

Влияние гидростатического давления на сверхпроводимость фторированного $\text{Hg}_{0.8}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{O}_{8+\delta}$

Е. С. Ицкевич, И. В. Морозов

Институт физики высоких давлений РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 19 июня 2003 г.

Проведены измерения влияния гидростатического давления на температуру перехода в сверхпроводящее состояние фторированного ртутного ВТСП купрата фазы Hg -1223, имеющего $T_{c(\text{опт})} = 138$ К. Обнаружена высокая производная по давлению, равная 11.0 К/ГПа и $T_c = 153.5$ К при $P = 1.5$ ГПа. Полученные результаты обсуждаются в свете работ по синтезу таких образцов.

PACS: 74.62.Fj

Члены гомологического ряда слоистых ртутных ВТСП купратов обладают самыми высокими T_c за счет нестехиометрического кислорода в слоях Hg-O , обеспечивающего необходимую концентрацию носителей заряда в слоях Cu-O . Длина связи Cu-O в слое (параметр a) очень чувствительна к количеству нестехиометрического кислорода. Ртутные ВТСП имеют слой с минимальными искажениями (угол связи Cu-O близок к 180°).

Величина T_c (здесь и далее имеется в виду максимальное значение T_c данного члена ряда, для которого величина δ оптимальна) связана с числом слоев n . При $n = 3$ имеет место самая высокая $T_c = 135$ К.

Интерес к фторированным купратам возник в связи с работой [1], где было обнаружено увеличение T_c на 3–4 К по сравнению с оксидированными купратами и подробно изучены параметры решеток. Фтор отличается от кислорода пониженной валентностью, что требует большего количества внедряемого фтора для достижения той же концентрации носителей. Кроме того, имеет место незначительная разница радиусов. Эти факторы при фторировании фазы Hg -1201 меняют длину апикальной связи Cu-O , но не меняют T_c и длину Cu-O связи в слое [2]. В фазе 1223, где большая концентрация анионов, фторирование уменьшает длину этой связи без изменения угла и увеличивает T_c примерно на 4 К [1], что доказывает связь роста T_c с уменьшением длины Cu-O связи в слое.

В [1] изучена также зависимость $T_c(a)$ для образцов фазы Hg -1223, фторированного и оксидированного. Разница видна очень отчетливо: для оксидированного Hg -1223 имеет место четкий максимум с $T_{c(\text{опт.})} = 134$ – 135 К, для фторированного образца максимум выражен нечетко и соответствующий параметр a меньше. Сжатие укорачивает связь Cu-O :

$\Delta a = 0.0023$ Å соответствует росту T_c с $\Delta T = 4$ К. Отмечается, что возникающие напряжения в CuO_2 -слое связаны с химической модификацией кристаллической структуры, то есть с фторированием.

Давление, как дополнительный способ изменения параметра a , расширяет возможности исследования ртутных купратов. В частности, для фазы Hg -1223 при квазигидростатическом сжатии до 30 ГПа была получена $T_c = 160$ К [3]. Под гидростатическим давлением были исследованы члены гомологического ряда с n от 1 до 5. Оптимальная (по a) T_c изменялась с производной dT_c/dP от 2 до 4 К/ГПа, для фазы 1223 $dT_c/dP = 4.0$ К/ГПа. В [4] дан обзор этих работ. Влияние давления на T_c слабее по сравнению с легированием ввиду сопутствующего сжатию уменьшения угла связи Cu-O .

Параметры фторированных образцов Hg -1223 должны быть чувствительны к давлению как это имеет место и в оксидированных образцах.

Мы измерили влияние высокого гидростатического давления до 1.5 ГПа на критическую температуру T_c фторированного ртутного купрата $\text{Hg}_{0.8}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{O}_{8+\delta}$ и получили неожиданно сильный рост T_c (с $T_c = 138$ К при $P = 0$ до $T_c = 153.5$ К при $P = 1.5$ ГПа).

1. Эксперимент. Образцы керамики были синтезированы в лаборатории Е. В. Антипова (Химфак МГУ). Параметры решетки у лучшего фторированного образца $a = 3.8501$ Å, $c = 15.773$ Å (см. [1]). Эти параметры меньше, чем у исходной оксидированной структуры Hg -1223, у которой $T_c = 134$ К, $a = 3.8524$ Å, $c = 15.819$ Å с той же кристаллической структурой. Подробное описание синтеза и определение параметров кристаллической структуры и температуры сверхпроводящего перехода образцов даны в [1].

Измерение магнитной восприимчивости под гидростатическим давлением проводилось с помощью пары катушек, намотанных на один фторопластовый каркас, расположенный на обтюраторе низкотемпературной камеры высокого гидростатического давления (КВД). В приемной катушке помещался образец. На каркас с катушками наматывалась модуляционная обмотка (частота модуляции 2000 Гц) и поверх нее помещался манганиновый манометр, использовавшийся также в качестве нагревателя.

Средой для передачи давления служила смесь 40% пентана и 60% обезвоженного трансформаторного масла. Величина давления определялась по сопротивлению манганинового манометра.

Измерения T_c велись двумя способами. В первом для подъема температуры КВД использовался манганиновый нагреватель, позволявший менять скорость нагрева. Для достижения температуры до 100 К КВД погружается в жидкий азот. Мы поднимали КВД над уровнем жидкого азота, а затем включался нагрев. Температура измерялась термопарой (Cu+0.1%Fe)-Cu, спай которой приклеивался к образцу внутри приемной катушки. Мы измерили зависимость $T_c(P)$ до 1.4 ГПа и получили очень высокое значение барического коэффициента (БК). Однако соответствующие величины T_c при $P = 0$ были занижены. Мы связали это с возможным градиентом температуры в рабочей полости КВД, заполненной диэлектрической средой для передачи давления.

Чтобы избежать ошибок, мы провели измерения еще одним способом, при котором манганин не использовался как нагреватель. Охлаждение КВД до азотных температур и отогрев до комнатных осуществлялся с одинаковой скоростью через стенки внутреннего мягкого гелиевого дьюара, помещенного во внешний жесткий азотный дьюар. Температура образца измерялась с помощью термопары медь-константан, рабочий спай которой для улучшения теплового контакта припаивался мягким припоем к КВД. КВД в данной области температур является хорошим термостатом, так как изготовлена из бериллиевой бронзы, основная компонента которой – медь. Мы получили правильное значение $T_c(0) = 138$ К при $P = 0$ и, практически, одинаковое с предыдущим экспериментом значение БК.

На рис.1 изображены полученные экспериментальные данные. Величины $T_{c(опт.)}$, полученные первым способом (внутренний нагрев), исправлены – сдвинуты к более высоким температурам на разницу значений T_c при $P = 0$, полученных в обоих способах измерений.

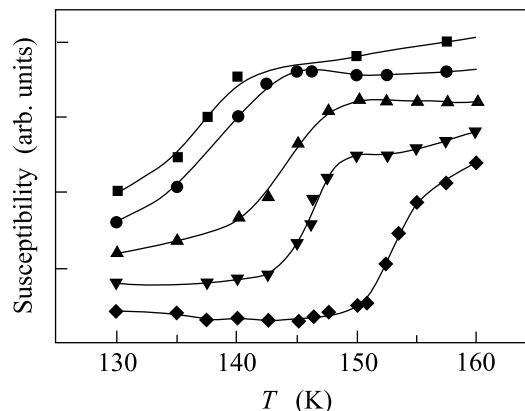


Рис.1. Магнитная восприимчивость под высоким гидростатическим давлением фторированного образца Hg-1223; значения T_c для расчета dT_c/dP определялись по максимальной скорости изменения сигнала $\chi(P)$: ■ – 0.15, ● – 0.42, ▲ – 0.85, ▼ – 0.91, ◆ – 1.5 ГПа

При $P = 1.5$ ГПа $T_c = 153.5 + 1.2$ К. Ширина переходов в сверхпроводящее состояние была значительной, тем не менее, величина ΔT может быть определена по сдвигу параллельных участков кривых. Величина БК (dT_c/dP) составляет при фторировании 11.0 ± 0.5 град/ГПа, то есть почти в три раза выше, чем при оксидировании [4]. На рис.2 показана зависимость $T_c(P)$.

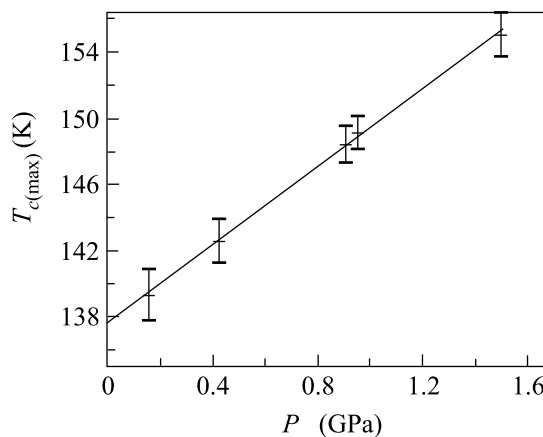


Рис.2. Зависимость температуры перехода в СП состояние Hg-1223+F от давления $T_{c(max)}$

2. Обсуждение результатов. Согласно [1], при фторировании сжатие в CuO_2 слое без изгиба слоя дает заметный рост T_c за счет химического сжатия, хотя собственно сжимаемость мала ($\Delta a = 0.0023$ Å). Рост T_c с уменьшением a оказывается линейным в ряду Hg-1201 – Hg-1223 + F, $dT_c/dP = -1.35 \cdot 10^3$ К/Å. Угол изгиба слоя мал и практически не меняется ($177-178^\circ$). Внешнее давление меняет угол изгиба го-

раздо сильнее (175° при $P = 2$ ГПа [1]). В [1] отмечено также, что изменение анионного состава сжимает плоскость Hg–O (как и внешнее давление). Нам представляется, что это может давать дополнительный рост T_c . Существенно, что при фторировании не происходит заметного изменения структурного окружения слоя CuO_2 [1].

Используя данные работ [1, 4] и наши экспериментальные данные с учетом данных о связи между \mathbf{a} и P из [5], мы получили для $dT_c/d\mathbf{a}$ фторированной фазы 1223 величину $-0.92 \cdot 10^3$ К/А, что свидетельствует о несколько большей эффективности химического сжатия во фторированном Hg-1223.

Нам кажется, что влияние давления на изгиб слоев CuO_2 , на апиальное расстояние Cu–O и Hg–O слой в рассматриваемой сложной системе может свидетельствовать о существовании нескольких механизмов воздействия. Сильный рост $T_{c\text{max}}(\mathbf{a})$ при фторировании и уменьшение $T_c(\mathbf{a})$ при пере- и недоокислении во всех членах гомологического ряда ртутных купратов могут быть связаны с различными механизмами так же, как и резкое увеличение производной dT_c/dP при фторировании.

Заключение авторов [1] о решающей роли химической модификации структуры при фторировании фазы Hg-1223, ведущей к росту $T_{c(\text{оптим})}$ представляется достаточно убедительным. Но еще остаются вопросы, связанные с заметным различием (почти в 5 раз) относительных изменений параметров решетки

(анизотропии) для фторированных и окисированных образцов. Количественное объяснение увеличения T_c с 134–135 до 138 К в фазе Hg-1223 также пока отсутствует.

Основной вывод из полученных экспериментальных данных состоит в том, что аномально высокая величина dT_c/dP в максимуме T_c для фазы Hg-1223 при фторировании и увеличение T_c отражают сильное воздействие фтора при внедрении его в структуру фазы $\text{Hg}_{0.8}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{O}_{8+\delta}$.

Авторы благодарят Е. В. Антипова и Н. М. Плакиду за обсуждение работы, Е. В. Антипова за предоставление образцов для исследования и Л. М. Каширскую за помощь в эксперименте.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект # 03-02-16237) и грантом INTAS (проект # 99-1136).

1. E. V. Antipov, A. M. Abakumov, K. A. Lokshin et al., *Physica C: Superconductivity* **141-148**, Part1, 579 (2000); K. A. Lokshin, D. A. Pavlov, and S. N. Putilin; *Phys. Rev.* **B63**, 064511 (2001).
2. A. M. Abakumov, V. I. Aksenov, V. A. Aleyshin et al., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 385 (1998).
3. V. V. Struzhkin, Yu. A. Timofeev, R. T. Downs et al., *Joint XV AIRAPT and XXXIII EHPRG Int. Conf.* Warsaw, Poland, September, 11–15, 1995.
4. E. S. Itskevich, *Low Temp. Physics* **25**, 509 (1999).
5. A. R. Armstrong et al., *Phys. Rev.* **B52**, 22568 (1991).