

Письма редактору

## О механизме повышения критической температуры в купратных высокотемпературных сверхпроводниках под давлением

Э. А. Пашицкий

Институт физики НАН Украины, Украина, 252650, г. Киев, пр. Науки, 46  
E-mail: pashitsk@iop.kiev.ua

Статья поступила в редакцию 10 августа 1998 г.

Обсуждаются результаты экспериментов С. У. Хан et al. (*ФНТ* 24, 305 (1998)) по влиянию квазигидростатического давления  $P$  на критическую температуру сверхпроводящего перехода  $T_c$  поликристаллических образцов купратного соединения  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$  (2223) с исходным значением  $T_c = 129$  К и максимальным значением  $T_c = 255,4$  К при  $P = 4,3$  ГПа. На основе анализа немонотонной зависимости  $T_c$  от  $P$  высказывается предположение о существовании двух механизмов воздействия давления на  $T_c$ . Первый механизм в области  $P < 3$  ГПа связан с анизотропной деформацией кристаллической решетки отдельных зерен (кристаллитов) в плоскости купратных слоев  $CuO_2$  и с изменением характера допирования слоев кислородом, а второй механизм в области  $P > 3$  ГПа обусловлен всесторонним сжатием ионной решетки и увеличением объемной концентрации носителей тока (дырок) за счет условия электронейтральности.

Обговорюються результати експериментів С. У. Хан et al. (*ФНТ* 24, 305 (1998)) по впливу квазігідростатичного тиску  $P$  на критичну температуру надпровідного переходу  $T_c$  полікристалічних зразків купратної сполуки  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$  (2223) з початковим значенням  $T_c = 129$  К та максимальним значенням  $T_c = 255,4$  К при  $P = 4,3$  ГПа. На основі аналізу немонотонної залежності  $T_c$  від  $P$  висловлюється припущення про існування двох механізмів впливу тиску на  $T_c$ . Перший механізм в області  $P < 3$  ГПа зв'язано з анизотропною деформацією кристалічної ґратки окремих зерен (кристалітів) у площині купратних шарів  $CuO_2$  та із зміною характеру допування шарів киснем, а другий механізм в області  $P > 3$  ГПа обумовлено всебічним тиском іонної ґратки та збільшенням об'ємної концентрації носіїв струму (дірок) за рахунок умови електронейтральності.

PACS: 74.72.-h

1. Недавно [1] сообщалось о почти двукратном повышении критической температуры  $T_c$  перехода в сверхпроводящее (СП) состояние под давлением в высокотемпературном сверхпроводнике (ВТСП) на основе таллия  $Tl_{1,8}Ba_2Ca_{2,6}Cu_3O_{10+\delta}$  (Tl-2223) от исходного значения  $T_c = 129$  К при нулевом приложенном давлении ( $P = 0$ ) до  $T_c^{\max} = 255,4$  К при  $P = 4,3$  ГПа ( $\approx 400$  кбар). Разумеется, этот сенсационный результат требует дополнительной независимой проверки и подтверждения (или опровержения) в других лабораториях. Однако, возможно, следует провести предварительный анализ полученных в [1] экспериментальных данных и сравнить их с имеющимися многочисленными данными по

зависимости  $T_c$  от  $P$  для разных купратных металлооксидных соединений (МОС).

На сегодняшний день известно, что зависимость  $T_c$  от гидростатического (изотропного) давления для таких купратных МОС, как  $La_{2-x}(Ba, Sr)_xCuO_4$ ,  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ,  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ , является очень слабой [2–5], тогда как в керамике  $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$  с максимальным значением  $T_c = 135$  К (при  $n = 3$ ) производная  $dT_c/dP = 1$  К/ГПа. В результате этого для Hg-1223 в области давлений  $P \approx 5–10$  ГПа удалось достичь значений  $T_c \approx 150–155$  К [6,7], а затем рекордной величины  $T_c = 164$  К при  $P = 31$  ГПа [8].

Зависимость  $T_c$  от  $P$  в соединениях Tl–Ba–Ca–Cu–O также интенсивно исследовалась [9–12], но повысить  $T_c$  удалось в Tl-2223 лишь на 5 К, от

$T_c = 128$  К до  $T_c = 133$  К при  $P = 13$  ГПа. Тем не менее в поликристаллических образцах Tl-2223 в области  $P \leq 2$  ГПа наблюдалось аномально большое значение производной  $dT_c/dP \approx 2,5$  К/ГПа [9,10].

В то же время эксперименты по анизотропному одноосному сжатию (или растяжению) монокристаллов  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$  [4] и  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$  [5] продемонстрировали аномально сильную анизотропию зависимости  $T_c$  от  $P_i$  в направлении разных кристаллографических осей. Так например, в оптимально допированном слоисто-цепочечном монокристалле  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$  (Y-123) производные  $\partial T_c/\partial P_i$  вдоль разных осей имеют разные знаки:  $\partial T_c/\partial P_a = -(1,9-2,0)$  К/ГПа,  $\partial T_c/\partial P_b = +(1,9-2,2)$  К/ГПа и  $\partial T_c/\partial P_c = -(0,1-0,3)$  К/ГПа. Анизотропия в плоскости слоев  $ab$  связана с наличием упорядоченных 1D цепочек  $CuO$  вдоль оси  $b$ , которые являются кислородным резервуаром допирования купратных 2D слоев  $CuO_2$  свободными дырками [4].

С другой стороны, в слоистых кристаллах  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  (Bi-2212), согласно экспериментальным данным [5],  $\partial T_c/\partial P_a \approx 1,6$  К/ГПа,  $\partial T_c/\partial P_b \approx 2,0$  К/ГПа и  $\partial T_c/\partial P_c \approx -2,8$  К/ГПа. Это обусловлено почти изотропными свойствами этих кристаллов в плоскости слоев  $ab$  и изменением условий допирования купратных слоев  $CuO_2$  дырками со стороны промежуточных оксидных слоев  $BiO$  и  $SrO$  под давлением. По-видимому, такого же типа анизотропия  $\partial T_c/\partial P_i$  существует в слоистых кристаллах Tl-Ba-Ca-Cu-O и Hg-Ba-Ca-Cu-O, так что в случае изотропного гидростатического давления должна возникать почти полная компенсация эффекта,  $dT_c/dP = \sum_i \partial T_c/\partial P_i \approx 0$ , для монокристаллов этих купратных МОС.

Однако для поликристаллических образцов (прессованных порошков, керамик) с произвольно ориентированными кристаллографическими осями в разных зернах (гранулах) при определенных условиях сжатия и упаковки могут проявляться анизотропные свойства отдельных кристаллитов (т.е. вклады различных составляющих  $\partial T_c/\partial P_i$ ) даже под действием квазигидростатического давления, о чем свидетельствует достаточно большая величина  $dT_c/dP$  в керамиках  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_x$  вплоть до  $P = 31$  ГПа [8] и в  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$  до  $P = 2$  ГПа [9].

2. Приведенная в [1] зависимость  $T_c$  от  $P$  свидетельствует о существовании *двух различных механизмов повышения  $T_c$  под давлением*. Первый механизм приводит к монотонному повышению  $T_c$  от  $T_{c0} = 129$  К при  $P = 0$  до  $T_c \approx 175$  К при  $P = 3$  ГПа, причем в интервале  $1,6 \text{ ГПа} \leq P \leq 3$  ГПа наблюдается нелинейный рост  $T_c$ . Второй механизм включается при высоких давлениях  $P > 3$  ГПа и приводит к немонотонной (колоколообразной) зависимости  $T_c$  от  $P$  с максимумом  $T_c^{\max} \approx 255$  К при  $P \approx 4$  ГПа (с учетом разброса экспериментальных точек).

Поскольку при малых  $P$  наклон  $dT_c/dP = 1,7$  К/ГПа [1] практически совпадает с производными  $\partial T_c/\partial P_a$  и  $\partial T_c/\partial P_b$  в плоскости слоев для кристалла Bi(2212) [5], можно предположить, что в области  $P < 1,6$  ГПа *линейное повышение  $T_c$  происходит за счет упругой деформации сжатия в плоскости  $ab$  тех зерен (кристаллитов), которые ориентированы определенным образом относительно направления максимального значения  $P_{\max}$  не полностью изотропного (квазигидростатического) внешнего давления*. При этом конечное остаточное сопротивление ниже  $T_c$  может быть обусловлено тем, что оптимально ориентированные кристаллиты разделены фракциями с неоптимальной ориентацией кристаллитов с более низкими  $T_c$  или с нормальной металлической проводимостью.

*Нелинейность зависимости  $T_c$  от  $P$  в области  $1,6 \text{ ГПа} < P < 3 \text{ ГПа}$  может быть связана с эффектами ангармонизма решетки в максимально сжатых кристаллитах*. Таким образом, зависимость  $T_c(P)$  при  $P < 3$  ГПа может быть представлена в виде

$$T_c(P) = T_c(0) + \frac{dT_c}{dP} P + \frac{1}{2} \frac{d^2T_c}{dP^2} P^2. \quad (1)$$

Соответствующая ей зависимость  $T_c$  от упругой деформации (дилатации) решетки  $\epsilon = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}$  (где  $\epsilon_{xx}$  и  $\epsilon_{yy}$  — компоненты тензора деформаций в плоскости слоев  $xy$ ) при условии  $\epsilon \sim P$  имеет вид

$$T_c(\epsilon) = T_c(0) + C\epsilon + q(C\epsilon)^2, \quad (2)$$

где коэффициент  $C$  близок к вычисленным в [13] абсолютным значениям  $C_a = -\partial T_c/\partial \epsilon_{xx}$  и  $C_b = -\partial T_c/\partial \epsilon_{yy}$  в кристалле Y-123 или к  $C_a \approx C_b \approx 300$  К в Bi-2212, причем  $dT_c/dP \approx 1,7$  К/ГПа и  $C\epsilon = (dT_c/dP)P \approx 5$  К при  $P = 3$  ГПа. Согласно эксперименту [1] значение коэффициента  $q$  в (2), которое соответствует

значению  $T_c \approx 178$  К при  $P = 3$  ГПа, равно  $q \approx 1,7$ , а максимальная деформация мала,  $\epsilon \approx 0,016$ , что соответствует условию применимости теории упругости [14].

В области  $P > 3$  ГПа деформационный механизм повышения  $T_c$  насыщается на уровне  $T_c \approx 175-180$  К за счет полной изотропизации внешнего давления (при максимально плотной упаковке зерен купрата Tl-Ba-Ca-Cu-O и рабочего тела) и почти полной взаимной компенсации анизотропных положительных и отрицательных вкладов  $\partial T_c / \partial P_i$  вдоль разных осей кристалла в среднюю (суммарную) производную  $dT_c/dP$ . (Аналогичное насыщение  $T_c$  при  $P > 2$  ГПа на уровне  $T_c = 133$  К наблюдалось в [9].)

**3. Колоколообразная зависимость  $T_c$  от  $P$  в области давлений 3–5 ГПа [1] подобна концентрационной зависимости  $T_c$  в купратных МОС дырочного типа, которая может быть аппроксимирована универсальной для всех МОС параболической функцией числа дырок  $x_h$  в расчете на один атом меди [15,16]:**

$$T_c(x_h) = T_{cm} [1 - A(x_h - x_m)^2], \quad (3)$$

где  $x_m = 0,16$ , а коэффициент  $A$  подбирается из условия обращения  $T_c(x_h)$  в нуль при  $x_h = 0,05$  и  $x_h = 0,27$ , т.е.  $A \approx 82,6$ .

В работе [17] было высказано предположение, что в полях упругих деформаций с неоднородной дилатацией  $\epsilon(\mathbf{r})$  вокруг макроскопических дефектов в ионной кристаллической решетке купратных МОС, в силу условия электронейтральности, происходит перераспределение концентрации свободных носителей тока (в частности, допированных дырок). Пространственная неоднородность дырочной концентрации  $n_h(\mathbf{r}) = n_0[1 - \epsilon(\mathbf{r})]$  в соответствии с (3) приводит к неоднородности локальной критической температуры  $T_c(\mathbf{r})$ , если характерные размеры дефектов (дислокационных стенок и скоплений, некогерентных межзеренных границ, микротрещин и др.) значительно превышают длину экранирования  $l_D$  и длину когерентности  $\xi_0$  ( $l_D \approx \xi_0 \approx 15-20$  Å). В этом случае зависимость  $T_c$  от тензора деформации  $\epsilon_{ik}$  в анизотропном кристалле также является квадратичной и в изотропном приближении может быть представлена в виде [17]

$$T_c(\epsilon) = T_{c0} + C\epsilon - (C\epsilon)^2/4\Delta T_m, \quad (4)$$

где  $\Delta T_m = \tilde{T}_{cm} - T_{c0}$ , а максимальное значение  $\tilde{T}_{cm}$  достигается при дилатации  $\epsilon_m = 2\Delta T_m/C$ .

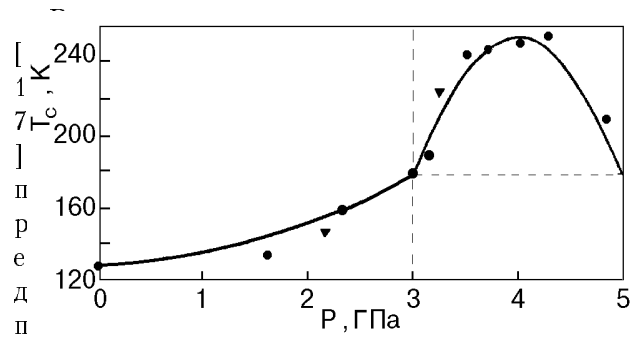


Рис. 1. Полуэмпирическая комбинированная зависимость  $T_c$  от  $P$ , соответствующая в области  $P < 3$  ГПа механизму анизотропной деформации (с учетом ангармонизма решетки), согласно (1) и (2), а в области  $P > 3$  ГПа – механизму всестороннего сжатия (при насыщении первого механизма), согласно (5). Черными кружками и треугольниками показаны экспериментальные данные [1].

ь, что  $T_{c0}$  соответствует значению  $T_c$  в недеформированном кристалле, причем  $T_{c0}$  и параметр  $C$  (см. [18]) существенно зависят от уровня допирования, а величина  $\tilde{T}_{cm}$  не обязана, вообще говоря, совпадать с величиной  $T_{cm}$  в формуле (3) для  $T_c$  при  $\epsilon = 0$  и является неизвестным свободным параметром для каждого типа купратных МОС. В качестве параметра  $C$  выбирались эмпирические значения  $C_i$  в пределе малых давлений ( $P \rightarrow 0$ ), которые соответствуют рассмотренному выше деформационному механизму влияния анизотропного  $P_i$  на  $T_c$  [13].

Предположим, что аналогичная формуле (4) квадратичная зависимость  $T_c$  от  $\epsilon$  и  $P$  справедлива и при более высоких давлениях (но в пределах упругой деформации  $\epsilon \sim P$ ) в случае всестороннего сжатия, когда за счет условия электронейтральности происходит увеличение средней объемной концентрации носителей тока (дырок). Учитывая параболическую концентрационную зависимость (3), которая может быть следствием, с одной стороны, немонотонной зависимости  $T_c$  от положения уровня Ферми относительно протяженных седловых особенностей с гигантской (корневой) сингулярностью Ван-Хова в плотности состояний [19,20], а с другой стороны, эффектов сильной связи, приводящих к перенормировке константы электрон-электронного взаимодействия [21,22], представим зависимость  $T_c$  от  $P$  в области  $P = 3-5$  ГПа в следующем виде:

$$T_c(P) = \tilde{T}_{c0} + (\tilde{T}_{cm} - \tilde{T}_{c0}) [1 - B(P - P_m)^2], \quad (5)$$

где  $P_m = 4$  ГПа,  $\tilde{T}_{cm} = 255$  К, а  $\tilde{T}_{c0}$  – значение  $T_c(P)$  при  $P = 3$  и  $5$  ГПа, равное  $\tilde{T}_{c0} = 178$  К, т.е. коэффициент  $B = 1$  (ГПа) $^{-1}$ . На рис. 1 предст-

авлена комбинированная зависимость  $T_c$  от  $P$ , составленная из (1) или (2) при  $P < 3$  ГПа и из (5) при  $P > 3$  ГПа, которая качественно правильно описывает экспериментальную зависимость  $T_c(P)$ , полученную в [1] и требующую дополнительной проверки.

4. Таким образом, согласно предлагаемой в данном сообщении теоретической концентрации, наблюдавшееся в [1] аномально высокое максимальное значение  $T_c \approx 255$  К в Тl-2223 под давлением может быть результатом суммарного действия двух различных механизмов повышения  $T_c$  в купратных МОС дырочного типа: *анизотропного деформационного механизма* в области  $P < 3$  ГПа, связанного с изменением характера допирования купратных слоев дырками при повышении  $P$ , и *универсального барического механизма всестороннего сжатия* кристалла, при котором происходит увеличение объемной концентрации дырок и связанное с этим немонотонное изменение  $T_c$  по параболическому закону (3). Последнее подтверждается не только квазипараболической зависимостью  $T_c$  от  $P$  в области  $P = 3-5$  ГПа, но и абсолютным значением повышения  $T_c$  в этой области, равным  $\tilde{T}_{cm} - \tilde{T}_{c0} \approx 77$  К, которое является типичным для ВТСП материалов в процессе допирования. В заключение заметим, что во всех предыдущих измерениях зависимости  $T_c$  от  $P$  экспериментаторы, по-видимому, «проскакивали» сравнительно узкий диапазон промежуточных давлений 3–5 ГПа, так что можно ожидать новых сюрпризов в этой области  $P$  для других типов ВТСП материалов (в частности, для наиболее высокотемпературного соединения  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ).

1. C. Y. Han, W. Lin, Y. S. Wu, B. Yin, and D. S. Tang, *ФНТ* **24**, 305 (1998).
2. M. Braden, O. Hoffels, W. Schnelle, B. Bücher, G. Heger, B. Hernion, I. Tanaka, and H. Kojima, *Phys. Rev.* **B47**, 12288 (1993).
3. F. Gugenberger, C. Meingast, G. Roth, K. Grube, V. Breit, T. Weber, H. Wühl, S. Ushida, and Y. Nakamura, *Phys. Rev.* **B49**, 13137 (1994).
4. U. Welp, M. Grimsditch, S. Fleshler, W. Nessler, B. Veal, and G. W. Crabtree, *J. Supercond.* **7**, 159 (1994).
5. C. Meingast, A. Junod, and E. Walker, *Physica* **C272**, 106 (1996).
6. C. W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. J. Huang, R. L. Meng, and Y. Y. Xue, *Nature* **365**, 323 (1993).
7. M. Nunez-Requiro, J.-L. Thelence, E. V. Antipov, J.-J. Caponi, and M. Marezio, *Science* **262**, 97 (1993).
8. L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, O. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, and C. W. Chu, *Phys. Rev.* **B50**, 4260 (1994).

9. J. G. Lin, R. Matsuishi, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, P. H. Hor, and C. W. Chu, *Physica* **175**, 627 (1991).
10. D. Tristan, R. J. Wijngaarden, R. S. Liu, J. L. Tallon, and R. Griessen, *Physica* **C218**, 24 (1993).
11. D. T. Jover, R. J. Wijngaarden, R. Griessen, E. M. Haines, J. L. Tallon, and R. S. Liu, *Phys. Rev.* **B54**, 10175 (1996).
12. D. T. Jover, R. J. Wijngaarden, H. Wilhelm, R. Griessen, S. M. Loneiro, J.-J. Capponi, and H. R. Ott, *Phys. Rev.* **B54**, 4265 (1996).
13. C. Meingast, O. Kraut, T. Wolf, H. Wükl, A. Erb, and G. Müller-Vogt, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1634 (1991).
14. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория упругости*, Наука, Москва (1987).
15. M. H. Whangbo and C. C. Torardi, *Science* **249**, 1143 (1990).
16. R. P. Gupta and M. Gupta, *Phys. Rev.* **B51**, 11760 (1995).
17. A. Gurevich and E. A. Pashitskii, *Phys. Rev.* **B56**, 6213 (1997).
18. C. C. Almasan, S. H. Han, B. W. Lee, L. M. Paulins, M. B. Maple, B. W. Veal, J. W. Downey, A. P. Paulikas, Z. Fish, and J. E. Schirber, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 680 (1992).
19. A. A. Abrikosov, J. C. Campuzano, and K. Gofron, *Physica* **C214**, 73 (1993).
20. K. Gofron, J. C. Campuzano, A. A. Abrikosov, M. Lindroos, A. Bansil, H. Ding, D. Koelling, and B. Dabrowski, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3302 (1994).
21. Г. М. Элиашберг, *ЖЭТФ* **38**, 966 (1960); *там же* **39**, 1437 (1960).
22. Э. А. Пашицкий, В. И. Пентегов, Э. Абрахам, *Письма в ЖЭТФ* **67**, 473 (1998).

## On the mechanism of the critical temperature enhancement in cuprate high- $T_c$ superconductors under pressure

E. A. Pashitskii

We discuss the result of experiments C. Y. Han et al. (*Fiz. Nizk. Temp.* **24**, 305 (1998)) on the influence of the quasi-hydrostatic pressure  $P$  on the critical temperature  $T_c$  of superconducting transition in the polycrystalline samples of cuprate compounds  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (Tl-2223) with the initial value  $T_c = 129$  K and maximal value  $T_c = 255.4$  K at  $P = 4.3$  GPa. On the grounds of the analysis of the non-monotonic  $T_c$  dependence on  $P$  a supposition is made about the existence of the mechanisms of the pressure influence on  $T_c$ . The first one in the pressure range  $P < 3$  GPa is connected to the anisotropic deformation of the crystalline lattice of separate grains (crystallites) in the plane of cuprate layers  $\text{CuO}_2$  and the changing level of the plains' doping with oxygen. The second mechanism in the pressure range  $P > 3$  GPa is due to the omnidirectional compression of the ionic lattice and the increase in the bulk concentration of the current (holes) because of the electrical neutrality condition.