. Rev.* **B51**, 12911 (1995); M.R. Presland, J.L. Tallon, R.G. Buckley, R.S. Liu, N.D. Flower. *Physica C* **176**, 95 (1991).
- [22] R.P. Gupta, M. Gupta. *Phys. Rev.* **B51**, 11760 (1995).