Физика низких температур, 1996, т. 22, № 11, с. 1360–1363

Релаксация температуры сверхпроводящего перехода $ReBa_{1,5}Sr_{0,5}Cu_3O_x$ (Re = Y, Gd) под давлением

М. Баран, Л. Гладчук, В. П. Дьяконов*, В. И. Маркович*, И. М. Фита*, Г. Шимчак

Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Lotnikov 32/46, 02-668 Warsaw, Poland

* *Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины, Украина, 340114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72*

Изучено влияние давления до 1 ГПа на сверхпроводящее состояние керамики $ReBa_{1,5}Sr_{0,5}Cu_3O_x$ (Re = Y, Gd) методом магнитных измерений. Показано, что релаксация T_c вызвана переупорядочением кислорода в CuO-цепочках, определены времена релаксации T_c под давлением, которые увеличиваются с ростом x. Разделены эффекты, связанные с изменением объема решетки и упорядочением ионов кислорода под давлением, и установлена зависимость их от кислородного индекса. Эффект, вызванный упорядочением ионов кислорода, резко возрастает с уменьшением x. Полный эффект $dT_c/dP \approx 20$ К·ГПа$^{-1}$ для системы с Re = Y ($x = 6,56$) является наибольшей величиной для ВТСП со структурой 123.

За допомогою магнітних вимірювань вивчено вплив тиску до 1 ГПа на надпровідний стан кераміки $ReBa_{1,5}Sr_{0,5}Cu_3O_x$ (Re = Y, Gd). Показано, що переупорядкування кисню в CuO-ланцюжках спричиняє релаксацію T_c, знайдено часи релаксації під тиском, які збільшуються із зростанням x. Розділено ефекти, пов'язані із зміною об'єму гратки та упорядкуванням іонів кисню під тиском, і установлено залежність їх від кисневого індексу. Ефект, спричинений упорядкуванням іонів кисню, різко зростає із зменшенням x. Повний ефект $dT_c/dP \approx 20$ К·ГПа$^{-1}$ для системи з Re = Y ($x = 6,56$) є найбільшою величиною для ВТНП з структурою 123.

Хорошо известно, что температура сверхпроводящего перехода T_c закаленных образцов $YBa_2Cu_3O_x$ является функцией концентрации и степени упорядочения ионов кислорода в элементарной ячейке [1–4]. Неравновесное состояние в ВТСП оксидах может быть индуцировано и давлением [5,6].

В настоящей работе мы исследовали барическую зависимость T_c соединений $ReBa_{1,5}Sr_{0,5}Cu_3O_x$ (Re = Y и Gd) при различных уровнях допирования кислородом ($x = 6,56$–$6,95$) и температурную зависимость намагниченности $M(T)$ при фиксированных давлениях. Магнитные измерения под давлением (до 1 ГПа) в диапазоне температур 4,2–100 К впервые выполнены с использованием миниатюрного контейнера типа пистон-цилиндр, помещенного в вибрационный магнитометр PAR Model 450. Величина давления определялась при низких температурах с помощью Sn-манометра.

Методика приготовления орторомбической керамики $ReBa_{2-y}Sr_yCu_3O_x$ с заданным кислородным индексом, ее электрофизические свойства подробно описаны в работах [7–10]. Содержание кислорода в образцах определялось методом иодометрического титрования с точностью $\pm 0,03$. Исследуемые образцы имели форму цилиндров диаметром $\approx 1,1$ мм, длиной ≈ 6 мм.

Температура T_c определялась путем линейной экстраполяции намагниченности $M_{ZFC}(H = 10$ Э$)$ к нулевому значению. Из измерений $M(T)$ установлено, что сверхпроводимость исследованных соединений исчезает при $x < 6,6$. В отличие от зависимости $T_c(x)$ с двумя плато при 60 и 90 К, для $YBa_2Cu_3O_x$ частичное замещение бария стронцием приводит к монотонной зависимости $T_c(x)$ для $GdBa_{1,5}Sr_{0,5}Cu_3O_x$, а в системе $YBa_{1,5}Sr_{0,5}Cu_3O_x$ — к исчезновению плато при 90 К и появлению плато при 40 К. Приложенное гидростатическое давление увеличивает T_c всех исследованных соединений, причем это увеличение возрастает с уменьшением кислородного индекса. В работе [6] показано, что сильный рост T_c в кислородно-дефицитном соединении $YBaCuO_x$ обусловлен проявлением двух эффектов давления, связанных как с уменьшением объема элементарной ячейки, так и с упорядочением кислорода в CuO_x-цепочках. Поэтому в наших экспериментах основное внимание уделялось изучению влияния этих эффектов на критические параметры сверхпроводящего состояния исследуемых систем.

Хотя наша методика позволяла создавать давление только при комнатной температуре T_{RT}, мы смогли разделить эффекты, вызванные изменением объема решетки и упорядочением кислорода под давлением, учитывая температурную зависимость процесса кислородного упорядочения. Необходимо отметить, что данная методика разделения двух барических эффектов без использования устройства для изменения давления при низких температурах, как в [6], применена впервые. Проводили несколько циклов измерений, сначала контейнер с образцом сразу же после создания давления быстро охлаждали, чтобы максимально уменьшить эффект кислородного упорядочения. Минимальное время от момента создания давления до охлаждения образца до температур, при которых релаксация практически отсутствует, составляло 10–15 мин. В результате была получена зависимость $T_c(P)$, обусловленная только сжатием образца — истинный эффект давления $(dT_c/dP)_i$. После выполненного цикла измерений контейнер с образцом при максимальном давлении выдерживали при T_{RT} определенное время, вновь охлаждали и измерения повторялись. В результате зафиксировано смещение кривых $M(T)$ в сторону высоких температур в зависимости от времени выдержки t под давлением, указывающее на релаксационный характер зависимости $T_c(P,T)$, которая представлена на рис. 1. После снятия давления система через определенное время релаксирует в начальное состояние.

По аналогии с изменением T_c в процессе «старения» закаленных неравновесных образцов [1–4] полученная зависимость критической температуры от времени выдержки под давлением позволяет утверждать, что наблюдаемые релаксация и гистерезис барической зависимости T_c есть прямое следствие переупорядочения ионов кислорода, индуцированного давлением. Максимальный эффект кислородного упорядочения на T_c под давлением наблюдается при наибольшем дефиците кислорода и практически отсутствует при $x = 6,93–6,95$. Это

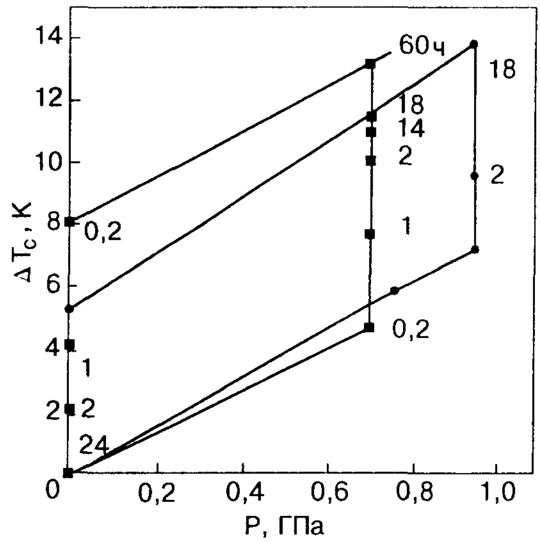

Рис. 1. Зависимость увеличения T_c от давления (при его циклическом изменении) образцов $GdBa_{1,5}Sr_{0,5}Cu_3O_{6,63}$ (●), $YBa_{1,5}Sr_{0,5}Cu_3O_{6,56}$ (■). Возле экспериментальных точек указано время выдержки в часах после создания и сброса давления.

показывает, что величина эффекта кислородного упорядочения $(dT_c/dP)_0$ зависит от степени порядка атомов кислорода в плоскостях CuO-цепочек, который повышается как с ростом x, так и под давлением. Вышесказанное подтверждается также результатами измерения dT_c/dP в системе $GdBa_2Cu_4O_8$, родственной Re 123 и имеющей стабильное содержание кислорода, показывающими, что изменения T_c, связанные только со сжатием образца, не зависят от времени выдержки под давлением [11].

В $GdBa_{1,5}Sr_{0,5}Cu_3O_x$ полный эффект давления dT_c/dP, а также $(dT_c/dP)_i$ и $(dT_c/dP)_0$ монотонно возрастают с уменьшением x, в отличие от поведения dT_c/dP в $YBa_{1,5}Sr_{0,5}Cu_3O_x$, отражающего присутствие плато на зависимости $T_c(x)$ и в $YBa_2Cu_3O_x$ имеющего резкий максимум при $x = 6,7$ [6]. Эффект, связанный с упорядочением кислорода под давлением, сильнее зависит от кислородного индекса, чем истинный эффект давления. В содержащих Sr системах влияние давления на T_c проявляется сильнее, чем в чистых $YBa_2Cu_3O_x$. Так, в соединении $YBa_{1,5}Sr_{0,5}Cu_3O_{6,56}$ эффект кислородного упорядочения после 60 ч выдержки под давлением почти в два раза превышает эффект $(dT_c/dP)_i$. А суммарная величина $dT_c/dP \approx$ $\approx 20K \cdot ГПа^{-1}$ является наибольшей для ВТСП со структурой 1–2–3.

Предполагается, что релаксационный процесс упорядочения кислорода в неравновесных системах со структурой 1–2–3 условно состоит из ряда последовательных процессов [12]. Доминирующим и быстропротекающим процессом релаксации с временной константой τ_1 является упорядочение кислорода в пределах фрагментов CuO-цепочек [2]. Другой релаксационный механизм со значительно большей временной константой τ_2 обусловлен «сшиванием» фрагментов цепей в двумерную структуру [4]. В соответствии с этими предположениями нам удалось получить удовлетворительное согласие экспериментальной зависимости $T_c\,(P = \text{const}, t)$ с расчетной, полученной при использовании двухэкспоненциального закона в виде

$$T_c(t,a,\tau_1,\tau_2) = T_c(\infty) - [T_c(\infty) - T_c(0)]\times$$
$$\times\ [a\exp(-t/\tau_1)^{0,5} + (1-a)\exp(-t/\tau_2)^{0,5}]\,, \quad (1)$$

где a — весовой коэффициент двух релаксационных процессов; $T_c(0)$ и $T_c(\infty)$ — температуры сверхпроводящего перехода до и после процесса релаксации соответственно. На рис. 2 показано, что релаксационный процесс не закончился по истечении 60 ч. В результате варьирования значений $T_c(0)$ и $T_c(\infty)$, добиваясь минимальной среднеквадратичной ошибки, найдены времена релаксации T_c под давлением: короткое ($\tau_1 \approx 40$–70 мин), которое практически не зависит от кислородного индекса, и более длительное ($\tau_2 \approx (1-3)\cdot 10^3$ мин), которое возрастает с ростом содержания кислорода. Эти времена, по-видимому, соответствуют двум различным релаксационным процессам, связанным с формированием цепочечных фрагментов CuO и двумерной цепочечной структуры соответственно. Полученные значения τ_1 и τ_2 согласуются с данными работы [13]. Но наблюдается обратная зависимость времени релаксации от содержания кислорода под давлением по сравнению с $\tau_2(x)$ при старении закаленных образцов.

Механизмы, вызывающие рост T_c в результате упорядочения кислородной подсистемы, окончательно не установлены. Предполагается, что упорядочение кислорода приводит к увеличению числа ионов Cu^{1+} по отношению к Cu^{2+}. Электронная плотность, необходимая для такого преобразования, берется из CuO_2-плоскости, в результате происходит допирование дырками CuO_2-плоскостей, ответственных за сверхпроводимость [3,4]. Механизмы истинного влияния давления на T_c еще более сложны, так как многие структурные компоненты

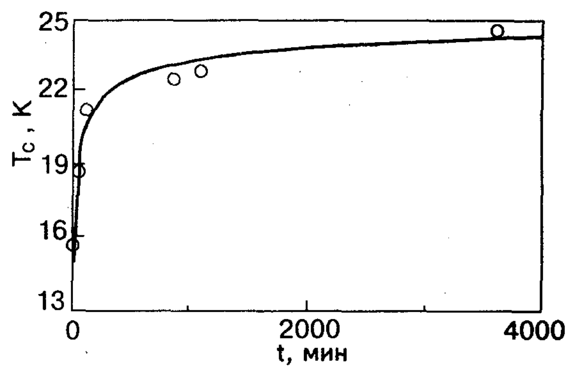

Рис. 2. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода образцов $YBa_{1,5}Sr_{0,5}Cu_3O_{6,56}$ от времени выдержки под давлением $P = 0,7$ ГПа при комнатной температуре. Сплошная линия — расчет по (1) со следующими параметрами: $a = 0,63$; $T_c(0) = 13$ K; $T_c(\infty) = 25$ K; $\tau_1 = 44$ мин; $\tau_2 = 1400$ мин.

участвуют в индуцированном давлением перераспределении заряда в системе. Они способствуют изменению зарядовой плотности CuO_2-плоскостей в результате как изменения межионных расстояний внутри и между CuO_2-слоями, так и перераспределения зарядов между CuO_2-плоскостями и ионными элементами (Ba, Gd, Sr), при этом зарядовая плотность последних возрастает под давлением [14]. Планируемые исследования барической зависимости проводимости и эффекта Холла будут способствовать большему пониманию механизмов, ответственных за сверхпроводящие свойства ВТСП оксидов.

1. B. W. Veal, A. P. Paulikas, Hoydoo You, Hao Shi, Y. Fang, and J. W. Downey, *Phys. Rev.* **B42**, 6305 (1990).
2. J. D. Jorgencen, P. Shiyou, P. Lightfoot, Hao Shi, A. P. Paulikas, and B. W. Veal, *Physica* **C167**, 571 (1990).
3. J. Kircher, M. Cardona, A. Zibold, K. Widder, and H. P. Geserich, *Phys. Rev.* **B48**, 9684 (1993).
4. G. Ceder, R. McCormack, and D. de Fontaine, *Phys. Rev.* **B44**, 2377 (1991).
5. J. S. Schiling and S. Klotz, in: *Physical Properties of High Temperature Superconductors*, D. M. Cinsberg (ed.), World Scientific (1992), p. 59.
6. J. Metzler, T. Weber, W. H. Fietz, K. Grube, H. A. Ludwig, T. Wolf, and H. Wuhl, *Physica* **C214**, 371 (1993).
7. K. Yamaya, Y. Okajama, T. Yagi, M. Domon, and F. Itoh, *Physica* C185–189, 1237 (1991).
8. В. И. Маркович, В. П. Дьяконов, Ф. А. Бойко, Г. Г. Левченко, И. М. Фита, *ФТТ* 36, 1672 (1994).
9. T. Wada, T. Sakurai, N. Suzuki, S. Koriyama, H. Yanayuchi, and S. Tanaka, *Phys. Rev.* **B41**, 11209 (1990).
10. J. Colben and M. Vlasse, *Supercond. Sci. Technol.* **5**, 231 (1992).
11. M. Baran, V. Dyakonov, L. Gladchuk, G. Levchenko, S. Piechota, and H. Szymczak, *Physica* **C241**, 383 (1995).
12. J. Reyes-Gasga, T. Krekels, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, W. H. M. Bruggink, M. Verweeij, and S. Amelinckx, *Solid State Commun.* 70, 269 (1989).
13. Е. В. Крюков, О. Б. Марвин, Е. А. Семенова, М. А. Теплов, К. М. Еникеев, А. В. Клочков, *Письма в ЖЭТФ* **60**, **30** (1994).
14. R. P. Gupta and M. Gupta, *Physica* **C204**, 349 (1993).

Temperature relaxation of superconducting transition of $ReBa_{1,5}Sr_{0,5}Cu_3O_x$ (Re = Y,Gd) under pressure

M. Baran, L. Gladchuk, V. P. Dyakonov, V. I. Markovich, I. M. Fita, and H. Szymczak

Magnetic measurements of the influence of pressure of 1 GPa on superconducting $ReBa_{1,5}Sr_{0,5}Cu_3O_x$ ceramics (Re = Y, Gd) are made. It is shown that the relaxation of T_c is caused by the pressure-induced reordering of oxygen ions in the CuO chains. The relaxation times of T_c under pressure are determined. The effects connected with the changes of sublattice volume and oxygen ions ordering under pressure are differentiated. The effects are found to depend on oxygen content. The effect caused by the oxygen ordering increases sharply with decreasing x. To our knowledge, the total effect, $dT_c/dP \approx 20\ K \cdot GPa^{-1}$ for $YBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu_3O_{6.56}$ is the highest one for 123 structure HTSCs.