

## ПОЯВЛЕНИЕ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ В ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ КЕРАМИКЕ $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ В РЕЗУЛЬТАТЕ КИСЛОРОДНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

В.П.Дьяконов<sup>1,2)</sup>, И.М.Фита<sup>2)</sup>, Н.А.Дорошенко<sup>2)</sup>, М.Баран<sup>\* 2)</sup>,  
Г.Шимчак<sup>\* 2)</sup>

*Донецкий физико-технический институт НАН Украины  
340114 Донецк, Украина*

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

Поступила в редакцию 12 апреля 1996 г.

В тетрагональной керамике  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$  под давлением 1 ГПа наблюдались возникновение сверхпроводимости и релаксация  $T_c$  к равновесному значению  $T_c \approx 30$  К в течение 5 дней. После сброса давления сверхпроводящая фаза исчезала через 1.3 ч. Поведение объясняется перераспределением заряда в результате индуцированного давлением кислородного упорядочения в плоскостях  $\text{CuO}_x$ .

PACS: 61.50.-f, 74.72.Bk

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) определяются не только содержанием кислорода  $x$ , но и сильно зависят от степени кислородного порядка в плоскостях  $\text{CuO}_x$ . Это хорошо демонстрируют эксперименты по старению закаленных неравновесных образцов [1–3], в которых изначально тетрагональный несверхпроводящий образец  $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x \approx 0.4$ ) со временем становился орторомбическим сверхпроводящим и его температура перехода  $T_c$  непрерывно возрастала от 0 до 27 К в течение нескольких дней. Простая химическая модель [4, 5] объясняет это явление. 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  $\text{O}(1)$  позиции, вследствие чего часть атомов  $\text{Cu}(1)$  изменяет свою валентность от +2 до +1. Последнее требует переноса электронного заряда из плоскости  $\text{CuO}_2$  в плоскость  $\text{CuO}_x$ , и, таким образом, при старении в процессе релаксации системы в равновесное состояние плоскости  $\text{CuO}_2$  непрерывно допируются дырками.

Подобный эффект можно индуцировать внешним давлением, создавая неравновесность путем уменьшения объема элементарной ячейки [6–9]. В подвергнутом сжатию образце степень порядка мобильной кислородной системы будет повышаться, стремясь к равновесному значению, соответствующему новому объему. Время релаксации  $\tau$  под давлением и при старении определяется энергией активации  $\text{O}(5) - \text{O}(1)$  перехода,  $E \approx 1$  эВ (при комнатной температуре  $\tau \approx 500$  мин [2, 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

<sup>1)</sup> e-mail: dyakonov@host.dipt.donetsk.ua

<sup>2)</sup> М.Баран, Н.Сzymczak, В.П.Дьяконов, И.М.Фита, Н.А.Дорошенко.

высокие значения  $dT_c/dP$ : 13.7 К/ГПа для  $GdBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu_3O_{6.63}$  [9] и 20 К/ГПа для  $YBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu_3O_{6.56}$ .

Таким образом, используя индуцированный давлением эффект кислородного переупорядочения, можно осуществить сверхпроводящий переход и непрерывно во времени наблюдать эволюцию сверхпроводящего состояния в образце  $RBa_2Cu_3O_{6+x}$  с фиксированным содержанием кислорода. Заметим, что в этом аспекте методика давления имеет то преимущество перед методикой старения, что позволяет регулировать величину эффекта величиной приложенного давления, а также вызвать обратный процесс разупорядочения кислородных цепочек после сброса (или уменьшения) давления.

В настоящей работе реализован переход в сверхпроводящее состояние в тетрагональном образце  $NdBa_2Cu_3O_{6.67}$  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.

Для исследования выбрано соединение с наибольшим в ряду R ионом Nd, активно влияющим на распределение заряда в системе, что проявляется в наиболее резкой зависимости  $T_c(x)$  [10], а также в большой величине барического эффекта,  $dT_c/dP = 3.4$  К/ГПа, для насыщенного образца с  $T_c = 87$  К [11]. Из приготовленной серии образцов  $NdBa_2Cu_3O_{6+x}$  с различным дефицитом по кислороду выбран образец с  $x = 0.67$ , наиболее близкий к переходу металл–диэлектрик. Магнитные измерения под давлением проведены в Институте физики ПАН на вибрационном магнитометре PAR Model 450 в диапазоне температур 4.2–100 К. В этой методике использован миниатюрный контейнер типа пистон-цилиндр из немагнитной бериллиевой бронзы, в котором гидростатические давления до 1 ГПа создавались при комнатной температуре. Величина давления определялась при низких температурах с помощью манометра Sn. В эксперименте измерялись температурные зависимости намагниченности образца,  $M(T)$ , в поле 10 Э при фиксированном давлении. Перед каждым измерением контейнер с образцом охлаждался до 4.2 К в нулевом магнитном поле (ZFC).

Образец  $NdBa_2Cu_3O_{6.67}$  при нормальном давлении не был сверхпроводящим и показывал при низких температурах обычное парамагнитное поведение по закону Кюри–Вейсса, обусловленное вкладом подрешетки  $Nd^{3+}$ . Это поведение качественно не изменилось под давлением  $P = 1$  ГПа в измерениях, выполненных сразу после создания давления, а также после выдержки в течение 1.1 ч при комнатной температуре,  $T_{RT}$ . Признаки сверхпроводимости наблюдались лишь после 3.6 ч выдержки при  $T_{RT}$  под давлением. Появление и развитие сверхпроводимости в  $NdBa_2Cu_3O_{6.67}$  при  $P = 1$  ГПа в зависимости от времени выдержки при  $T_{RT}$  показывает трансформация кривой  $M(T)$  на рис.1. Наблюдаемое сильное уширение сверхпроводящего перехода, вообще характерное для керамики с большим дефицитом кислорода, видимо, связано с напряжениями на границах зерен, которые ведут к градиентам кислородного порядка [3, 4]. Поэтому в эксперименте  $T_c$  определялась как температура появления диамагнетизма,  $T_c^{on}$ . В процессе структурной релаксации под давлением при  $T_{RT}$  в течение 92 ч величина  $T_c$  достигла значения 29 К, близкого к равновесному для  $P = 1$  ГПа. Это изменение  $T_c$  произошло только за счет кислородного упорядочения, как будет обосновано ниже. После сброса давления

$T_c$  быстро уменьшалась до нуля в течение 1.3 ч. На вставке рис.1 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).

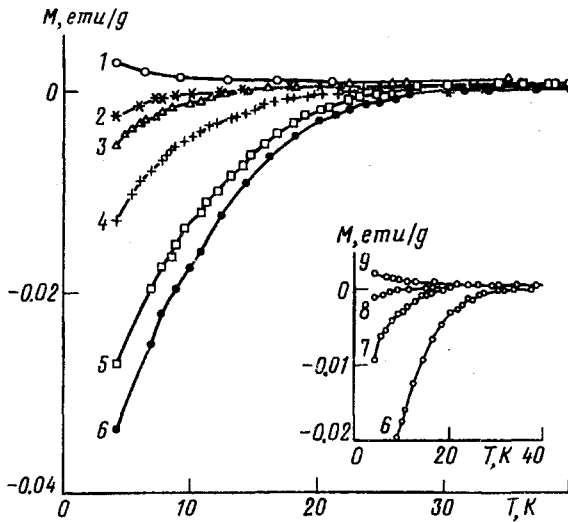


Рис.1. Температурная зависимость намагниченности образца  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ , измеренная при 10 Э (ZFC) под давлением  $P = 1$  ГПа при различных временах выдержки при комнатной температуре в часах (h): 1.1 (1), 3.6 (2), 4.6 (3), 7.6 (4), 12.1 (5), 92 (6). На вставке показана эволюция кривой  $M(T)$  после сброса давления: через 0.25 ч (7), 0.75 ч (8), 1.3 ч (9)

Результаты измерений  $T_c$  в описанном цикле изменения давления 0 - 1 ГПа - 0 представлены на рис.2. Релаксационный характер изменения  $T_c$  отражает неравновесные процессы в  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$  при наборе и сбросе давления. Отметим, что поведение  $T_c$  на рис.2 хорошо воспроизводилось в повторных циклах давления при соблюдении достаточной выдержки (более 4 дней) при  $P = 1$  ГПа и  $P = 0$ , то есть необратимые изменения в образце не наблюдались. Изменение  $T_c$  от 0 до 29 К при  $P = 1$  ГПа хорошо описывается простой экспоненциальной зависимостью

$$T_c(t)/T_c(t = \infty) = 1 - \exp(-\sqrt{(t - a)/\tau}), \quad (1)$$

где  $t$  - время выдержки в часах под давлением при  $T_{RT}$ . По подобному закону в экспериментах по старению образцов изменялись во времени величина  $T_c$  и степень орторомбичности в сверхпроводящих образцах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  [1, 2, 5], а также электросопротивление и параметры решетки тетрагонального  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.25}$  [12]. Сплошная линия на рис.2 есть зависимость (1) с параметрами  $a = 2.5$  ч,  $\tau = 7.5$  ч,  $T_c(t = \infty) = 30$  К, полученными подгонкой по методу наименьших квадратов к экспериментальным значениям  $T_c$ . Расчет показывает, что сверхпроводимость в  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$  появляется через 2.5 ч после приложения давления, что хорошо согласуется с экспериментом. Полученная величина времени релаксации  $\tau = 450$  мин очень близка к той, которая наблюдалась при переходе в сверхпроводящее состояние в закаленных тетрагональных 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.

Заметим, что в эксперименте мы наблюдаем релаксационный процесс допирования дырками плоскостей  $\text{CuO}_2$ , сопутствующий кислородному упоря-

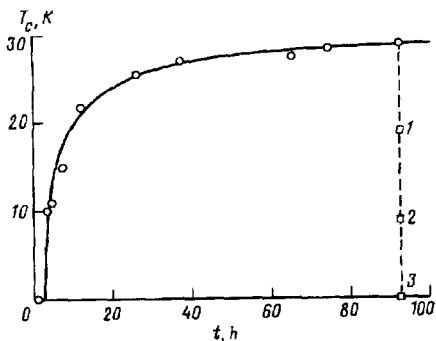


Рис.2. Временная зависимость  $T_c$  в процессе структурной перестройки кислородной  $\text{CuO}_x$  подсистемы в  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$  под давлением (о) и после сброса давления (□): через 0.25 ч (1), 0.75 ч (2), 1.3 ч (3);  $t$  – время выдержки в часах (h) при комнатной температуре. Сплошная линия рассчитана по (1) с параметрами  $a = 2.5$  ч,  $\tau = 7.5$  ч,  $T_c(t = \infty) = 30$  К

дочению, лишь в стадии его завершения, поскольку сверхпроводимость появляется только через 2.5 ч после сжатия образца. При этом расчетная величина индуцированного давлением эффекта кислородного упорядочения  $(dT_c/dP)_o = 30$  К/ГПа (величина усреднена на интервале 1 ГПа). Наоборот, при сбросе давления мы наблюдаем начальную стадию обратного процесса переноса электронного заряда в плоскость  $\text{CuO}_2$ , связанного с разупорядочением кислорода в  $\text{CuO}_x$  плоскости. Поэтому  $T_c$  значительно быстрее убывает после сброса давления, чем возрастает под давлением (рис.2). При сбросе давления мы можем оценить так называемый "истинный" эффект давления,  $(dT_c/dP)_i$ , не связанный с изменением кислородного порядка [6]. Разделим эти два эффекта давления различной природы, учитывая скорость убывания  $T_c$  после сброса давления (штриховая линия на рис.2), мы получили  $(dT_c/dP)_i \approx 3$  К/ГПа, что близко к величине, измеренной в насыщенном кислородом образце [11].

Таким образом, возникновение сверхпроводимости под давлением и эволюция сверхпроводящего состояния в  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$  обусловлены перераспределением заряда в результате кислородного переупорядочения, вызванного внешним давлением, на что указывает аналогия с поведением закаленных неравновесных образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  при  $x \approx 0.4$ .

В заключение отметим, что возможность плавного регулирования концентрации дырок в плоскости  $\text{CuO}_2$  при помощи методики высокого давления дает нам перспективу исследования собственно перехода металл–диэлектрик с обеих сторон и связанного с ним перехода между АФМ и сверхпроводящей фазами в ВТСП соединениях типа 123.

Авторы (М.Баран и Г.Шимчак) благодарны Государственному Комитету по науке Польши за частичную поддержку данной работы.

1. B.W.Veal, A.P.Paulikas, Hoydoo You et al., Phys. Rev. B **42**, 6305 (1990).
2. J.D.Jorgensen, P.Shyyou, P.Lightfoot et al., Physica C **167**, 571 (1990).
3. H.Claus, S.Yang, A.P.Paulikas et al., Physica C **171**, 205 (1990).
4. B.W.Veal and A.P.Paulikas, Physica C **184**, 321 (1991).
5. C.Ceder, R.McCormack, and D.de Fontaine, Phys. Rev. B **44**, 2377 (1991).
6. R.Sieburger and J.S.Schilling, Physica C **173**, 403 (1991).
7. J.Metzler, T.Weber, W.H.Fietz et al., Physica C **214**, 371 (1993).
8. W.H.Fietz, R.Quenzel, K.Grube et al., Physica C **235–240**, 1785 (1994).
9. В.П.Дьяконов, И.М.Фита, Г.Г.Левченко, В.И.Маркович, ФТТ **38**, 827 (1996).
10. T.Krekels, H.Zou, G.Van Tendeloo et al., Physica C **196**, 363 (1992).
11. C.C.Kim, E.F.Skelton, M.S.Osofsky, and D.H.Liebenberg, Phys. Rev. B **48**, 6431 (1993).
12. H.Shaked, J.D.Jorgensen, B.A.Hunter et al., Phys. Rev. B **51**, 547 (1995).