Физика низких температур, 1997, т. 23, № 4, с. 365–371

Релаксация намагниченности в монокристаллах сверхпроводящего фуллерида K_3C_{60}

В. А. Бунтарь, Ф. М. Зауерцопф, Х. В. Вебер

Atominstitut der Österreichischen Universitäten, Schüttelstr. 115, A-1020 Wien, Austria

А. Г. Бунтарь

Винницкий государственный технический университет, Украина, 286021, г. Винница, Хмельницкое ш., 95

Х. Куцмани, М. Халушка

Institut für Festkörperphysik, Universtät Wien, Strudlhofgasse 4, A-1090 Wien, Austria

Статья поступила в редакцию 10 сентября 1996 г.

Магнитные релаксационные процессы в сверхпроводящем фуллериде K_3C_{60} исследовались на монокристаллических образцах в широком интервале температур и внешних магнитных полей. В образцах со 100% сверхпроводящей фазой наблюдается логарифмическая временная зависимость намагниченности $M(t)$. Нормализованная скорость релаксация во всей области магнитных полей возрастает с ростом температуры. Значения энергии активации крипа вихрей находятся в области от 10 до 80 мэВ, и на ее температурной зависимости наблюдается максимум. Из измерений на образцах с неидеальной стехиометрией сделан вывод, что неоднородности сильно влияют на релаксационные процессы и могут полностью маскировать логарифмическую зависимость $M(t)$.

Магнітні релаксаційні процеси у надпровідному фулериді K_3C_{60} досліджено на монокристалічних зразках у широкому інтервалі температур і зовнішніх магнітних полів. У зразках з 100% надпровідною фазою спостерігається логарифмічна термінова залежність намагніченості $M(t)$. Нормалізована швидкість релаксації у всій області магнітних полів зростає з ростом температури. Значення енергії активації крипу вихорів розташовані в області від 10 до 80 меВ, і на її температурній залежності спостерігається максимум. Із вимірювань на зразках з неідеальною стехіометрією зроблено висновок, що неоднорідності сильно впливають на релаксаційні процеси і можуть повністю маскувати логарифмічну залежність $M(t)$.

PACS: 74.70.Ge, 74.70.Wz, 74.25.Ha

1. Введение

Измерения релаксации намагниченности являются одним из наиболее универсальных методов исследования необратимых свойств сверхпроводников II рода и дают возможность получить информацию о пиннинге вихрей Абрикосова, их динамических свойствах, природе критического состояния и т.д. Обычно релаксацию описывают с помощью энергии активации крипа вихрей U_0 («flux creep activation energy» (FCAE)). Модель Андерсона—Кима [1], в частности, предполагает однородный барьер для депиннинга магнитных вихрей и ведет к логарифмической временной зависимости намагниченности вида

$$M(t) = M_0[1 - (kT/U_0)\ln(t/t_0)] , \qquad (1)$$

где M_0 — значение намагниченности в начальный момент времени; t_0 — постоянная времени.

Экспериментальные исследования релаксации намагниченности на ВТСП материалах, показывают, что логарифмическая зависимость наблюдается в большинстве случаев [2–9], и активационная энергия U_0, полученная их этих измерений, увеличивается с ростом температуры [3,4,6–8,10]. Было предложено несколько теоретических моделей для объяснения этого явления, в частности, переход в состояние вихревого стекла [11], нарушение межгранульных связей [6], перколяция вихрей в случайном распределении потенциала пиннинга [4], нелинейная зависимость потенциала пиннинга $U_p(j)$, где j — плотность тока [5,12], коллективный пиннинг [13] и др.

Многие свойства фуллереновых сверхпроводников (ФС), такие, например, как относительно высокая температура перехода и очень большое значение параметра Гинзбурга—Ландау, подобны свойствам ВТСП [14–19]. Кроме вышеуказанно-

© В. А. Бунтарь, Ф. М. Зауерцопф, Х. В. Вебер, А. Г. Бунтарь, Х. Куцмани, М. Халушка, 1997

го, такая же сильная, как и в ВТСП, релаксация намагниченности в смешанном состоянии экспериментально наблюдается и в фуллеридах. Однако у этих двух типов сверхпроводников есть и существенное отличие. В то время как сверхпроводимость в ВТСП двумерна и сильно анизотропна, ФС являются трехмерными сверхпроводниками с кубической решеткой.

Таким образом, исследования временной релаксации намагниченности в ФС и сравнение полученных данных с результатами на ВТСП представляют существенный интерес. Однако, несмотря на то что прошло уже несколько лет со дня открытия сверхпроводимости в допированных металлами фуллеридах [20], до настоящего времени было опубликовано лишь несколько экспериментальных результатов исследований пиннинга вихрей [21–22] и магнитной релаксации [23–26]. Оценки, проведенные в [23], дают значения энергии активации в ФС порядка 10^{-2} эВ. Однако следует отметить, что все предыдущие измерения были выполнены на порошках и релаксация намагниченности обычно не имела логарифмического характера [24]. В некоторых измерениях (на $RbCs_2C_{60}$) наблюдались даже пики на зависимости $M(t)$. Такое поведение может быть связано с взаимодействием между зернами в порошкообразных образцах и со слабыми межгранульными связями, которые могут существовать в образцах плохого качества. Эти факторы могут существенно влиять на релаксационный процесс намагниченности.

В настоящем сообщении представлены результаты исследования магнитной релаксации, полученные на кристаллах ФС. Эти измерения были проведены на образцах различного качества. Наши эксперименты показали, что нестабильности вихревой системы, возникающие из-за присутствия в образце слабых связей и неоднородностей, полностью маскируют логарифмический процесс. Магнитная релаксация в кристаллах хорошего качества имеет ярко выраженный логарифмический характер, что позволяет рассчитать величины нормализованной скорости релаксации S и энергии активации крипа вихрей U_0 в широкой области температур и магнитных полей. Мы получили, что температурная зависимость U_0 имеет пологий пик, а величина энергии активации лежит в интервале от 10 до 80 мэВ в области температур от 5 К до T_c.

2. Эксперимент

Основной целью настоящей работы является экспериментальное исследование релаксации намагниченности на образцах хорошего качества для того, чтобы избежать влияния межгранульных токов. С этой целью измерения проводились на кристаллических образцах K_3C_{60}, имеющих 100% сверхпроводящей фазы. В дополнение к этому мы проводили измерения также на кристаллических образцах с различными объемами сверхпроводящих фаз (от 25 до 100%) для того, чтобы исследовать влияние несверхпроводящих неоднородностей на процесс релаксации.

В качестве источника калия использовался KN_3, который может быть взвешен в малых количествах на воздухе.

Образцы S1 и S2

Образец S1 представляет собой набор из четырех кристаллов K_3C_{60}, запаянных в кварцевую капсулу. Общая масса этих кристаллов равна 13,2 мг. Предварительные магнитные измерения на постоянном токе показали 100% экранирование магнитного поля и 9% эффект Мейсснера.

В дальнейшем два из этих кристаллов были запаяны в отдельные кварцевые капсулы. Один из них (образец S2) был использован для магнитных измерений. Рентгеновские исследования на другом кристалле показали наличие хорошо различимых [111], [222] и [333] отражений, соответствующих составу K_3C_{60}. Никаких признаков чистого C_{60} обнаружено не было. Кроме того, рентгеновский анализ показал существование в образце мозаичной структуры с 3°-ой дезориентацией между блоками.

СКВИД измерения на постоянном токе на втором кристалле (S2) показали 100% экранирование и 10% эффект Мейсснера. Температура сверхпроводящего перехода T_c этого образца составляла 19,2 К. Магнитные измерения на переменном токе, проведенные на этом образце, не выявили признаков гранулярности для сверхпроводящих токов [27].

Образец S3

С помощью СКВИД измерений на постоянном токе на этом образце установлено, что он обладает 25% экранированием. Эксперименты по нейтронной дифракции показали существование в образце мозаичной структуры с 5°-ой разориентацией между блоками. Кроме того, отношение интенсивностей I_{220}/I_{311} равно 1,3, что лежит между ожидаемыми значениями 1,8 и 0,64 для чистого C_{60} и K_3C_{60} соответственно. Таким образом, нет сомнений, что этот кристалл представляет собой смесь

фазы K_3C_{60} и фазы, содержащей меньшее количество калия.

Образец S4

Этот кристалл имеет массу 4 мг. На рентгенограмме наблюдались интенсивные линии, принадлежащие C_{60}, и более слабые пики, соответствующие соединению K_3C_{60}. У этого образца также была обнаружена 5°-ая дезориентация блоков. СКВИД измерения на постоянном токе показали, что $T_c = 19{,}5$ K, экранирование магнитного поля равно 65%, а эффект Мейсснера составляет 7%.

Магнитные измерения на постоянном токе проводились на коммерческом СКВИД магнитометре «Quantum Design» в области от 5 K до $T_c \sim 19$ K. Внешнее магнитное поле менялось в пределах $\mu_0 H_{c_1} << 0{,}1$ Тл $\le \mu_0 H \le 1$ Тл $<< \mu_0 H_{irr}$, т.е. измерения проводились в условиях, когда поле проникало в образец. Во всех случаях скорость роста магнитного поля до определенного значения составляла 28 мТл/с. Чувствительность нашего магнитометра была не хуже 10^{-8} А·м^2. Магнитная релаксация измерялась в течение $5 \cdot 10^4$ с. Измерения проводились следующим образом. Образец охлаждался от $T = 30$ K $> T_c$ до заданной температуры $T < T_c$ в нулевом магнитном поле. После стабилизации температуры создавалось внешнее магнитное поле H_{ex}, и магнитный момент образца m измерялся при фиксированных T и H_{ex}. Первое измерение магнитного момента завершалось через $t_0 = 80$ с после стабилизации поля. Последующие измерения проводились через каждые 60–63 с. Данные, полученные на образцах S1 и S2, практически одинаковы, поэтому в настоящем сообщении мы приводим в основном данные для S1, а также для образцов S3 и S4.

3. Результаты и их обсуждение

Результаты измерений магнитной релаксации, полученные для образцов S3 и S4 с неполным экранированием поля (неидеальной стехиометрией), представлены на рис. 1 и 2 при различных температурах и магнитных полях. Как видно, релаксация явно нелогарифмическая и, более того, на зависимостях $m(t)$ наблюдаются скачки намагниченности. Для того чтобы проверить возможные нестабильности нашей экспериментальной измерительной системы, те же самые измерения

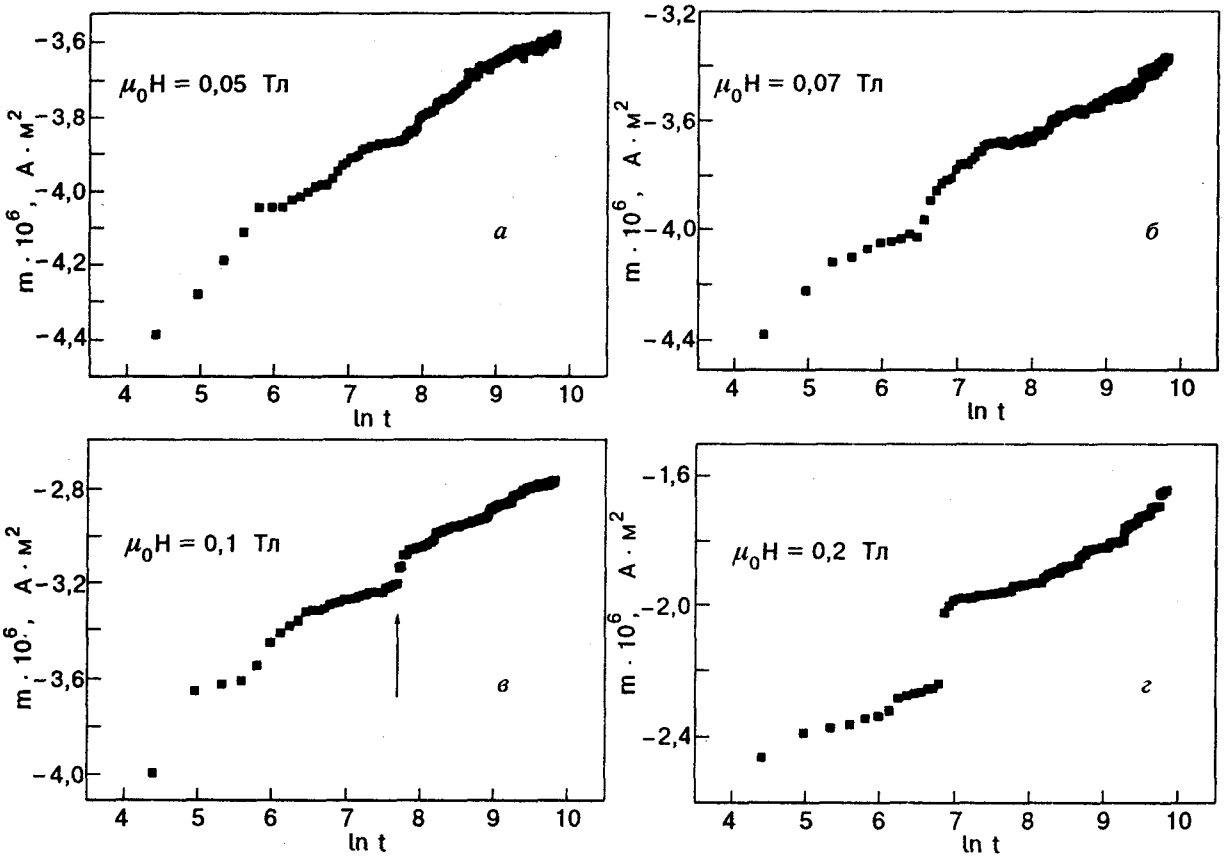

Рис. 1. Временная зависимость магнитного момента в образце S3 при $T = 5$ K в различных внешних полях.

были проведены на другом, некоммерческом СКВИД магнитометре. Хотя большинство мелких скачков на кривых $m(t)$ были не различимы из-за худшей чувствительности этого прибора, большие скачки были ясно видны. Кроме того, на коммерческом магнитометре мы провели измерения релаксации на монокристалле Bi-1212, результаты которых продемонстрировали идеально плавную логарифмическую зависимость. Таким образом, из всего вышесказанного мы можем заключить, что нелогарифмическая релаксация намагниченности является внутренней особенностью образцов с неидеальной стехиометрией. В связи с этим можно предположить, что к нелогарифмической релаксации в порошкообразных образцах, наблюдаемой в работах [24–26], привело наличие аналогичных неоднородностей.

Амплитуда наблюдаемых нами скачков намагниченности возрастает с увеличением магнитного поля (рис. 1). В то же самое время зависимости $m(t)$ становятся более плавными с увеличением температуры (рис. 2). Эти факты свидетельствуют в пользу того, что термофлуктуации, как и сила межвихревого отталкивания, играют важную роль в релаксационном процессе. В результате скачков величина магнитного момента может понижаться на 15–20%. Этот процесс может занимать как очень короткие, так и довольно длительные промежутки времени, как это видно из рис. 3, если учесть, что интервал между двумя экспериментальными точками равен приблизительно одной минуте. Наши эксперименты показали, что возможны три основных типа скачков магнитного момента. Это либо набор небольших скачков (рис. 3,*а*), либо один большой скачок, завершающийся в течение нескольких минут более быстрой релаксацией (рис. 3,*б*), либо чередующиеся процессы быстрой и медленной релаксации (рис. 3,*в*).

Скачки могут быть объяснены, если принять во внимание тот факт, что образцы имеют неидеальную стехиометрию, а следовательно, что сверхпроводящие области окружены либо отделены друг от друга несверхпроводящими. В этом случае диффузия магнитных вихрей может быть затруднена имеющимися в образце неоднородностями, обусловленными мозаичной структурой, наличием в образце двух и более фаз, границами зерен и др. Все эти факторы могут существенно влиять на процесс релаксации, и поэтому ожидаемая логарифмическая зависимость от времени может быть частично или полностью замаскирована.

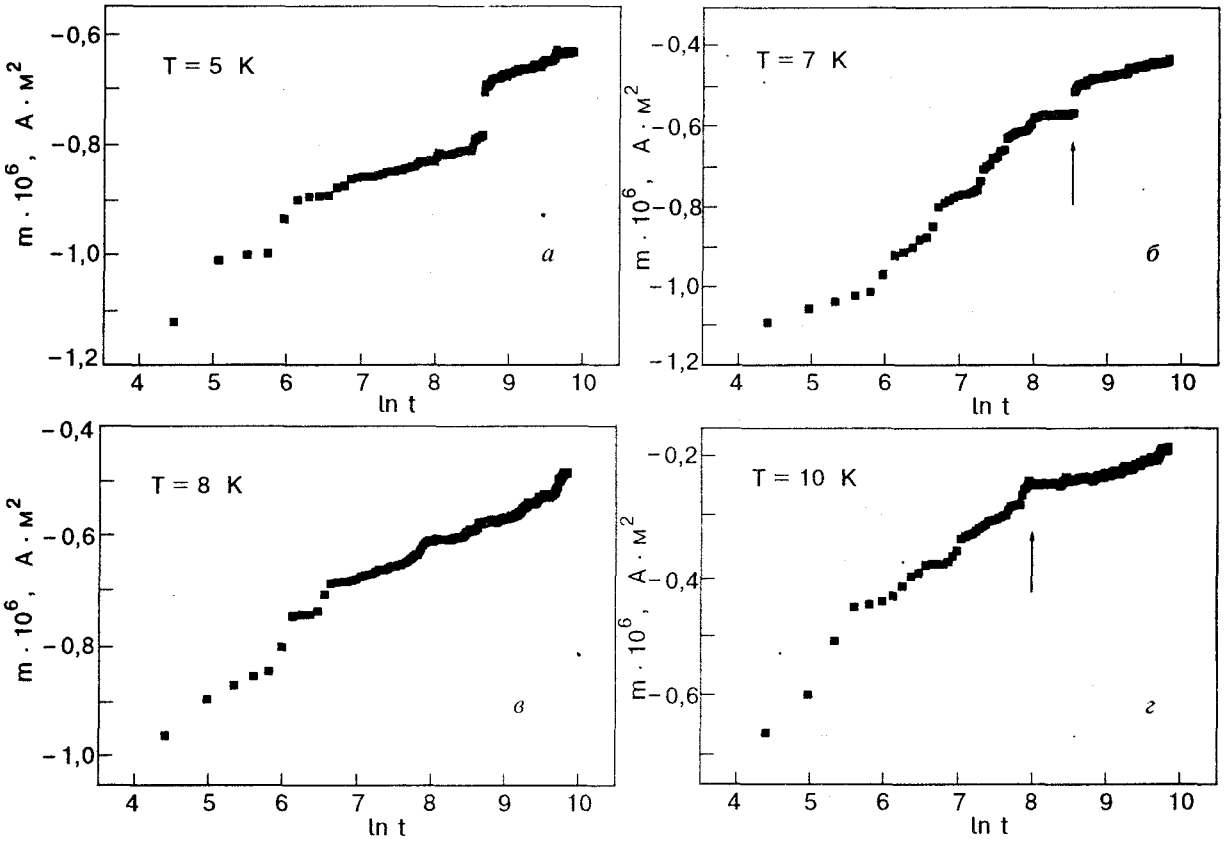

Рис. 2. Временная зависимость магнитного момента в образце S3 в магнитном поле $\mu_0 H_{ex} = 0{,}5$ Тл при различных температурах.

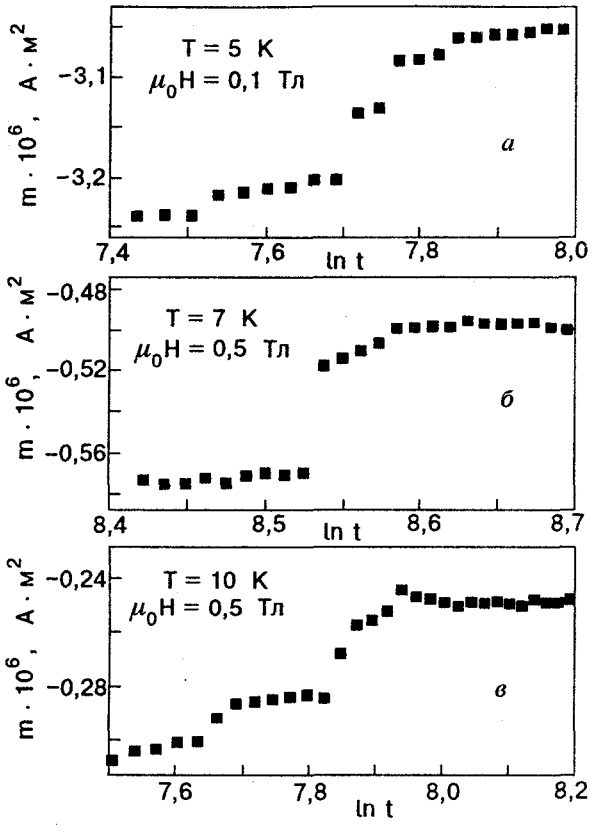

Рис. 3. Временная зависимость магнитного момента в образце S3 во время скачков, указанных стрелками на рис. 1 и 2.

Релаксация, полученная на образцах S1 и S2 со 100% экранированием поля, имеет совершенно другой характер. Временные зависимости магнитного момента для образца S1 во внешнем магнитном поле $\mu_0 H_{ex} = 0{,}1$ Тл и при температуре от 5 до 15 K представлены на рис. 4. Все результаты, полученные для образца S2, практически полностью идентичны результатам для образца S1 и хорошо согласуются с логарифмической зависимостью, которая описывается уравнением (1). Скорость релаксации $\delta m(t)/\delta \ln t$ линейно понижается с ростом температуры и стремится к нулю при некоторой температуре $T_0 \sim 18{,}1\ \mathrm{K} < T_c$, одной и той же для всех внешних полей, используемых в наших экспериментах. Подобная зависимость наблюдалась в работе [2] на гранеориентированных образцах $YBa_2Cu_3O_7$.

Температурная зависимость энергии активации может быть получена из измеренной магнитной релаксации с помощью уравнений [28]

$$U_0 = \frac{k_b T}{S}, \quad S = \frac{1}{M_0}\frac{\delta M}{\delta \ln t}, \qquad (2)$$

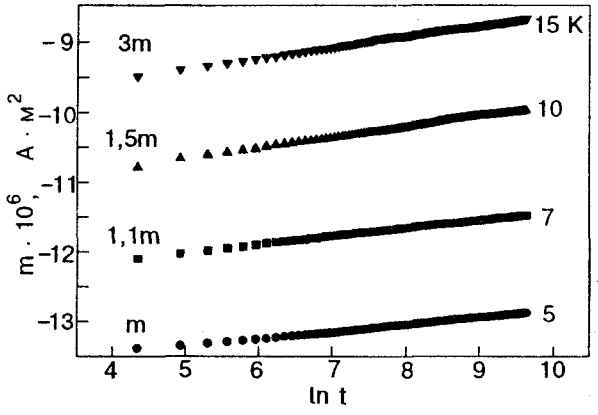

Рис. 4. Временная зависимость магнитного момента в образце S1 в поле $\mu_0 H_{ex} = 0{,}1$ Тл. Экспериментальные значения m при 7, 10 и 15 K умножены на коэффициенты 1,1; 1,5 и 3 соответственно для удобства изображения.

где S — нормализованная скорость релаксации, а M_0 — величина намагниченности после приложения магнитного поля. Для расчетов S и U_0 мы использовали в качестве M_0 первое измеренное значение намагниченности $M_0(t)$.

Температурные зависимости S и U_0 в различных внешних магнитных полях представлены на рис. 5,*а* и 5,*б* соответственно. Нормализованная скорость релаксации растет с повышением температуры и магнитных полей. Это противоречит полученным ранее результатам [25], согласно которым $S(T)$ имеет либо широкий максимум, либо плато. Это может быть связано с тем, что эксперименты в работе [25] проводились на порошкообразных образцах.

Энергия активации крипа вихрей, как показано на рис. 5,*б*, сначала растет с температурой, а затем, достигнув максимума при определенном значении T_m, понижается. Температура T_m понижается почти линейно с ростом внешнего поля. Возрастание U_0 с температурой наблюдалось также во многих экспериментах на ВТСП [3,10,12,29,30]. Для объяснения этого эффекта были предложены различные теоретические модели, такие, например, как однородный крип вихрей [3], распределение потенциала пиннинга [12] или перколяция крипа вихрей в случайном распределении потенциала пиннинга [31].

Таким образом, в настоящей работе в результате проведенных экспериментальных исследований нормированной скорости релаксации и энергии активации крипа вихрей на кристаллических образцах сверхпроводящего фуллерида K_3C_{60} было показано, что неоднородности в сверхпроводнике

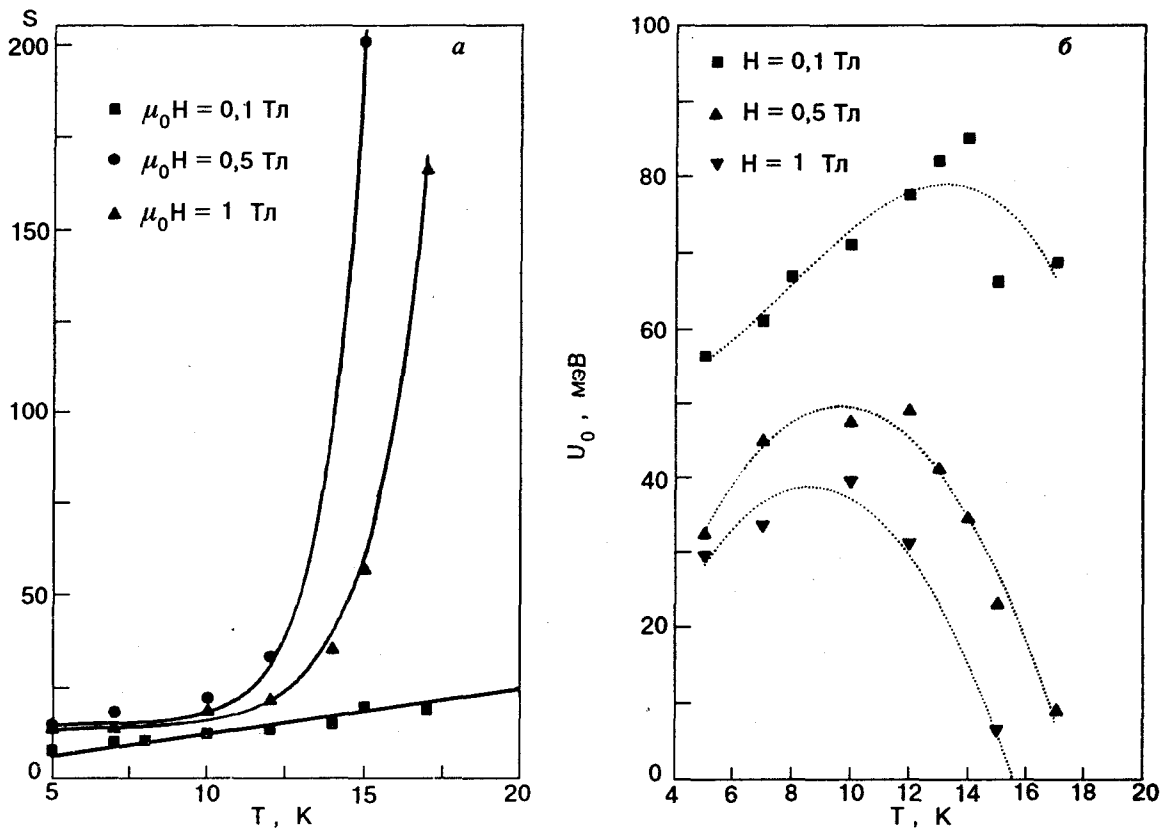

Рис. 5. Температурные зависимости нормализованной скорости релаксации (*а*) и энергии активации крипа вихрей (*б*), рассчитанные с помощью уравнения (2).

могут полностью маскировать логарифмическую зависимость, в то время как в образцах хорошего качества релаксация следует закону $M \sim \ln t$. Нормализованная скорость релаксации непрерывно возрастает с температурой, по крайней мере до $T = 17\ \text{K} \equiv 0{,}88T_c$. Температурная зависимость энергии активации имеет пик при некоторой температуре T_m, которая линейно возрастает с ростом магнитного поля.

Авторы выражают признательность профессору Д. Е. Фишеру (университет Пенсильвания) за любезно предоставленные для исследований кристаллы K_3C_{60}.

Эта работа выполнена в рамках проектов Fonds zer Förderung der Wissenschaftlichen Forschung, Вена, Австрия, контракт № P11177-PHY, и Federal Ministry of Science, Research and Culture (Osteuropaförderung), Вена, контракт № 45.338-1.

1. P. W. Anderson and Y. B. Kim, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 39 (1964).
2. A. Gurevich and H. Küpfer, *Phys. Rev.* **B48**, 6477 (1993).
3. I. A. Campbell, L. Fruchter, and R. Cabanel, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1561 (1990).
4. A. Gurevich, H. Küpfer, and C. Keller, *Europhys. Lett.* **15**, 789 (1991).
5. M. P. Maley, J. O. Willis, H. Lessure, and M. E. McHenry, *Phys. Rev.* **B42**, 2639 (1990).
6. C. Keller, H. Küpfer, A. Gurevich, R. Meier-Hirmer, T. Wolf, R. Flükiger, V. Selvamanickam, and K. Salama, *J. Appl. Phys.* **68**, 3498 (1990).
7. Y. Y. Xue, Z. J. Huang, H. H. Fang, W. C. Chan, P. H. Hor, C. W. Chu, M. L. Norton, and H. Y. Tang, *Physica* **C194**, 194 (1992).
8. Y. Xu, M. Suenaga, A. R. Moodenbaugh, and D. O. Welch, *Phys. Rev.* **B40**, 10882 (1989).
9. M. F. Schmidt, N. E. Israeloff, and A. M. Goldman, *Phys. Rev.* **B48**, 3404 (1993).
10. Y. R. Sun, J. R. Thompson, D. K. Christen, F. Holtzberg, A. D. Marwick, and J. G. Ossandon, *Physica* **C194**, 403 (1992).
11. D. S. Fisher, M. P. A. Fisher, and D. A. Huse, *Phys. Rev.* **B43**, 130 (1991).
12. J. Z. Sun, C. B. Eom, B. Lairson, J. C. Bravman, and T. H. Geballe, *Phys. Rev.* **B43**, 3002 (1991).
13. K. Yanafuji, T. Fujiyoshi, T. Toko, and T. Matsushita, *Physica* **C159**, 743 (1989).
14. В. М. Локтев, *ФНТ* **18**, 217 (1992).
15. A. P. Ramirez, *Supercond. Rev.* **1**, 1 (1994).
16. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito, *Physical Properties of High Temperature Superconductors IV*, Donald M. Ginsberg (ed.), World Seientific Publishing Co., Singapore (1994).
17. V. Buntar and H. W. Weber, *ФНТ* **22**, 231 (1996).
18. V. Buntar and H. W. Weber, *Superconductor Science and Technology* **9**, 559 (1996).
19. V. Buntar, F. M. Sauerzopf, and H. W. Weber, *Austral. J. Phys.* (to be published).

20. A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, and A. R. Kortan, *Nature* **350**, 600 (1990).
21. V. Buntar, *Phys. Lett.* **A184**, 131 (1993).
22. V. Buntar and A. G. Buntar, *Phys. Rev.* **B51**, 1311 (1995).
23. C. Politis, V. Buntar, W. Krauss, and A. Gurevich, *Europhys. Lett.* **17**, 175 (1992).
24. C. L. Lin, T. Mihalishin, M. M. Labes, N. Bykovetz, Q. Zhu, and J. E. Fischer, *Solid State Commun.* **90**, 629 (1994).
25. M.- W. Lee, M.-F. Tai, and S.-C. Luo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 126 (1995).
26. V. Buntar (to be published).
27. V. Buntar, F. M. Sauerzopf, H. W. Weber, J. E. Fischer, H. Kuzmany, M. Haluska, and C. L. Lin, *Fullerenes: Chemistry, Physics and New Directions III*, K. M. Kadish and R. S. Ruoff (eds.), Penningron, NJ (1996).
28. M. R. Beasley, R. Labusch, and W. W. Webb, *Phys. Rev.* **181**, 682 (1969).
29. C. W. Hagen and R. Griessen, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2857 (1989).
30. C. Keller, H. Küpfer, E. Meier-Hirmer, U. Wiech, V. Selvamanickam, and K. Salama, *Cryogenics* **30**, 401 (1990).
31. A. Gurevich, *Phys. Rev.* **B42**, 4857 (1991).

Relaxation of magnetization in single crystals of superconducting fulleride K_3C_{60}

V. A. Buntar, F. M. Sauerzopf, H. W. Weber, A. G. Buntar, H. Kuzmany, and M. Haluska

Magnetic relaxation process in the superconducting fulleride K_3C_{60} was measured on singlecrystal samples in a wide range of temperature and magnetic fields. A logarithmic $M(t)$ dependence was observed in samples with a 100% superconducting fraction. The normalized relaxation rate increases with temperature in the whole range of magnetic fields. The values of the flux creep activation energy are found to be in the range from 10 to 80 meV with a peak in its temperature dependence. It was observed from the measurements on samples with non perfect stoichiometry that inhomogenieties strongly affected the relaxation process and might mask the logarithmic behavior.