

## Влияние гидростатического давления на электросопротивление и критическую температуру монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Д. Д. Балла, А. В. Бондаренко, Р. В. Вовк, М. А. Оболенский, А. А.  
Продан

*Харьковский государственный университет, Украина, 310077, г. Харьков, пл.Свободы, 4*  
E-mail: mikhail.a.obolenski@univer.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 11 марта 1997 г.

Экспериментально исследовано влияние гидростатического давления на электросопротивление и резистивный переход в сверхпроводящее состояние монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с различным содержанием кислорода. Обнаружено, что после приложения (или снятия) давления электросопротивление релаксирует к равновесному значению, которое зависит от величины давления. Время релаксации электросопротивления при комнатной температуре составляет около двух суток. Показано, что изменение критической температуры под воздействием давления в основном определяется величиной давления, а ширина и форма сверхпроводящего перехода зависят от степени релаксации электросопротивления к своему равновесному значению. Сделан вывод, что уменьшение электросопротивления под воздействием всестороннего сжатия вызвано упорядочением лабильного кислорода в  $\text{Cu-O}$ -плоскости. Обсуждаются возможные механизмы изменения критической температуры и электросопротивления.

Експериментально досліджено вплив гідростатичного тиску на електроопір і резистивний перехід в надпровідний стан монокристалів  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  з різним вмістом кисню. Виявлено, що після прикладення (або зняття) тиску електроопір релаксує до рівноважного значення, яке залежить від величини тиску. Час релаксації електроопору при кімнатній температурі складає близько двох діб. Показано, що зміна критичної температури під дією тиску в основному визначається величиною тиску, а ширина і форма надпровідного переходу залежать від ступеня релаксації електроопору до свого рівноважного значення. Зроблено висновок, що зменшення електроопору під дією всестороннього стискування викликано упорядкуванням лабільного кисню в  $\text{Cu-O}$ -площині. Обмірковуються можливі механізми зміни критичної температури і електроопору.

PACS: 74.72.-Bk, 74.62.Fj

При приложении гидростатического давления к высокотемпературному сверхпроводнику  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  его критическая температура  $T_c$  возрастает, а электросопротивление  $R$  уменьшается [1–5]. Абсолютные величины изменения критической температуры  $|dT_c/dP|$  и электросопротивления  $|dR/dP|$  при приложении давления  $P$  существенно зависят от кислородного индекса и увеличиваются с ростом  $\delta$ . Характерной особенностью образцов с пониженным содержанием кислорода является уширение их резистивных переходов под воздействием гидростатического давления [2,3]. Причина такого поведения не установлена.

Отметим, что в цитируемых работах исследования на монокристаллических образцах проводили при дефиците кислорода,  $\delta \leq 0,1$  [4,5]. При значительном дефиците кислорода,  $\delta \sim 0,5$ , исследования проводили на керамических образцах [1–3]. Целью настоящей работы является экспериментальное исследование влияния всестороннего сжатия на электросопротивление в  $ab$ -плоскости и критическую температуру монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с кислородным индексом  $\delta \sim 0,4-0,6$ . Монокристаллы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  выращивали раствор-расплавным методом в золотом тигле [6]. Термообработку в потоке кислорода проводили

при температурах 420–650 °С в течение двух–трех суток. Измерения проводили на трех кристаллах. Величина удельного электросопротивления при комнатной температуре  $\rho_r$  кристалла К1 составляла ~ 200 мкОм·см, критическая температура  $T_c = 92$  К и  $\Delta T_c = 0,3$  К. Для кристаллов К2 и К3 эти характеристики составляли  $\rho_r = 750$  мкОм·см,  $T_c = 50$  К,  $\Delta T_c = 2,4$  К и  $\rho_r = 7$  мкОм·см,  $T_c = 46$  К,  $\Delta T_c = 4$  К. Сравнение с литературными данными о зависимости критической температуры и удельного электросопротивления от содержания кислорода позволяет оценить величину  $\delta$  в кристаллах К1, К2 и К3, равную  $\delta \leq 0,1$ ,  $\delta \leq 0,5$  и  $\delta \leq 0,6$  соответственно.

Гидростатическое давление создавали с помощью мультимпликатора по методике, описанной в [7]. Давление в мультимпликаторе измеряли манганиновым датчиком, расположенным вблизи образца. Электросопротивление измеряли стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе. Транспортный ток  $I$  от 0,1 до ~ 10 мА протекал вдоль  $ab$ -плоскости. Величину  $T_c$  определяли по середине резистивного перехода в сверхпроводящее состояние, т.е. на уровне  $R = R_N/2$ , где  $R_N$  — величина электросопротивления в нормальном состоянии. Ширину сверхпроводящих переходов  $\Delta T_c$  определяли как разность температур, соответствующих значениям электросопротивления  $0,95R_N$  и  $0,05R_N$ .

Изотермические измерения электросопротивления кристаллов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с дефицитом кислорода  $\delta \sim 0,5$  при комнатной температуре показали, что после их охлаждения от температур 620–650 °С электросопротивление релаксирует к равновесному значению в течение нескольких суток [8]. Поэтому все измерения проводили после выдержки образцов при комнатной температуре в течение четырех суток. Контрольные измерения показали, что после такой выдержки электросопротивление не изменяется во времени.

Температурные зависимости электросопротивления  $R$  измеряли в процессе нагрева мультимпликатора вначале при атмосферном давлении. Затем давление постепенно повышали при комнатной температуре, мультимпликатор охлаждали до температуры, меньшей температуры перехода образца в сверхпроводящее состояние, и начинали проводить измерения  $R(T)$ . После достижения максимального давления его понижали до атмосферного и повторно измеряли  $R(T)$ .

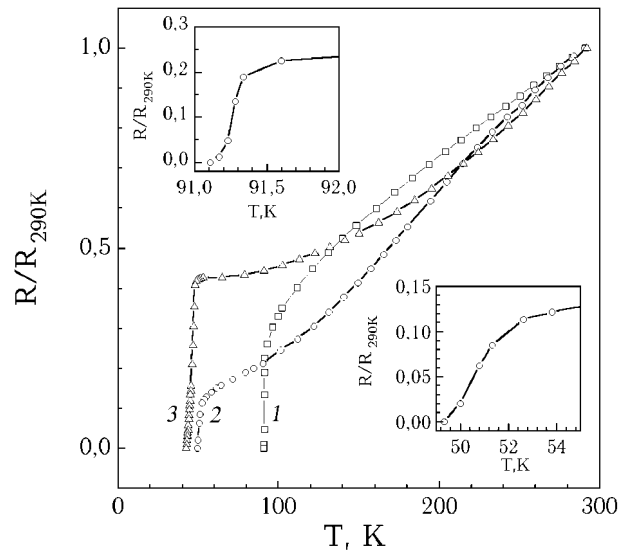


Рис. 1. Температурные зависимости приведенного электросопротивления монокристаллов К1 (1), К2 (2) и К3 (3). На верхней вставке показан резистивный переход в сверхпроводящее состояние кристалла К1, на нижней вставке — кристалла К2.

В отдельных случаях были проведены изотермические измерения электросопротивления как функции времени. Последовательность измерений была следующей. После приложения (снятия) давления мультимпликатор помещали в термостат и после достижения заданной температуры проводили измерения. Временной интервал измерений составлял 100 ч.

Температурные зависимости приведенного электросопротивления образцов К1, К2 и К3 представлены на рис. 1 кривыми 1, 2 и 3 соответственно. Переходы в сверхпроводящее состояние кристаллов К1 и К2 показаны на верхней и нижней вставках рис. 1, а переход в сверхпроводящее состояние кристалла К3 — на рис. 2. Видно, что ширина резистивных переходов увеличивается с понижением содержания кислорода. Эта закономерность согласуется с результатами, представленными в [2].

На рис. 2 показана эволюция переходов в сверхпроводящее состояние кристалла К3 под воздействием гидростатического давления. Результаты измерений, полученные до приложения давления, показаны светлыми кружочками на кривой 1. Зависимость  $R(T)$ , измеренная непосредственно после приложения давления 4,2 кбар, представлена кривой 2. После выдержки образца под давлением при комнатной температуре в течение трех суток были выполнены повторные измерения, результаты

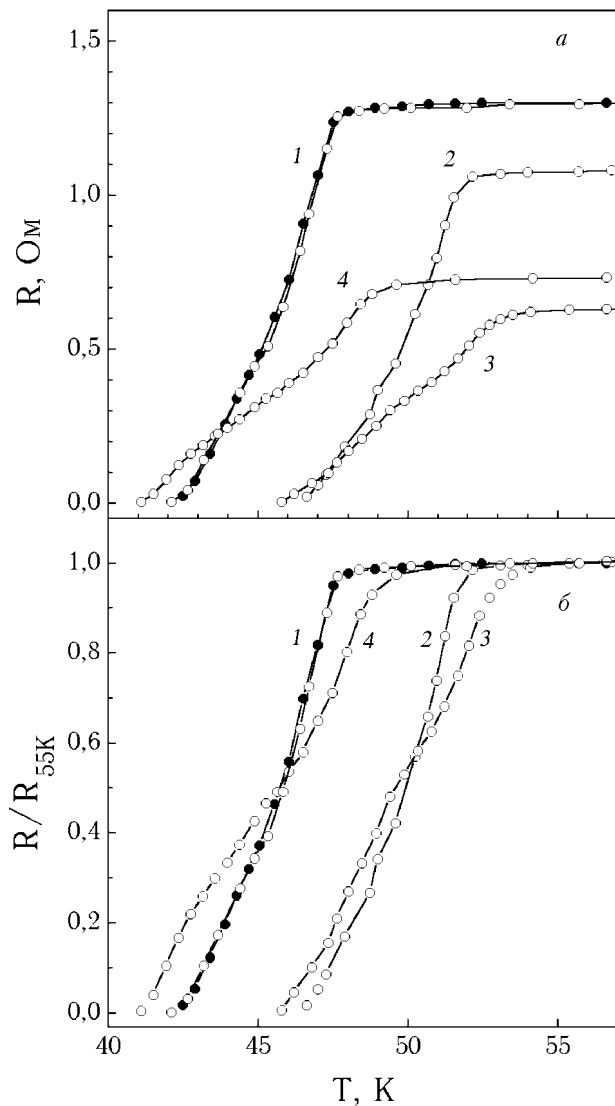


Рис. 2. Эволюция сверхпроводящих переходов кристалла К3 в процессе приложения–снятия давления (см. текст).

представлены кривой 3. Затем давление понизили до атмосферного и были проведены измерения непосредственно после снятия давления (кривая 4). После этого образец выдерживали при комнатной температуре в течение трех суток и повторно измеряли электросопротивление. Результаты измерений, полученные спустя трое суток после снятия давления, показаны на кривой 1 темными кружочками.

Как видно на рис. 2,а, результаты измерений  $R(T)$  зависят не только от величины давления, но и от времени выдержки образца при комнатной температуре при неизменной величине давления. Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что при приложении давления форма и ширина резистивного перехода не изменились, а изменились только абсолютные значения электросопротивления и критической

температуры. Сравнение же кривых 2 и 3 показывает, что после выдержки образца под давлением при комнатной температуре изменяется величина электросопротивления, а также ширина и форма сверхпроводящего перехода. При этом, как видно на рис. 2,б, величина  $T_c$  не изменяется. Такая закономерность наблюдается и при снижении давления до атмосферного, когда изменяются электросопротивление и величина  $T_c$ , а ширина и форма сверхпроводящего перехода остаются неизменными. Дополнительная выдержка образца при комнатной температуре в течение трех суток не влияла на электросопротивление, а также ширину и форму сверхпроводящего перехода. Величина же  $T_c$  после дополнительной выдержки при комнатной температуре не изменяется. Важной особенностью является тот факт, что после понижения давления до атмосферного и выдержки образца при комнатной температуре в течение трех суток зависимость  $R(T)$  совпадает с измеренной до приложения давления. Таким образом, наблюдаемые изменения  $R(T)$  обратимы в процессе приложения–снятия давления. Об этом свидетельствуют также результаты измерений при комнатной температуре релаксации электросопротивления к равновесному значению.

На рис. 3 приведены временные зависимости электросопротивления образца К3, измеренные после приложения и снятия давления. Величина электросопротивления до приложения давления составляла 3,22 Ом. Последовательность измерений была следующей. После монтажа

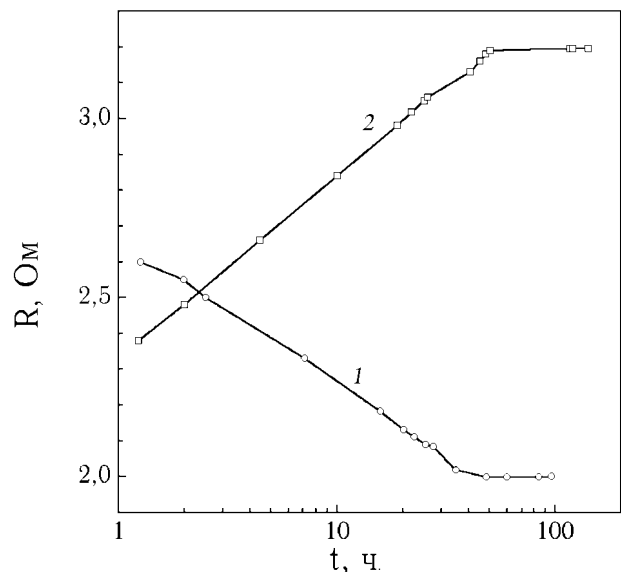


Рис. 3. Изотермическая релаксация электросопротивления кристалла К3 при приложении давления  $P = 4,2$  кбар (1) и снятии давления  $P = 6,3$  кбар (2).

образца в камере высокого давления было создано давление  $P = 4,2$  кбар и спустя примерно один час были проведены измерения  $R(t)$  при 293 К. Результаты измерений представлены кривой 1. Затем давление повысили до 6,3 кбар и образец выдерживали при этом давлении в течение трех суток при комнатной температуре. Контрольные измерения показали, что по истечении этого времени электросопротивление составляло 2 Ом и в дальнейшем не изменялось во времени. Затем давление понизили до атмосферного и была измерена временная зависимость электросопротивления при  $T = 293$  К. Результаты измерений представлены на рисунке кривой 2. Видно, что по истечении 50 ч электросопротивление достигает равновесного значения, которое совпадает с величиной электросопротивления, измеренного до приложения давления.

Как видно на рис. 3, время релаксации электросопротивления к равновесному значению составляет около 50 ч при температуре 293 К. Необходимо отметить, что релаксация электросопротивления после приложения (снятия) давления наблюдалась и при низких температурах. Однако скорость релаксации быстро уменьшалась с понижением температуры, а при температуре жидкого азота никаких изменений электросопротивления не наблюдали в течение семи суток, что свидетельствует о термически активируемом механизме релаксации электросопротивления с понижением температуры.

Отмеченные выше особенности поведения температурных и временных зависимостей электросопротивления под воздействием гидростатического давления наблюдались и при исследовании кристаллов К1 и К2. При этом относительные изменения критической температуры и электросопротивления для кристаллов К2 и К3 были примерно одинаковы, а для кристалла К1 эти изменения были существенно меньшими. В качестве примера на рис. 4 показаны зависимости критической температуры от давления.

Наиболее вероятной причиной уменьшения электросопротивления со временем при воздействии гидростатического давления может служить упорядочение кислорода в плоскостях  $\text{CuO}$ . Основанием для такого предположения является, во-первых, термоактивируемый характер процесса релаксации электросопротивления. Во-вторых, при комнатной температуре время

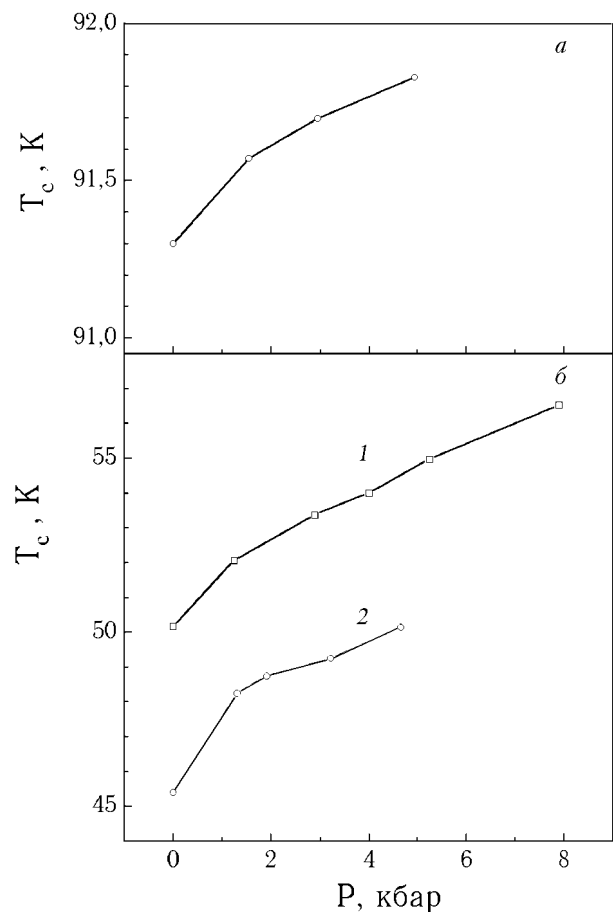


Рис. 4. Зависимости критической температуры от давления: кристалла К1 (а) и кристаллов К2 (1) и К3 (2) (б).

релаксации электросопротивления к равновесному значению примерно равно времени упорядочения кислорода в монокристаллах с дефицитом кислорода  $\delta \sim 0,5$  [8]. И в-третьих, по данным нейтронографических исследований, проведенных при комнатной температуре в процессе отжига образцов, закаленных от высоких температур, упорядочение кислорода в  $\text{Cu-O}$ -плоскости сопровождается уменьшением параметров решетки [9]. Таким образом, большей степени упорядоченности кислорода соответствуют меньшие значения параметров решетки. Представляется логичной и обратная связь, а именно: меньшим значениям параметров решетки должно соответствовать большее упорядочение в системе кислород–вакансии. Модуль всестороннего сжатия кристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$  оценивается равным 230 ГПа [10], и, следовательно, приложение давления в 2 кбар должно приводить к уменьшению объема элементарной ячейки на 0,09%. При воздействии давления 2 кбар и последующей релаксации электросопротивления к равновесному значению уменьшение электросопротивления

кристаллов К2 и К3 составило около 15%. Следовательно, уменьшению объема элементарной ячейки на 0,09% под воздействием гидростатического давления 2 кбар соответствует уменьшение электросопротивления на 15%. В процессе упорядочения кислорода в образцах с дефицитом кислорода  $\delta \sim 0,6$  параметры решетки  $c$  и  $a$  уменьшаются на 0,04%, а параметр  $b$  — на 0,004% [9], т.е. уменьшение объема элементарной ячейки составляет 0,09%. Уменьшение электросопротивления в процессе упорядочения кислорода составляет около 20% [8]. Таким образом, существует удовлетворительное соответствие между уменьшениями объема элементарной ячейки и электросопротивления, обусловленными упорядочением кислорода и приложением гидростатического давления. Учитывая вышеизложенные аргументы, мы считаем, что уменьшение электросопротивления под воздействием гидростатического давления вызвано упорядочением кислорода в  $\text{Cu-O}$ -плоскости.

Магнитные [11,12], резистивные [8], оптические [13,14] и структурные [9] исследования монокристаллов и керамических образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с  $\delta = 0,4 \sim 0,6$ , быстро охлажденных от температур 500–650 °С, показали, что в процессе отжига при комнатной температуре электросопротивление и параметры кристаллической решетки уменьшаются, а критическая температура повышается. Эти изменения связывают с упорядочением кислорода в  $\text{Cu-O}$ -плоскости при комнатной температуре. Возникает вопрос о первопричине роста критической температуры. Авторы работ [13,14] связывают рост критической температуры и уменьшение электросопротивления с увеличением концентрации носителей тока. Рост концентрации носителей тока приписывается изменению кислородного окружения атомов меди в плоскости  $\text{Cu-O}$ , т.е. изменению заселенности кислородных позиций  $\text{O}(1)$  и  $\text{O}(5)$ , которое приводит к перераспределению заряда между плоскостями и цепочками  $\text{Cu-O}$ . С другой стороны, нейтронографические исследования [9] показывают, что в процессе отжига образцов при комнатной температуре заселенность позиций  $\text{O}(1)$  и  $\text{O}(5)$  практически не изменяется. Это ставит под сомнение предположение об увеличении критической температуры и концентрации носителей тока за счет перераспределения заряда между плоскостями и цепочками  $\text{Cu-O}$ .

Второй причиной роста  $T_c$  может быть уменьшение параметров решетки. Как видно на рис. 2, приложение или снятие давления 4,2 кбар без учета термоактивируемой релаксации электросопротивления к равновесному значению приводит к изменению критической температуры и электросопротивления примерно на 10%. После релаксации электросопротивления к равновесному значению, обусловленной приложением или снятием давления 4,2 кбар, его величина дополнительно изменяется на 20%. При этом критическая температура не изменяется, хотя начало и конец сверхпроводящих переходов смещаются примерно на 1 К. Таким образом, изменение критической температуры в основном определяется давлением, а не перераспределением кислорода. Это означает, что величина  $T_c$  прежде всего зависит от величины параметров кристаллической решетки, а не от степени упорядочения кислорода.

Корреляция между величинами изменения критической температуры и электропроводности, вызванных изменением объема элементарной ячейки при приложении или снятии давления, может свидетельствовать об одинаковой природе изменения этих характеристик. Изменение электропроводности под воздействием давления может быть вызвано изменением постоянной электрон-фононного взаимодействия и концентрации носителей тока. В последнем случае изменение  $T_c$  и электросопротивления предполагает изменение плотности состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ : рост давления приводит к увеличению  $N(E_F)$ , а понижение давления — к уменьшению  $N(E_F)$ .

Как уже отмечалось, после релаксации электросопротивления к равновесному значению наблюдается изменение ширины и формы переходов в сверхпроводящее состояние. Например, как видно на рис. 2, после релаксации электросопротивления, обусловленной увеличением давления, более ярко проявляется ступенчатая форма сверхпроводящего перехода. Ступенчатая форма резистивных переходов в сверхпроводящее состояние кристаллов с дефицитом кислорода  $\delta \sim 0,5$  интерпретируется наличием в этих кристаллах по крайней мере двух фаз, которые характеризуются различным содержанием кислорода и типом его упорядочения, имеющих различную критическую температуру [8]. Поэтому наиболее вероятной причиной изменения ширины и формы сверхпроводящих переходов может быть перераспределение кислорода между этими двумя

фазами. Например, при росте давления часть кислорода из фазы, имеющей меньшую критическую температуру, мигрирует в фазу с большей  $T_c$ , а при уменьшении давления происходит обратное перераспределение. Оценка длины диффузии  $L_0 = (Dt)^{1/2}$  кислорода при комнатной температуре в течение суток дает величину 30–300 Å [9], которая сопоставима с расстоянием 50–400 Å [14,15], на котором реализуется упорядочение кислорода в монокристаллах с  $\delta \sim 0,5$  при комнатной температуре.

Отметим также, что отсутствие ступенек на резистивных переходах кристаллов К1 и К2 не исключает возможности существования двух или нескольких фаз, имеющих различную критическую температуру. Например, при наличии перколяционных путей протекания тока по фазе, имеющей наивысшую критическую температуру, на резистивном переходе будет наблюдаться переход в сверхпроводящее состояние именно этой фазы. Поэтому имеющиеся экспериментальные данные не позволяют однозначно ответить на вопрос об однофазности кристаллов К1 и К2.

Как уже отмечалось, величины производных  $dT_c/dP$  и  $dR/dP$  для монокристалла К1 существенно меньше значений, полученных для кристаллов К2 и К3. Например, как видно на рис. 4, для кристалла К1  $dT_c/dP \sim 0,15$  К/кбар, а для кристаллов К2 и К3  $dT_c/dP \sim 0,85$  К/кбар. Относительно слабое влияние давления на величину критической температуры и электропроводности кристаллов с  $\delta \leq 0,1$  может быть объяснено в рамках модели, основанной на наличии сингулярности ван Хофа в электронном спектре, которая характерна для двумерных решеток с сильной связью. Для кристаллов с  $T_c \sim 90$  К уровень Ферми лежит в долине между двумя пиками плотности состояний и плотность состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  существенно зависит от разности  $(a - b)/a$  [16,17]. Увеличение отношения  $(a - b)/a$  приводит к увеличению расстояния между пиками плотности состояний и соответственно к уменьшению  $N(E_F)$  и  $T_c$ . Уменьшение же отношения  $(a - b)/a$  приводит к сближению пиков плотности состояний, что приводит к росту  $N(E_F)$  и  $T_c$ . Такая закономерность изменения  $T_c$  наблюдалась при исследовании влияния одноосного сжатия вдоль осей **a** и **b** на критическую температуру монокристаллов с  $T_c \sim 90$  К [18]: при приложении нагрузки вдоль оси **a** критическая температура повышалась, а

при приложении нагрузки вдоль оси **b** уменьшалась. Под воздействием гидростатического давления величина отношения  $(a - b)/a$  изменяется слабо, поскольку она определяется только различием модулей сжатия вдоль осей **a** и **b**. Поэтому изменение критической температуры под воздействием гидростатического давления относительно мало.

Для кристаллов с  $T_c \sim 60$  К уровень Ферми сдвинут с середины зоны и расположен в стороне от сингулярности ван Хофа. Поэтому если величина критической температуры в первую очередь определяется плотностью носителей тока, то под воздействием гидростатического давления уровень Ферми должен смещаться в сторону пика плотности состояний.

Авторы признательны В. А. Шкловскому за обсуждение результатов работы и ряд полезных замечаний, сделанных при написании рукописи.

Работа частично финансировалась Государственным комитетом Украины по вопросам науки и технологий в рамках проекта «Терм».

1. И. В. Медведева, Ю. С. Версеньев, С. В. Мамаев, *ФММ* **64**, 820 (1987).
2. Ю. Ф. Ревенко, В. М. Свистунов, *ФТТ* **31**, 310 (1989).
3. И. В. Медведева, Ю. С. Версеньев, *ФММ* **66**, 621 (1989).
4. S. W. Tozer, J. L. Koston, and E. M. McCarron III, *Phys. Rev.* **B47**, 8089 (1993).
5. V. N. Kachinsky, V. N. Kochetkov, I. N. Makarenko, V. N. Narozhni, and T. G. Uvarova, *Physica* **C247**, 347 (1995).
6. М. А. Оболенский, А. В. Бондаренко, М. О. Зубарева, *ФНТ* **15**, 1152 (1989).
7. Е. С. Ицкевич, *ИТЭ* **4**, 148 (1963).
8. М. А. Оболенский, А. В. Бондаренко, Р. В. Вовк, А. А. Продан, *ФНТ* **23**, (1997) (в печати).
9. D. Jorgensen, S. Pei, P. Lightfoot, H. Shi, A. P. Paulikas, and B. W. Veal, *Physica* **C167**, 571 (1990).
10. M. Lei, J. L. Sarrao, W. M. Visscher, T. M. Bell, J. D. Thompson, A. Migliori, U. W. Welp, and B. W. Veal, *Phys. Rev.* **B47**, 6154 (1993).
11. B. W. Veal, H. You, A. P. Paulikas, H. Shi, Y. Fang, and J. W. Downey, *Phys. Rev.* **B42**, 4770 (1990).
12. H. Claus, S. Yang, A. P. Paulikas, J. W. Downey, and B. W. Veal, *Physica* **C171**, 205 (1990).
13. J. Kircher, M. Cardona, A. Zibold, K. Widder, and H. P. Getherich, *Phys. Rev.* **B48**, 9684 (1993).
14. K. Widder, A. Zibold, M. Merz, H. P. Getherich, A. Erb, and G. Muller-Vogt, *Physica* **C232**, 82 (1994).
15. F. Heinmaa, H. Lutgemeier, S. Pecker, G. Krabbes, and M. Buchgeister, *Appl. Magn. Reson.* **3**, 689 (1992).
16. В. М. Гвоздилов, *ФНТ* **19**, 1285 (1993).
17. V. M. Gvozdikov, *Physica* **C235-240**, 2127 (1994).
18. U. Welp, M. Grimsditch, S. Flesher, W. Nessler, J. Downey, G. W. Crabtree, and J. Guimpel, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2130 (1992).

Effect of hydrostatic pressure on resistance  
and critical temperature of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$   
single crystals

D. D Balla, A. V. Bondarenko, R. V. Vovk,  
M. A. Obolenskii, and A. A. Prodan

The effect of hydrostatic pressure on resistance and resistive transitions of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals of different oxygen contents was investigated. It is found that upon applying or releasing the pressure, the resistance relaxes to the equilibrium value,

and the relaxation time at room temperature is about two days. It is shown that the value of the critical temperature depends on that of the pressure, but the width and the shape of the transition depend on the degree of the resistance relaxation toward its equilibrium value. It was concluded, that the decrease in resistance under the action of hydrostatic pressure is caused by oxygen ordering in the Cu–O plane. Some possible mechanism of variations in the critical temperature and the resistance are considered.