

Внутреннее давление в сверхпроводниках, создаваемое кислородом

В.Ф. Хирный

НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, пр. Ленина, 60, г. Харьков, 61001, Украина

E-mail: khirnyi@isc.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 28 января 2015 г., после переработки 2 июня 2015 г.,
опубликована онлайн 25 сентября 2015 г.

Аналитическим методом впервые определены и исследованы свойства внутреннего (химического) давления P_i , создаваемое кислородом в ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ и $Tl_2Ba_2CuO_{6+x}$ образцах. Предсказаны критические температуры T_c , значения величины dT_c/dP_i для главных кристаллографических осей, а также возможность синтезировать соединения $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ и $Tl_2Ba_2CuO_{6+x}$, у которых T_c равна 166 и 92,3 К соответственно.

Аналітичним методом вперше визначено та досліджено властивості внутрішнього (хімічного) тиску, створюваного киснем в ВТНП $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ і $Tl_2Ba_2CuO_{6+x}$ зразках. Передбачені критичні температури T_c , значення величини dT_c/dP_i для головних кристаллографічних вісей, а також можливість синтезувати сполуки $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ і $Tl_2Ba_2CuO_{6+x}$, у яких T_c дорівнює 166 та 92,3 К відповідно.

PACS: 74.62.Fj Эфффекты давления;

74.72.-h Купратные сверхпроводники;

74.72.Jt Другие купраты, включая Tl и купраты на основе ртути.

Ключевые слова: внутреннее (химическое) давление, критические температуры, производная температуры по давлению, купраты.

1. Введение

Поиск и обнаружение новых сверхпроводников невозможны без выяснения влияния на критическую температуру T_c высокого давления P и легирования образцов металлами или другими веществами [1]. Это происходит из-за того, что, несмотря на почти тридцатилетнюю историю изучения ВТСП, отсутствует теория этого явления, которая предсказывала бы появление сверхпроводимости в том или ином веществе. Поэтому большое количество теоретических и экспериментальных работ по изучению сверхпроводимости посвящены определению вида зависимостей dT_c/dP и dT_c/dx , где x — концентрация легирующей примеси. Наглядным примером изменения T_c в результате применения внешнего давления P служит сверхпроводящее соединение $YBa_2Cu_3O_7$. Так, в работе [2] найдено, что $P = 2$ ГПа повышает величину T_c на 1–1,5 К. Такая слабая зависимость $T_c(P)$, как это было предположено в работе [2], обусловлена влиянием на T_c сильного внутреннего («химического») давления, которое воз-

никает в образце из-за малого размера радиуса иона иттрия.

Во многих случаях изменение давления внутри $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ образцов создают легированием. В зависимости от размера примеси можно получать положительные или отрицательные давления. Внедрение в образцы атомов с малым радиусом, меньшим, чем радиус атомов хозяина, по воздействию на кристаллическую решетку эквивалентно положительному внешнему давлению. При введении же атомов с большим радиусом появляются отрицательные давления [3]. Были выполнены многочисленные эксперименты по замене элементов в манганитах, кобальтитах и ВТСП образцах. Полученные результаты часто объясняли, привлекая концепцию внутреннего давления P_i . Так, в работе [4] исследовали свойства сверхпроводящего соединения $Y(Ba,M)_2Cu_3O_{9-y}$ при легировании его металлами $M = Sr, La$. Примеси могли селективно замещать Ba до 35% без произвольной замены Y на Sr или La. Замена Ba на Sr создавала обычное химическое давление. Подстановка же La приносила в кристаллическую решетку допол-

нительный кислород, создающий добавочное внутреннее давление к тому, которое появлялось после замены Ва на La.

Величину внутреннего давления P_i выражают в виде [5]

$$P_i = (1/k_i)[1 - a_i(x \neq 0)/a_i(x = 0)], \quad (1)$$

где k_i — коэффициенты сжимаемости: объемный — k_v , и линейные — в направлении сжимаемости вдоль главных кристаллографических осей «а» — k_a , «b» — k_b , «с» — k_c ; a_i — параметры кристаллической решетки a, b, c или объем элементарной ячейки V . Через x обозначено количество легирующей примеси (М) в $Y(Va_{1-x}M_x)_2Cu_3O_{7-y}$ соединении.

Исследование свойств купратных ВТСП с кислородной нестехиометрией имеет ключевое значение в плане понимания механизма сверхпроводимости [6–9]. Тем не менее до сих пор изменение внутреннего давления, создаваемого легированием кислорода в оксидных купратах при их переходе в ВТСП состояние, не исследовалось. Это сделано аналитически в настоящей работе для ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ и $Tl_2Ba_2CuO_{6+x}$ по аналогии с работами [1,5] и др., в которых обнаружено, что с увеличением степени легирования металлами в $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ изменяется внутреннее (химическое) давление, а в работе [4] отмечено и появление кислорода. Исходное давление кислорода без учета его давления, как координаты, в несверхпроводящем $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ равно 0,21 атм. [10].

2. Внутреннее давление в $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ соединении

2.1. Модель

При определении внутреннего давления, создаваемого кислородом, необходимо знать соотношение между кислородным индексом, постоянными кристаллической решетки и ее объемом. Для $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ оно было определено с помощью рентгеновских исследований при 300 К, например в работе [11], где $(7-y)$ изменяли от 6,2 до 6,9. В результате оказалось, что постоянные a и c уменьшались, а b увеличивалось. Наступало искажение кристаллической решетки с деформацией. Вдоль направлений осей a и c происходило сжатие, а вдоль оси b — растяжение. Понятия «сжатие» и «растяжение» в данном случае являются относительными, поскольку, предполагая, что $(7-y)$ изменяется от 6,9 до 6,2, получаем противоположный по знакам результат, т.е. это скажется лишь на знаках P_i , dT_c/dP_i и др. с варьированием $(7-y)$.

Внутреннее давление, создаваемое кислородом в сверхпроводящем $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, в настоящей работе определяли при изменении кислородного индекса от 6,2 до 6,9 с интервалом 0,1. При этом следовали методике, применяемой в работах [1,5], т.е. предполагали,

что нет принципиального различия в способе создания химического давления легированием катионами или анионами. Поэтому в формуле (1) величины $a_i(x \neq 0)$ заменяли на $a_i(7-y)$, а $V(x \neq 0)$ на $V(7-y)$, полученные в работе [11] для отмеченных выше значений кислородного индекса. $a_i(0)$ и $V(0)$ принимали равными a_i и V в образце $YBa_2Cu_3O_{6,3}$ [11]. Значения коэффициентов сжимаемости k_i даны в работе [12] для соединений $YBa_2Cu_3O_{6,6}$ и $YBa_2Cu_3O_{6,93}$. Так как k_V линейно увеличивается с уменьшением $(7-y)$ от 7,0 до 6,0 и $k_V = k_a + k_b + k_c$ [12], то было установлено (см. табл. 1), что каждое из этих слагаемых также линейно зависит от $(7-y)$. Чтобы их определить, выполняли линейную экстраполяцию. Через два известных значения k_i соединений $YBa_2Cu_3O_{6,6}$ и $YBa_2Cu_3O_{6,93}$ при $(7-y)$, равных 6,6 и 6,93 [12], проводили прямую линию.

Таблица 1. Линейные коэффициенты сжимаемости вдоль главных кристаллографических осей $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ образцов, определенные для различных значений $(7-y)$

$7-y$	$k_V, 10^{-3}$ ГПа ⁻¹	$k_c, 10^{-3}$ ГПа ⁻¹	$k_a, 10^{-3}$ ГПа ⁻¹	$k_b, 10^{-3}$ ГПа ⁻¹	Ссылки
6,93	8,1	3,0	2,9	2,3	[9]
6,8	8,4	3,04	2,94	2,41	Эта работа
6,7	8,6	3,07	2,97	2,5	—
6,6	8,8	3,1	3,0	2,6	[9]
6,5	9,0	3,13	3,03	2,74	Эта работа
6,4	9,1	3,17	3,06	2,81	—
6,3	9,5	3,2	3,1	2,9	—
6,2	9,6	3,25	3,13	3,04	—

На рис. 1 даны графики зависимостей от кислородного индекса внутреннего давления, создаваемого кислородом, направленного вдоль главных осей a, b и c $P_a, (-P_b), P_c$, а также объемного внутреннего давления P_V при $T = 300$ К, рассчитанные по видоизмененной формуле (1). Знак минус обозначает, что происходит

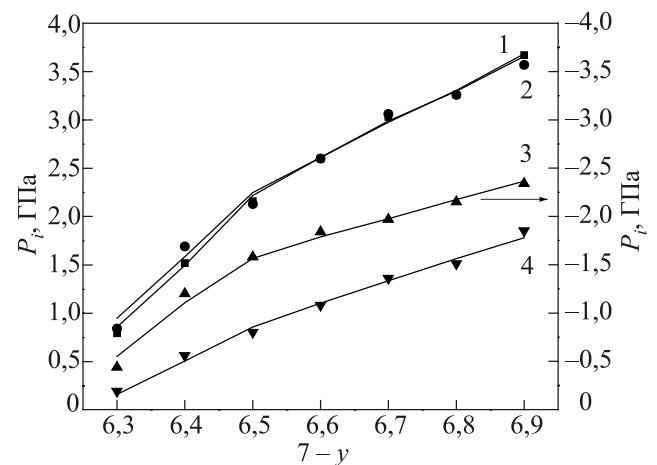


Рис. 1. Изменения внутреннего давления P_i с варьированием кислородного индекса. P_a (1), P_c (2), (P_b) (3) — знак минус обозначает расширение и P_V (4).

растяжение вдоль оси b и сжатие вдоль осей a и c , так как рассматривается случай, когда количество легирующей примеси кислорода в образце увеличивается. На рис. 1 видно, что внутреннее давление изменяется неравномерно, о чем сообщалось ранее для образцов $\text{Ge}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при легировании их Y [3]. Отметим появление на графиках рис. 1 особенности в виде изменения наклона прямых при $(7-y) = 6,5$.

Известно [11], что соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ существует в трех модификациях. Это сверхпроводящая орторомбическая-I фаза, у которой $(7-y) = 7,0 - (6,8 - 6,75)$ и $T_c \cong 90$ К. Орторомбическая-II фаза с $T_c = 60 - 40$ К, характеризующаяся изменением $(7-y)$ от 6,65 до 6,4. И тетрагональная несверхпроводящая модификация с выполнением условия $6,0 < (7-y) < (6,25 - 6,3)$. Структурные превращения в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ происходят без скачкообразного нарушения параметров решетки, состава и свойств образцов. Их относят к фазовым переходам второго или более высокого порядка. Поэтому особенность на рис. 1, по-видимому, появляется в результате перехода орто-I–орто-II. Переходу соответствует изменение кривизны у кривых зависимостей a_i от $(7-y)$ [11], что особенно заметно при варьировании $a_i (x \neq 0)$ с x в легированных металлами образцах, см., например, в образцах $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-y}$ [13].

Имеется несколько моделей [8], предложенных с целью определения вида носителей электрического заряда в купратах. Если воспользоваться концепцией «кислород–дырка», то внутреннее давление есть давление газа носителей положительных электрических зарядов — дырок, которое, по аналогии с давлением газа электронов в металлах, запишем в виде [14]:

$$P_i = 0,4nE_F^i, \quad (2)$$

где n — эффективная концентрация подвижных дырок, определенная из измерений эффекта Холла [15,16], а E_F^i — энергия Ферми дырок. Предполагаем идентичность поведения энергии Ферми у электронов и дырок, т.е. практическую неизменность E_F с температурой. Тогда из формулы (2) следует взаимная зависимость между внутренним давлением и концентрацией подвижных дырок, а P_i можно принять как давление газа дырок при $T = 0$ К. То есть, зная изменение n от величины $(7-y)$ [16] и слабое ее изменение с температурой, из формулы (2) можно оценить E_F (без учета взаимодействия между электронами) и ее зависимость от дефицита кислорода, см. рис. 2. Это очень грубая оценка (завышена на порядок [14]), но она качественно показывает, что энергия Ферми в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ зависит от концентрации кислорода и его давления.

В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ВТСП образцах наблюдается универсальная корреляция T_c с количеством кислорода, который находится в этих соединениях [11]. Следовательно, можно определить зависимость T_c от P_i (см.

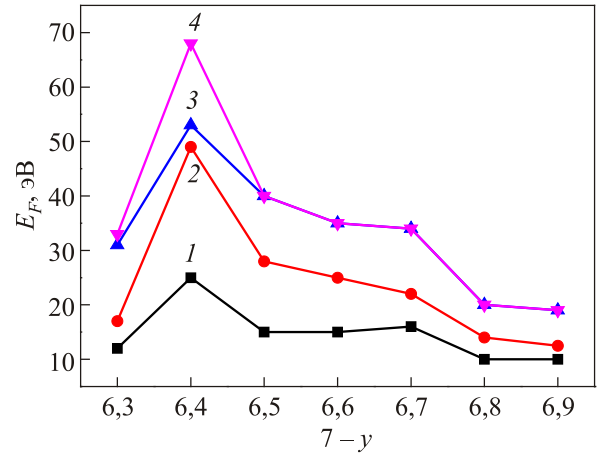


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Изменение E_F с варьированием величины $(7-y)$: $E_F^V(1)$; $E_F^b(2)$; $E_F^a(3)$ и $E_F^c(4)$.

рис. 3) и dT_c^i / dP_i в интервале значений кислородного индекса от 6,3 до 6,9. Здесь в качестве i фигурируют постоянные кристаллической решетки a , b , c и V . До этого было установлено [1,17] влияние на производную dT_c / dP изменения содержания кислорода в образцах, подвергнутых внешнему давлению P . Однако в работах [1,17] не учитывали, что в результате воздействия внешнего давления меняется суммарное внутреннее давление и кислородный индекс. Поэтому будут разные значения величины dT_c / dP , если внешнее давление применяют до начала измерений при комнатной, а затем повторно при низких температурах [18]. На рис. 4 показаны скорости изменения T_c с варьированием P_i для различных значений $(7-y)$. Из рис. 4 следует, что величина dT_c^V / dP_V , когда $(7-y) = 6,5-6,6$, на два порядка, а при 6,8 на три порядка больше, чем dT_c / dP . Так, у соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ $dT_c/dP = 0,5$ К/ГПа (теория) и 0,4 К/ГПа (эксперимент), и лишь у $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ $dT_c / dP = 3,5$ К/ГПа [19], см. также работу [3].

Согласно рис. 4, $dT_c^a/dP_a > 0$, $dT_c^c/dP_c > 0$ и $dT_c^V/dP_V > 0$, а $dT_c^b/d(P_b) < 0$. Знак производной изменяется с поло-

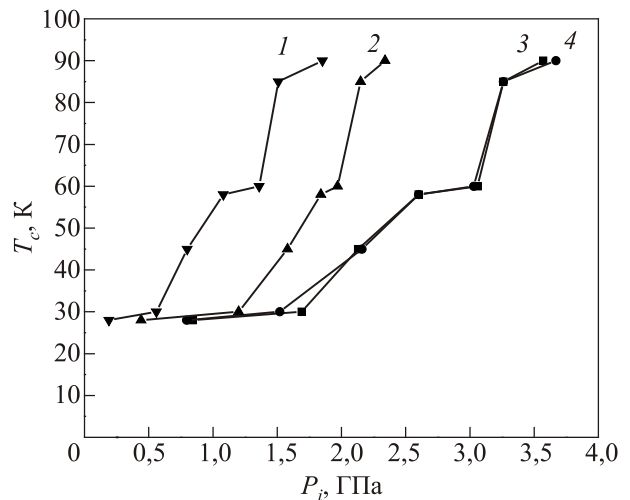


Рис. 3. Зависимости T_c от P_i : $P_V(1)$, $P_b(2)$, $P_a(3)$ и $P_c(4)$.

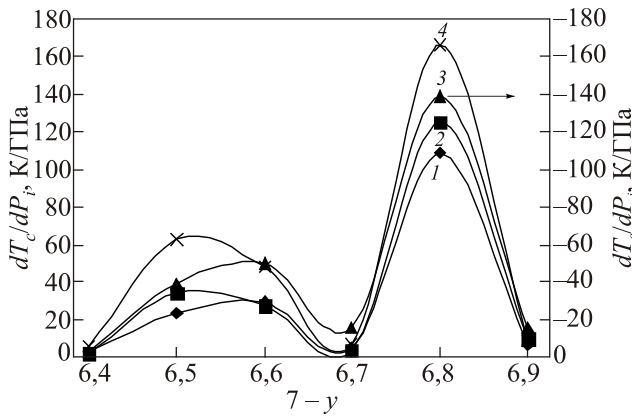


Рис. 4. Изменение производных dT_c^i/dP_i с варьированием показателя кислородного индекса ($7-y$): dT_c^a/dP_a (1), dT_c^c/dP_c (2), dT_c^b/dP_b (3) и dT_c^V/dP_V (4).

жительного вдоль осей a и c на отрицательный вдоль направления оси b , оставаясь положительным для случая объемного внутреннего давления P_V . На рис. 4 имеются два максимума, разделенные узким минимумом при $(7-y) = 6,7$. Первый — широкий и низкий со значением в максимуме $(dT_c^V/dP_V)_{\max} \cong 65$ К/ГПа — расположен в области существования орто-II фазы. Второй — узкий и высокий с $(dT_c^V/dP_V)_{\max} = 166,7$ К/ГПа — находится в районе фазы орто-I. Следовательно, можно достигнуть значения $T_c \cong 166$ К в образцах $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, и в зависимости от степени окисления, количества ионов легирующей примеси и размера их радиусов будет наблюдаться то или иное изменение производных dT_c^i/dP_i (см. рис. 4). Производные dT_c^i/dP_i будут увеличиваться или уменьшаться. Если образец существует в орто-II модификации, то при увеличении $(7-y)$ от 6,4 до 6,5, dT_c^i/dP_i растут. Затем эти производные, уменьшаясь, достигают минимума при $(7-y) = 6,7$. С дальнейшим ростом $(7-y)$ от 6,7 до 6,8 они опять будут увеличиваться. Однако при $(7-y) = 6,8$ и в максимуме dT_c^i/dP_i при малейших изменениях количества кислорода, легирования и/или P_i , производные начнут уменьшаться, т.е. вести себя нестабильно. Из рис. 4 следует, что для каждого из направлений главных кристаллографических осей существует свое предельное значение критической температуры T_c^i : $T_c^c \cong 108$ К, $T_c^a \cong 125$ К, и $T_c^b \cong 139$ К.

С изменением T_c в образцах $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ универсально изменяется и число дырок на элементарную ячейку [15]. На рис. 5 даны зависимости n_h^i от P_i . Видно, что при малых значениях P_i имеется пороговое давление P_i^n . Для главных кристаллографических осей пороговые давления равны $P_a^n = P_c^n = 1,55$ ГПа, $P_b^n = 1,25$ ГПа, а для случая объемного внутреннего давления $P_V^n = 0,5$ ГПа. Начиная с этого момента под влиянием внутреннего давления, создаваемого кислородом, заметно изменяется число дырок на элементарную ячейку со скоростью dn_h^i/dP_i . Количество дырок

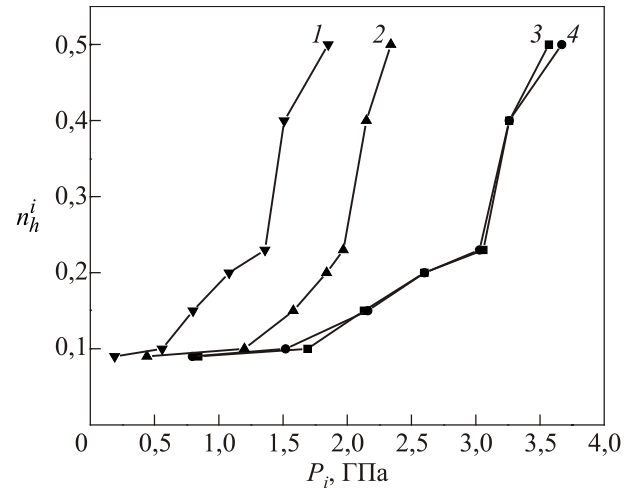


Рис. 5. Зависимости числа дырок на элементарную ячейку n_h^i от P_i : n_h^V от P_V (1), n_h^b от P_b (2), n_h^a от P_a (3) и n_h^c от P_c (4).

вдоль осей a , c и во всем объеме растет, а вдоль оси b убывает. С увеличением числа дырок n_h^i уменьшается k_i . О пороговом эффекте в экспериментах с применением внешнего давления P сообщалось в работе [1].

На рис. 6 даны скорости dn_h^i/dP_i изменения числа дырок на элементарную ячейку, зависящие от величины $(7-y)$. Как и ожидалось, их вид коррелирует с поведением зависимостей dT_c^i/dP_i от кислородного индекса. Поэтому все, что было сказано о поведении dT_c^i/dP_i , относится в некоторой мере и к dn_h^i/dP_i . Экспериментально было обнаружено [1,17] существование только одного максимума при $(7-y) = 6,8$ в зависимости dn/dP , где n — концентрация подвижных дырок в плоскостях CuO_2 . Различие происходит по следующей причине. В настоящей работе учтено влияние на T_c всех дырок n_h . Поэтому T_c почти линейно изменяется с n_h [15]. А в работах [1,17] учитывались только подвижные дырки n , находящиеся в сверхпроводящих плоскостях CuO_2 . В этом случае соотношение между T_c и n имело вид перевернутой параболы. При $n^{\min} = 0,06$ дырок на плоскость CuO_2 образец $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ —

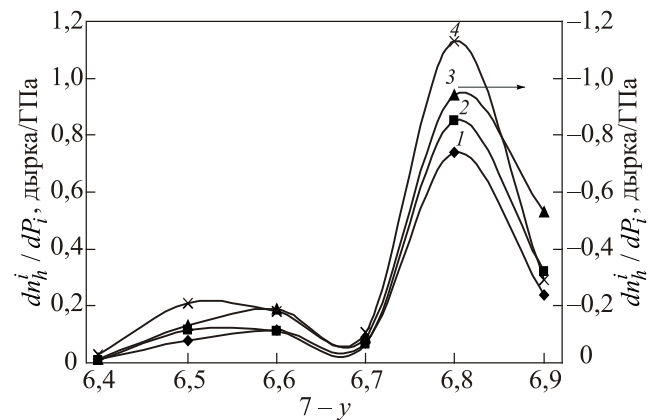


Рис. 6. Зависимости скорости изменения числа дырок на элементарную ячейку dn_h^i/dP_i от изменения кислородного индекса. dn_h^a/dP_a (1), dn_h^c/dP_c (2), dn_h^b/dP_b (3) и dn_h^V/dP_V (4).

не металл и не сверхпроводник [20] с $T_c = 0$. T_c растет с увеличением n и достигает максимального значения T_c^{\max} при оптимальном значении $n^{\text{opt}} = (n^{\min} + n^{\max})/2 = 0,25$ дырок на CuO_2 . С дальнейшим ростом n T_c уменьшается и стремится к нулю при $n = n^{\max}$. Изменение T_c с варьированием $n(7-y)$ в работе [20] было записано в виде $T_c = \alpha(n - n^{\min}) \times (n^{\max} - n)$, где α — коэффициент, учитывающий влияние внешнего давления.

Следовательно, за появление сверхпроводимости (в орто-II фазе) ответственны дырки, которые находятся в цепочках CuO . С дальнейшим окислением в механизм сверхпроводимости (в орто-I фазе) включаются подвижные дырки, расположенные в плоскостях CuO_2 , а цепочки CuO становятся резервуарами зарядов. Подобным образом будут изменяться свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, если рассматривать вариации dn_h^i/dP_i , см. рис. 6.

2.2. Обсуждение

В настоящей работе не рассматривается влияние на внутреннее давление и величину T_c внешнего давления из-за значительной сложности этого явления, поскольку отсутствуют данные по влиянию внутреннего давления на термодинамические и кинематические факторы и, следовательно, на зависимость $T_c(P)$. Поэтому возможно только качественное рассмотрение. Это следует, в частности, из работы [3], в которой в образцах $\text{Ge}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в зависимости от концентрации Y экспериментально определено влияние внешнего (физического) и внутреннего (химического) давлений на кристаллическую структуру и сверхпроводящие свойства. Выбор такого легирующего элемента был обусловлен тем, что радиусы ионов Y меньше, чем у ионов Ge . Согласно рентгеновским данным, происходило сжатие решетки в такой же степени, как при внешнем давлении до 16 кбар. Оказалось [3], что только расстояние $\text{Cu}(2)\text{--O}(2)$ внутри плоскости CuO_2 имеет качественно различное поведение в случае внешнего и внутреннего давлений. В первом случае оно уменьшалось, во втором оставалось постоянным или увеличивалось. Параметры решетки с ростом x монотонно уменьшались, a — сильнее, чем b и c . Но в этой области давлений наблюдалось различное поведение T_c . Под влиянием гидростатического давления $\Delta T_c(P)$ оказалось равным 0,2 К, а под воздействием внутреннего давления $\Delta T_c(x)$ составляла 2 К. Для обоих давлений наблюдалась лишь корреляция между изменением длины связи $\text{Cu}(2)\text{--O}(4)$ и ΔT_c [3], отражая динамику апикальных атомов $\text{O}(4)$, управляемую внешним давлением, которая играет важную роль в контроле вида зависимости T_c от давления. Теоретически объяснение этим особенностям дано в ряде работ (см., например, [21–23]). В выводах работы [3] подчеркивалось, что со структурной точки зрения применение химического давления эквивалентно воздействию внешнего, однако с точки зрения сверх-

проводящих свойств их действие противоположно. В настоящей статье также имеется качественное несоответствие с экспериментом, поскольку максимумы барической производной dT_c/dP от $(7-y)$ наблюдаются в сильно недодопированных иттриевых образцах [24]. Одним из возможных объяснений такого несоответствия будет то, что зависимость критической температуры (и других свойств) от давления можно представить в виде суммы зависимостей от внешнего давления и внутреннего (химического): $dT_c/dP_\Sigma = dT_c/dP + dT_c/dP_i$. Чем больше dT_c/dP_i , тем меньше нужна добавка dT_c/dP , и наоборот, чем меньше dT_c/dP_i , тем больше dT_c/dP для того, чтобы достигнуть необходимого эффекта. Кроме того, несовпадение происходит из-за влияния на изменение $T_c(P)$ не только величины внутреннего давления, созданного кислородом, но и различных термодинамических и кинематических факторов, что было учтено в работе [20], в которой зависимости $T_c(P)$ и dT_c/dP были даны для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ соединения в виде:

$$T_c(P) = T_c + \left(T_c / T_c^{\max}\right) \Delta T_c^{\max}(P) + T_c^{\max}(P) \beta \left[2(n^{\text{opt}} - n) - \Delta n(P)\right] \Delta n(P), \quad (3)$$

$$dT_c(P)/dP = dT_c^{\max}(P)/dP + T_c^{\max} 2\beta \left[n^{\text{opt}} - n - \Delta n(P)\right] dn(P)/dP, \quad (4)$$

где T_c — максимальное значение T_c в этом соединении с количеством n дырок при $P = 0$, $\beta = 1/(n^{\min} + n^{\max})^2$, $T_c^{\max}(P) = T_c^{\max} + \Delta T_c^{\max}(P)$, а $n(P) = n + \Delta n(P)$.

Второе слагаемое в формулах (3) и (4) характеризует вклады от изменения параметров решетки, связей между слоями и т.д., т.е. «истинный» эффект давления. Третье учитывает изменение количества носителей заряда в CuO_2 плоскостях под влиянием внешнего давления. Это «релаксационный» эффект, обусловленный перераспределением лабильного кислорода. В работах [1,17], а в [20] из уравнения (4) при $P \rightarrow 0$ было получено максимальное значение $dn(P)/dP$ при $(7-y) = 6,8$, что совпадает с полученным в этой статье. Поэтому для объяснения аномального роста $dT_c/dP(7-y)$ необходимо привлечь третье слагаемое в уравнениях (3) и (4), т.е. учесть перераспределение лабильного кислорода.

Таким образом, с предположением, что не только подвижные, но и все дырки в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ образцах влияют на T_c , предсказано, что: 1) можно обнаружить сверхпроводящий материал с $T_c \cong 166$ К; 2) производные dT_c^i/dP_i изменяют свою величину при различном внутреннем давлении кислорода, определяемом начальными окислением, легированием и/или внешним давлением и 3) для каждого из направлений главных кристаллографических осей существует свое T_c .

3. Внутреннее давление в $Tl_2Ba_2CuO_{6+x}$ соединении

Выбор таллиевого образца обусловлен отличием его свойств от свойств соединений $YBa_2Cu_3O_{7-y}$. Так, $Tl_2Ba_2CuO_{6+x}$ (Тl-2201) образцы имеют большой отрицательный коэффициент давления [25]. Было предположено [25,26], что под влиянием внешнего давления T_c уменьшается в результате увеличения концентрации дырок в двумерных CuO_2 плоскостях. В таких образцах переход от металлического несверхпроводящего состояния к сверхпроводящему происходит в результате уменьшения содержания кислорода x . Сверхпроводящие свойства теряются в результате легирования дополнительными дырками в этом нестехиометрическом соединении, содержащем CuO_6 октаэдры. В работах [27,28] сообщалось об увеличении длины главной кристаллографической оси c с ростом T_c , тогда как ось a изменялась на величину на два порядка меньшую. Кроме того, у образцов $Tl_2Ba_2CuO_{6+x}$, полученных всего лишь при различных условиях, « $T_c(x)$ не является однозначной функцией» [29]. Учитывая изложенное выше, для оценки внутреннего давления P_c , создаваемого вдоль оси c кислородом и, фактически, в объеме образца, использовали зависимости длины оси c и изменения концентрации дырок на атом меди Δn_h^c от T_c и x , полученные в работе [28].

Как и в разд. 2.1, величину линейного коэффициента сжимаемости k_c брали из работы [12], а P_c определяли по видоизмененной формуле (1). На рис. 7 дана зависимость P_c от $(6+x)$, где имеется особенность при 6,05. На рис. 8 и 9 построены графики зависимостей $-dT_c^c/dP_c$ и скорости изменения числа дырок вдоль оси c в зависимости от кислородного индекса, $d\Delta n_h^c/dP_c$ от $(6+x)$, на которых при этой же концентрации кислорода наблюдаются максимальное значение производной $(-dT_c^c/dP_c)_{max} = 92,3$ К/ГПа и минимальное $(d\Delta n_h^c/dP_c)_{min} = 0,08$ дырка/ГПа, соответственно. С ростом x при $6+x = 6,07$ появляется минимум в производной $(-dT_c^c/dP_c)_{min} = 55$ К/ГПа, см. рис. 8, и максимум $(d\Delta n_h^c/dP_c)_{max} = 0,20$ дырка/ГПа, см. рис. 9. Такое взаимное изменение этих величин — уменьше-

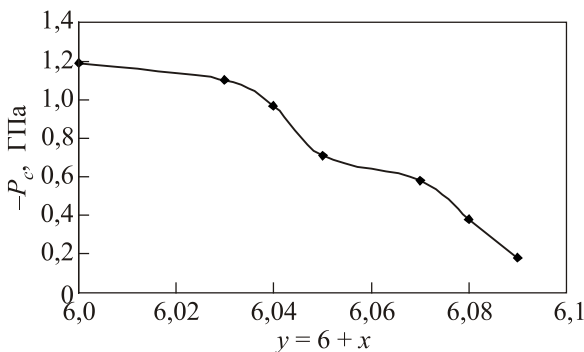


Рис. 7. Изменение внутреннего давления P_c с варьированием кислородного индекса. Знак минус обозначает расширение.

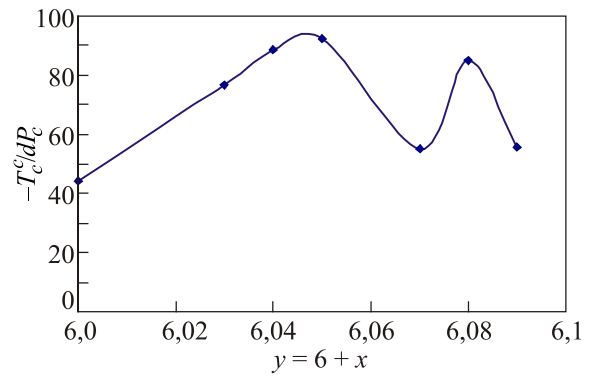


Рис. 8. Изменение производной $(-dT_c^c/dP_c)$ с варьированием показателя кислородного индекса $y = 6 + x$.

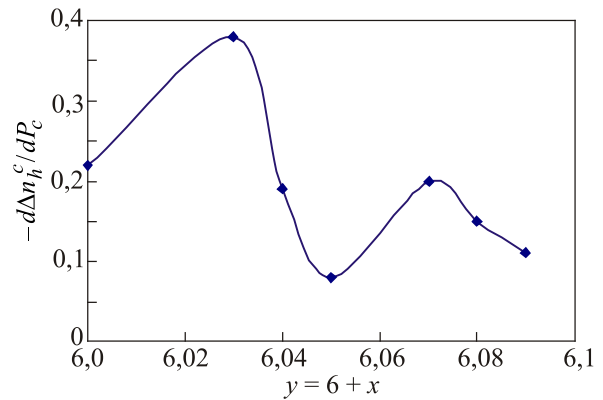


Рис. 9. Зависимости скорости изменения концентрации дырок $d\Delta n_h^c/dP_c$ в плоскостях CuO_2 от изменения кислородного индекса $6 + x$.

ние T_c с увеличением числа дырок и увеличение T_c с уменьшением n_h получено, следуя работе [28].

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе впервые определено внутреннее давление, создаваемое кислородом (дырками), и изучены его свойства в сверхпроводящих купратах $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ и $Tl_2Ba_2CuO_{6+x}$. Показано, что внутреннее давление играет важную роль в механизме появления сверхпроводимости. В процессе объяснения свойств сверхпроводников, находящихся под внешним давлением, необходимо учитывать внутреннее давление в образцах, которое создается не только из-за несоответствия размера заменяемого и легирующего ионов, но и кислородом. В реальном эксперименте с высокими давлениями все усложняется из-за влияния внутреннего и внешнего давлений друг на друга и на вид различных термодинамических и кинематических зависимостей.

1. Keizo Murata, Yoshiki Honda, Hiroyuki Oyanagi, Yoshikazu Nishihara, Hideo Ihara, Norio Terada, Ryoji Sugise, Masayuki Hirabayashi, Madoka Tokumoto, and Yoichi Kimura, *Bull. Electrotech. Lab.* **53**, 37 (1989).

2. P.H. Hor, L. Gao, R.L. Meng, Z.J. Huang, Y.O. Wang, K. Forster, J. Vassiliou, and C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1143 (1987).
3. A.A.R. Fernandes, J. Santamaria, S.L. Bud'ko, O. Nakamura, J. Guimpel, and Ivan K. Shuller, *Phys. Rev. B* **44**, 7601 (1991).
4. H. Fjellvag, P. Karen, A. Kjekshus, and A.F. Andresen, *Physica C* **162**, 49 (1989).
5. N. Nikseresht, A. Khajehnezhad, H. Nadipour, and M. Akhavan, *Physica C* **470**, 285 (2010).
6. В.Ф. Хирный, А.А. Козловский, *УФН* **173**, 679 (2003).
7. В.Ф. Хирный А.А. Козловский, *УФН* **174**, 285 (2004).
8. В.П. Семиноженко, В.Ф. Хирный, *Диссипативные состояния и нелинейные эффекты в неоднородных сверхпроводниках*, Институт монокристаллов, Харьков (2006).
9. Виталий Хирный, Владимир Семиноженко, *Резистивные состояния гранулированных сверхпроводников*, Palmarium Academic Publishing, Saarbrucken, Германия (2012).
10. В.Б. Лазарев, И.С. Шапльгин, Э.А. Тищенко, *Труды I Всесоюзного совещания «Физикохимия и технология высокотемпературных сверхпроводящих материалов»* Москва, 13–15 сентября 1988, Наука, Москва (1988), с. 10.
11. J.D. Jorgensen, H. Shaked, D.G. Hinks, B. Debrowski, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, W.K. Kwok, L.Y. Nunez, and H. Claus, *Physica C* **153–155**, 578 (1988).
12. A.I. Cornelius, S. Klotz, and J.S. Schilling, *Physica C* **197**, 209 (1992).
13. H. Ubara, E. Cyanagi, and K. Murata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 1603 (1988).
14. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела*, Мир, Москва (1979) (N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Rinehart and Winston, NY (1976)).
15. Z.Z. Wang, J. Clayhold, N.P. Ong, J.M. Tarascon, L.H. Greene, W.R. McKinnon, and G.W. Hull, *Phys. Rev. B* **36**, 7222 (1987).
16. Д.Т. Макерт, Я. Даличауч, М.Б. Мейпл, в сб.: *Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников*, Д.М. Гинзберг (ред.), Мир, Москва (1990) (*Physical Properties of High Temperature Superconductors*, D.M. Ginsberg (ed.), World Scientific (1989)).
17. C.C. Almasan, S.H. Han, B.W. Lee, L.M. Paulius, M.B. Maple, B.W. Veal, J.W. Downey, and A.P. Paulikas, Z. Fisk, and J.E. Schirber, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 680 (1992).
18. J. Sieburger and J.S. Schilling, *Physica C* **173**, 403 (1991).
19. X.J. Chen, C.D. Gong, and Y.B. Yu, *Phys. Rev. B* **61**, 3691 (2000).
20. R.P. Gupta and M. Gupta, *Phys. Rev. B* **51**, 11760 (1995).
21. И.В. Берман, Н.Б. Брандт, *ФHT* **16**, 1227 (1990) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **16**, 702 (1990)].
22. В.М. Гвоздилов, *ФHT* **19**, 1285 (1993) [*Low Temp. Phys.* **19**, 914 (1993)].
23. А.П. Сайко, В.Е. Гусаков, *ФHT* **22**, 748 (1996) [*Low Temp. Phys.* **22**, 575 (1996)].
24. W.H. Fietz, R. Quenzel, H.A. Ludwig, K. Grube, S.I. Schlachter, F.W. Nornung, T. Wolf, A. Erd, M. Klaser, and G. Muller-Vogt, *Physica C* **270**, 258 (1996).
25. N. Mori, H. Takahashi, Y. Shimakawa, T. Monako, and Y. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 3839 (1990).
26. F. Izumi, *Physica C* **190**, 35 (1991).
27. Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Monako, H. Igarashi, F. Izumi, and H. Asano, *Phys. Rev. B* **42**, 10165 (1990).
28. Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Manako, and H. Igarashi, *Phys. Rev. B* **40**, 11400 (1989).
29. Н.Н. Колесников, М.П. Кулаков, М.Ф. Нефедова, В.Г. Тиссен, *СФХТ* **6**, 281 (1993).

The internal pressure in superconductors created by oxygen

V.F. Khirnyi

The internal (chemical) pressure P_i created by oxygen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ and $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+x}$ samples is determined for the first time using the analytical method, its properties are studied. Predicted are the critical temperatures T_c , the values of dT_c / dP_i for the main crystallographic axes, as well as the possibility to synthesize the compounds $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ and $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+x}$ with $T_c \cong 166$ and 92 K, respectively.

PACS: 74.62. Fj Effects of pressure;
74.72.-h Cuprate superconductors;
 74.72. Jt Other cuprates, including Tl and Hg-based cuprates.

Keywords: internal (chemical) pressure, critical temperatures, derivative of temperature with respect to pressure, cuprates.