

ВЛИЯНИЕ ИНДУЦИРОВАННОГО ДАВЛЕНИЕМ КИСЛОРОДНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ НА СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА $GdBa_{2-y}Sr_yCu_3O_x$

© В.П.Дьяконов, И.М.Фита, Г.Г.Левченко, В.И.Маркович

Донецкий физико-технический институт Академии наук Украины,
340114 Донецк, Украина
(Поступила в Редакцию 28 марта 1995 г.
В окончательной редакции 25 июля 1995 г.)

Посредством магнитных измерений исследовано влияние гидростатического давления до 1 GPa на температуру сверхпроводящего перехода T_c и нижнее критическое поле H_{c1} керамики $GdBa_{2-y}Sr_yCu_3O_x$ в зависимости от концентрации кислорода и стронция. С ростом содержания Sr сверхпроводящие свойства керамики ухудшаются. Зависимость $T_c(x)$ имеет монотонно убывающий характер. При постоянной величине x критические параметры под давлением монотонно возрастают. Наибольшее увеличение T_c наблюдается в $GdBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu_3O_{6.63}$, имеющем наибольший дефицит кислорода. С ростом времени воздействия давления в $GdBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu_3O_x$ наблюдалась релаксация параметров T_c и H_{c1} к своим равновесным значениям, обусловленная повышением степени порядка атомов кислорода в цепочках CuO при сжатии элементарной ячейки, а также гистерезисные явления при сбросе давления. В $GdBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu_3O_x$ вблизи перехода металл-диэлектрик ($x = 6.63$) эффект индуцированного давлением кислородного упорядочения $(\partial T_c / \partial P)_0$ близок по величине к истинному эффекту давления $(\partial T_c / \partial P)_i \approx 6.6$ K/GPa, а суммарный эффект составляет $\partial T_c / \partial P = 13.7$ K/GPa. В $GdBaSrCu_3O_{6.93}$ величина $\partial T_c / \partial P$ в 2.5 раза больше, чем в $GdBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu_3O_{6.93}$, но эффект кислородного упорядочения под давлением в $GdBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu_3O_{6.93}$, но эффект кислородного упорядочения под давлением в $GdBaSrCu_3O_x$ не обнаружен.

С начала исследований высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) использование метода высокого давления оказалось весьма эффективным. Известно, что результаты исследования ВТСП при высоких давлениях привели к идее внутреннего «химического» сжатия посредством замещения $La \rightarrow Y$ и к открытию системы $YBa_2Cu_3O_7$ [1]. Однако после семи лет экспериментальных и теоретических исследований влияния давления на температуру T_c сверхпроводящего перехода [2] хорошего качественного понимания микроскопических механизмов, ответственных за возникновение высокотемпературной сверхпроводимости, а также механизмов, вызывающих изменение T_c под давлением, не достигнуто.

Из измерений T_c в зависимости от концентрации кислорода установления корреляция между T_c и плотностью дырок в CuO_2 -плоскости [3,4]. Аналогично возрастают T_c от нуля до 90 K при допировании

образца кислорода под давлением T_c увеличивается в результате автодопирования дырками CuO_2 -слоев [5-7]. Уменьшение же концентрации кислорода увеличивает подвижность атомов кислорода и число вакансий в слоях CuO -цепочек. В результате температура сверхпроводящего перехода становится зависящей от времени величиной, что связывают с процессом упорядочения кислорода в CuO -цепочках. В [8-10] показано, что в образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ упорядочение кислорода приводит к существенному росту температуры T_c . Так, в закаленном образце с $x = 6.41$, который первоначально не был сверхпроводящим, в течение нескольких дней наблюдалось возрастание T_c от нуля к асимптотическому значению 20 К, при этом измерении дифракции нейтронов показали перемещение ионов кислорода из $\text{O}(5)$ -позиций в $\text{O}(1)$ -позиции [9]. Подобная диффузия кислорода осуществляется как термически активационный процесс.

На процесс кислородного упорядочения может сильно влиять и давление. Это убедительно показано в работе [11], в которой обнаружено новое интересное явление в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$: возрастание T_c вследствие индуцированного давлением упорядочения кислорода в CuO -цепочках. Использование газового пресса в этих измерениях позволило методически разделить истинный эффект давления $(\partial T_c / \partial P)_i$, связанный только с уменьшением объема элементарной ячейки, и эффект $(\partial T_c / \partial P)_0$, обусловленный индуцированным давлением упорядочением кислорода. В сумме эти эффекты дают значение $\partial T_c / \partial P = 11.5 \text{ K/GPa}$ при $x = 6.71$.

Хорошо известно, что зависимость $T_c(P)$ соединений YBaCuO имеет сложный характер. Барическая производная $\partial T_c / \partial P$ изменяется от 0.4 К/ГПа для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ до 3 К/ГПа для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$, причем на границе орто(1)- и орто(2)-фаз в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.71}$ имеет место скачок $\partial T_c / \partial P$ до значения 7-10 К/ГПа [12-16]. Сложная зависимость $\partial T_c / \partial P$ от x отражает двухплатную зависимость $T_c(x)$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и указывает на то, что T_c определяется структурой распределения кислорода (концентрацией и характером упорядочения кислорода в элементарной ячейке), которая в свою очередь зависит от условий термообработки, уровня допирования и внешних воздействий, в частности давления. Хотя определяющую роль в формировании ВТСП играют, безусловно, купратные слои CuO_2 , роль других элементов структуры (например, ионов элементов $R = \text{Y}$ или редкоземельный ион, Ba или Sr) также важна и заключается в поддержании и оптимизации плотности дырок в CuO_2 -слоях. Один из возможных механизмов изменения зарядовой плотности в купратном слое связан с распределением электронных зарядов между CuO_2 -слоями и ионными элементами. На это указывает, например, различие барических производных $\partial T_c / \partial P$ при замене Y на Gd в соединении $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, имеющем стабильное содержание кислорода [17]. Тем не менее роль ионных элементов, несверхпроводящих слоев, как правило, не учитывалась при интерпретации результатов исследования барической зависимости T_c .

В настоящей работе мы исследовали влияние давления на сверхпроводящие свойства соединения $\text{GdBa}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_x$ при различных концентрациях кислорода и стронция. Выбор Sr -содержащих систем обусловлен тем, что они, хотя и относятся к семейству ВТСП со структурой 123, имеют ряд отличительных особенностей. В стронцийзамещенных соединениях симметрия кристаллической решетки зависит

от ионного радиуса r_R редкоземельного иона: при $r_R < r_{Dy}$ решетка орторомбическая, при $r_R > r_{Dy}$ тетрагональная. Зависимость T_c от радиуса R-иона имеет колоколообразную форму с максимальным значением $T_c = 86$ K при $R = Gd$. В соединениях $GdBa_{2-y}Sr_yCu_3O_x$ замена $Ba^{2+}(1.42 \text{ \AA})$ на $Sr^{2+}(1.26 \text{ \AA})$ приводит к уменьшению объема элементарной ячейки, т.е. реализуется «химическое» сжатие [18–21]. И естественно, представляет интерес исследование влияния «химического» и «физического», т.е. гидростатического, сжатия на сверхпроводящие свойства этих соединений.

Мы провели магнитные измерения керамических образцов $GdBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu_3O_x$ ($x = 6.63, 6.72, 6.93$) и $GdBaSrCu_3O_x$ ($x = 6.77, 6.93$) при гидростатических давлениях до 1 GPa, из которых определили зависимости параметров сверхпроводящего состояния T_c и H_{c1} от давления при различной стехиометрии по кислороду. Особое внимание мы обратили на внимание индуцированного давлением кислородного упорядочения на сверхпроводящее состояние $GdBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu_3O_x$.

1. Экспериментальная техника

Соединения $GdBa_{2-y}Sr_yCu_3O_x$ получали взаимодействием окислов гадолиния и меди с нитратами бария и стронция при температуре 900–950 °C в потоке кислорода с промежуточным перетирированием и брикетированием под давлением ≈ 0.2 GPa. Из синтезированного порошка прессовали под давлением ≈ 0.6 GPa образцы в виде таблеток диаметром 10 mm толщиной 1.5 mm. Спекание образцов осуществляли в потоке кислорода в течение 12 h при температуре 955 °C с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 1 K/min.

Изменение кислородного индекса образцов осуществлялось путем термообработки с потоке азота при фиксированной температуре в диапазоне 300–600 °C в течение 20 h с последующим охлаждением до комнатной температуры. Величина индекса рассчитывалась по изменению веса образцов. В насыщенном кислороде при 420 °C образце кислородный индекс составлял ≈ 6.92 –6.93.

Из приготовленных таким образом образцах были проведены измерения температурной зависимости сопротивления и установлена зависимость $T_c(x)$. Из исследованной серии было выбрано по три образца для каждой концентрации стронция ($y = 0.5$ и 1) для магнитных измерений под давлением. Образцы имели цилиндрическую форму с диаметром $d = 1.1$ mm, длиной $l = 5$ mm.

Все магнитные измерения под давлением проведены на вибрационном магнитометре PAR Model 4500 в области температур $T = 4.2$ –100 K. Давление создавалось в специальном миниатюрном контейнере типа пистон–цилиндр из немагнитной бериллиевой бронзы. В таком аппарате гидростатические давления до 1 GPa можно было создавать при комнатной температуре. Величина давления определялась при низких температурах с помощью Sn-манометра, который размещался рядом с исследуемым образцом.

В эксперименте измерялись температурные и полезные зависимости намагниченности образцов $GdBa_{2-y}Sr_yCu_3O_x$, находящихся в контейнере при фиксированных давлениях. Перед каждым измерением сверхпроводящий образец отогревался выше T_c и охлаждался в нулевом магнитном поле до фиксированной температуры.

На рис. 1 представлена зависимость T_c от концентрации кислорода для соединений $\text{GdBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_x$ и $\text{GdBaSrCu}_3\text{O}_x$, полученная по данным измерений сопротивления $R(T)$ и намагниченности $M(T)$. Температура T_c , соответствующая появлению диамагнетизма, определялась путем линейной экстраполяции к нулевому значению намагниченности M , измеренной при $H = 10$ Ое (охлаждение в нулевом поле). Характерными особенностями этой зависимости являются сильная кривизна и монотонно убывающий вид при уменьшении содержания кислорода в отличие от стандартной зависимости $T_c(x)$ для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с двумя плато (при 90 и 60 К), связанными со структурными превращениями в результате кислородного упорядочения. Видно, что форма $T_c(x)$ зависит от содержания Sr. Сверхпроводимость исчезает при достаточно высоких концентрациях кислорода $x \simeq 6.6$. Значения T_c $\text{GdBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_x$ для $x = 6.72$ и 6.93 хорошо согласуются с зависимостью $T_c(x)$, определенной из измерений $R(T)$. Но образец с $x = 6.63$, в котором сейчас наблюдался диамагнетизм ниже 16 К в измерениях $R(T)$ не показывал сверхпроводимости до 4.2К. Мы полагаем, что возрастание T_c со временем в этом образце обусловлено локальным кислородным упорядочением в системе Cu(1), в результате которого в плотности CuO_2 увеличится концентрация дырок, как это наблюдалось в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [8-10].

1) Соединение $\text{GdBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_x$. На рис. 2 представлена температурная зависимость намагниченности, измеренная в магнитном поле 10 Ое, для образцов $\text{GdBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_x$ с различным содержанием кислорода ($x = 6.63, 6.72, 6.93$) при изменении давления от нуля до $\simeq 1$ ГПа. Уменьшение содержания кислорода x приводит к понижению температуры T_c и значительному уменьшению диамагнитной намагниченности, что соответствует уменьшению сверхпроводящей фракции в образце. Наблюдаемое при этом сильное уширение сверхпроводящего перехода, вообще, характерно для керамических образцов. Как обсуждалось в [9], оно происходит, возможно, благодаря существующих в керамике напряжений на границах зерен, которые, как известно, сильно влияют на T_c в образцах с дефицитом кислорода, в то время как в монокристалле ширина перехода не зависит от x [8].

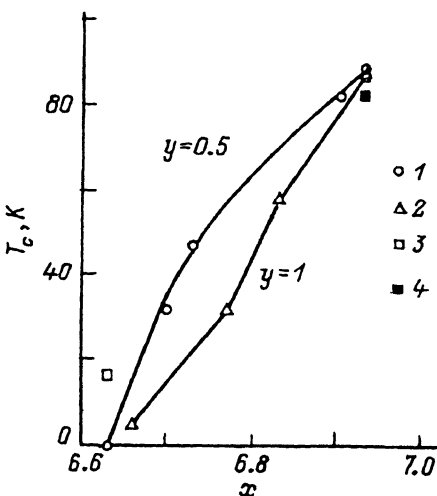


Рис. 1. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода T_c в $\text{GdBa}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_x$ от концентрации кислорода, определенная из данных измерений сопротивления $R(T)$ (1, 2) и намагниченности $M(T)$ (3, 4). y : 1, 3 — 0.5, 2, 4 — 1. Данные $R(T, x)$ получены в [22].

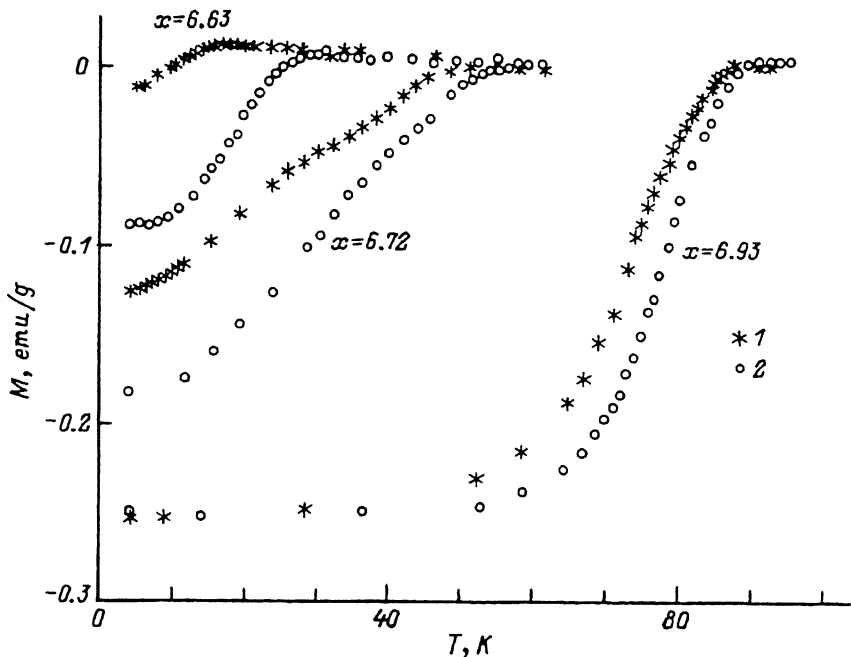


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности образцов $\text{GdBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x = 6, 63, 6.72, 6.93$), измеренная в поле 10 Ое при различных давлениях.

P (ГПа): 1 — 0, 2 — ≈ 1 .

Приложенное гидростатическое давление увеличивает T_c во всех трех образцах, при этом наибольший эффект давления наблюдался для образца с наибольшим дефицитом кислорода. Величина T_c возрастает на 50%, а диамагнитная намагниченность при 4.2 К возрастает почти в 10 раз, но остается ненасыщенной. Для сравнения укажем, что при воздействии давления 1 ГПа в образце с $x = 6.72$ T_c возрастает примерно на 10%, величина $|M|$ при 4.2 К увеличивается примерно в 1.5 раза, а в насыщенном кислородом образце ($x = 6.93$) наблюдается возрастание T_c всего $\approx 2\%$, величина $|M|$ при низких температурах не изменяется. Во всех случаях характер зависимости $M(T)$, имевший место при $P = 0$, сохраняется и под давлением.

Из данных полевой зависимости намагниченности при постоянных температуре и давлении мы получали информацию о характеризующих сверхпроводящее состояние образца параметрах H_{c1} (нижнее критическое поле проникновения) и $-M_{\min}$ (максимальная диамагнитная намагниченность). В этих случаях начальный участок кривой намагниченности $M(H)$ измерялся отдельно по точкам, чтобы система оставалась в равновесном состоянии. Из рис. 3 видно, что под давлением величины H_{c1} и M_{\min} увеличиваются, демонстрируя развитие сверхпроводимости с ростом давления. При $x = 6.63$ поле H_{c1} увеличивается до 50 Ое при $P = 0.96$ ГПа. Подобные измерения для образца с $x = 6.72$ дают увеличение H_{c1} от 250 до 310 Ое при $P = 1$ ГПа, а при $x = 6.93$ величина $H_{c1} \approx 500$ Ое практически не изменяется с давлением. Таким образом, параметры H_{c1} и $-M_{\min}$ очень чувствительны

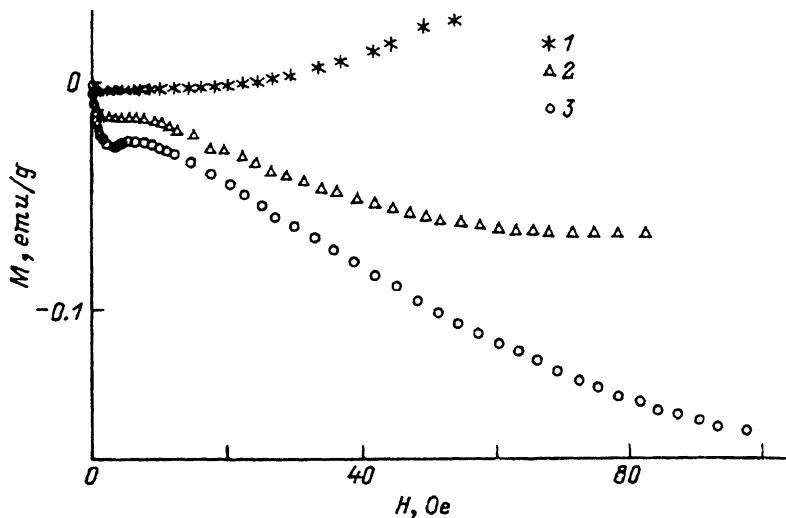


Рис. 3. Полевая зависимость намагниченности образца $\text{GdBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{6.63}$ при $T = 4.2$ К при различных давлениях.
 P (GPa): 1 — 0, 2 — 0.76, 3 — 0.95.

к давлению (более, чем T_c) именно при низком содержании кислорода вблизи перехода металл-диэлектрик.

Аномалия в полях ≈ 1 Ое на рис. 3 связана с проникновением магнитного поля в межгранульное пространство образца (нижнее критическое поле H_{c1j} для межгранульной фазы). Увеличение содержания Sr в системе приводит к увеличению объема межгранульной фазы в образце, это выражается в резком росте намагниченности (линейно по H) ниже H_{c1j} . Для образцов с дефицитом кислорода ($x = 6.63$ и 6.73) поле H_{c1j} увеличивается с давлением, но при $x = 6.93$ $H_{c1j} \approx 11$ Ое неизменно в пределах 1 GPa, так же как и величина H_{c1} .

В магнитных измерениях под давлением мы уделили большое внимание влиянию индуцированного давлением кислородного упорядочения на параметры сверхпроводящего состояния. Суть эффекта состоит в том, что если образец держать под давлением определенное время, то наблюдается возрастание T_c , обусловленное повышением степени порядка атомов кислорода в CuO -цепочках, что энергетически выгодно при уменьшении объема элементарной ячейки. Процесс кислородного упорядочения сильно зависит от времени и температуры, являясь, по сути, термически активационным процессом, поэтому связанное с кислородным упорядочением изменение T_c носит релаксационный характер. Такой эффект недавно наблюдали в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [11]. В образце $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$, находившемся под давлением 0.36 GPa при 293 К, T_c приближалась асимптотически к равновесному значению в течение нескольких дней [11], такая же скорость релаксации T_c наблюдалась в закаленном образце $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.41}$ [9]. При температурах ниже 240 К время релаксации становится так велико, что процесс кислородного упорядочения незаметен. Поэтому, если давление приложить при низких температурах, можно исключить эффекты кислородного упорядочения и наблюдать так называемый истинный эффект давления, связанный

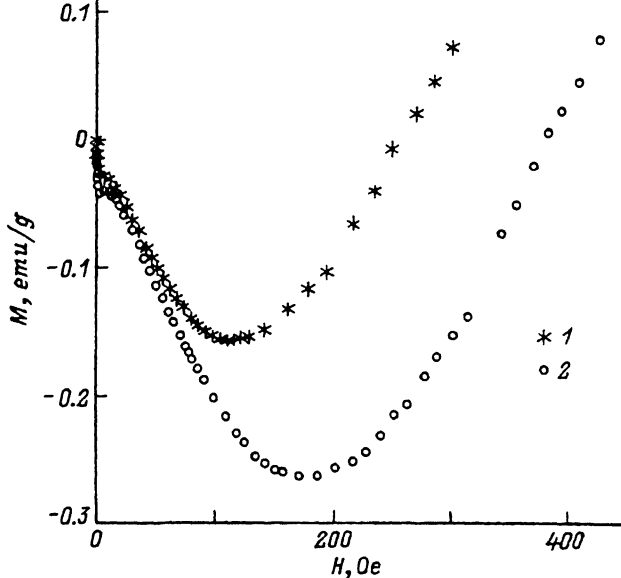


Рис. 4. Изменение намагниченности $M(H)$ $\text{GdBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{6.63}$ при 4.2 К после выдержки 2 (1) и 18 ч (2) под давлением 0.95 ГПа при комнатной температуре.

только с уменьшением расстояния между атомами. Хотя наша методика позволяла создавать давление только при комнатной температуре, мы старались разделить эти эффекты, учитывая сильную временную зависимость процесса кислородного упорядочения.

Сильное влияние кислородного упорядочения под давлением на сверхпроводящее состояние $\text{GdBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_x$ наблюдалось при наибольшем дефиците кислорода и отсутствовало совсем при $x = 6.93$. Величину эффекта качественно иллюстрирует рис. 4, на котором показана трансформация начального участка кривой $M(H)$ образца с $x = 6.63$ после выдержки в течение 18 ч при комнатной температуре под давлением 0.95 ГПа. Видно значительное усиление сверхпроводимости (рост диамагнитного отклика $-M$) в результате такой процедуры. После сброса давления от 0.95 ГПа до нуля система длительное время релаксировала в начальное состояние (рис. 5,а), так как большая энергия активации (≈ 1 eV) ионов кислорода определяет большое время релаксации системы в равновесное состояние. Аналогичный релаксационный характер показывают и диаграммы $T_c - P$ и $H_{c1} - P$ при изменении давления $0 \rightarrow 0.95$ ГПа $\rightarrow 0$ (рис. 5,б,с). Наблюдаемый гистерезис барических зависимостей T_c , H_{c1} и M_{\min} есть прямое следствие перепорядочения кислорода, индуцированного давлением. Качественное поведение параметров T_c , H_{c1} и M_{\min} под давлением (рис. 5,а-с) свидетельствует о сложной природе влияния давления на сверхпроводимость в исследуемых структурах.

Для проверки характера барических зависимостей критических параметров и разделения эффектов давления и кислородного упорядочения на них мы более тщательно выполнили вторую серию измерений под давлением, в которых образец охлаждался сразу же после создания давления, чтобы максимально уменьшить эффекты кислородного упорядочения. Полученные таким образом линии, отмеченные светлы-

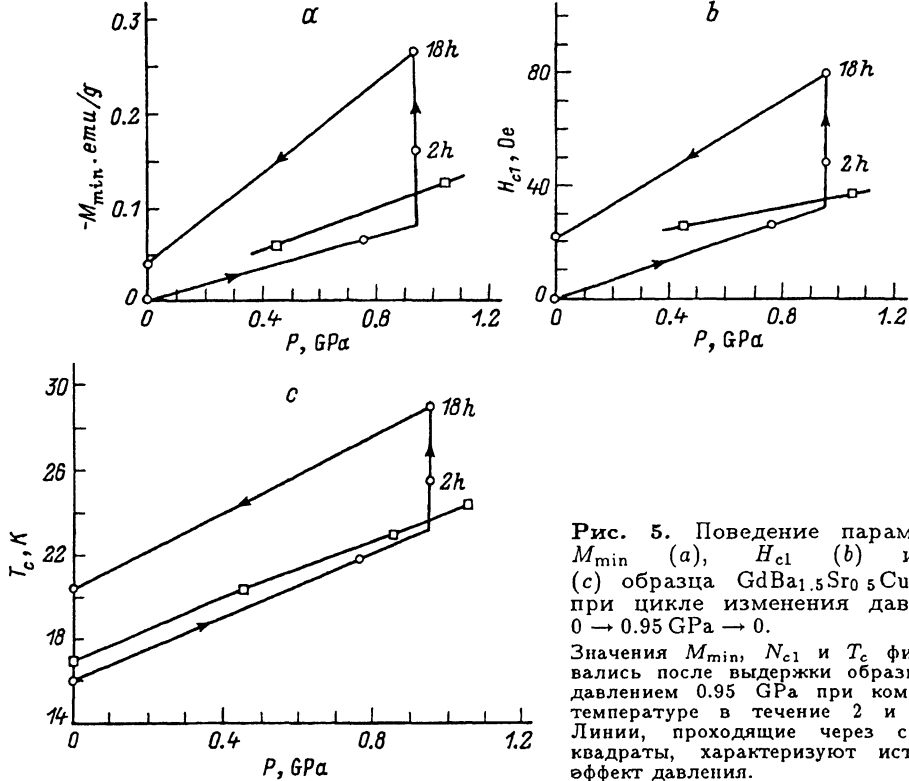


Рис. 5. Поведение параметров M_{\min} (a), H_{c1} (b) и T_c (c) образца $GdBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu_3O_{6.63}$ при цикле изменения давления $0 \rightarrow 0.95 \text{ GPa} \rightarrow 0$.

Значения M_{\min} , N_{c1} и T_c фиксировались после выдержки образца под давлением 0.95 GPa при комнатной температуре в течение 2 и 18 ч. Линии, проходящие через светлые квадраты, характеризуют истинный эффект давления.

ми квадратами на рис. 5, a-c, характеризуют истинный эффект давления. На самом деле он несколько меньше, так как для генерации давления необходимо было затрачивать не менее 30 min. Линии, полученные во второй серии измерений, лежат несколько выше измеренных ранее точек. Это связано с тем, что после снятия давления система полностью не отрелаксировала в течение 2 суток в начальное состояние, как это видно на T_c - P -диаграмме.

Интересно также отметить, что влияние кислородного упорядочения на H_{c1} и M_{\min} значительно больше истинного влияния давления. Так, из данных рис. 5, b следует, что $(\partial H_{c1}/\partial P)_i \approx 20 \text{ Oe/GPa}$, а полный эффект $\partial H_{c1}/\partial P \approx 84 \text{ Oe/GPa}$. На рис. 6 показано влияние давления и кислородного упорядочения на T_c керамики $GdBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu_3O_x$ в зависимости от содержания кислорода. Монотонное возрастание $\partial T_c/\partial P$ с уменьшением x соответствует монотонному характеру зависимости $T_c(x)$ в $GdBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu_3O_x$ в отличие от сложного поведения $\partial T_c/\partial P$ в $YBa_2Cu_3O_x$, отражающего двухплатную зависимость $T_c(x)$. Видно, что эффект, связанный с упорядочением кислорода под давлением $(\partial T_c/\partial P)_0$, более резко зависит от содержания кислорода x , чем истинный эффект $(\partial T_c/\partial P)_i$. Так, при $x = 6.73$ $(\partial T_c/\partial P)_0$ в 4 раза меньше, чем при $x = 6.63$, а при $x = 6.93$ отсутствует совсем. Это поведение может быть понятно, если учесть, что степень порядка атомов кислорода в окрестности $Cu(1)$ -атомов повышается с увеличением x , при $x \approx 7$ не следует ожидать переупорядочения кислорода под давлением.

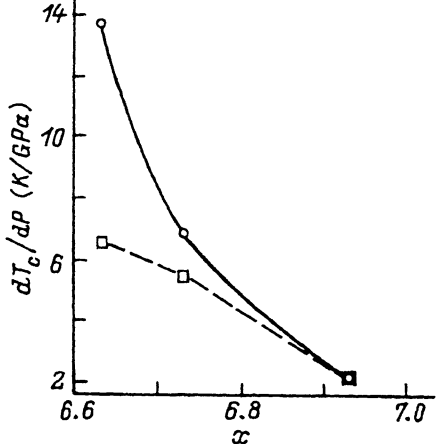


Рис. 6. Суммарный эффект давления $\partial T_c / \partial P$ в зависимости от содержания кислорода для $\text{GdBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_x$ (сплошная линия), состоящий из эффекта кислородного упорядочения под давлением $(\partial T_c / \partial P)_0$ и истинного эффекта давления $(\partial T_c / \partial P)_i$, показанного штриховой линией. Темным кружком показана величина $\partial T_c / \partial P$ в $\text{GdBaSrCu}_3\text{O}_{6.63}$.

Вблизи перехода металл-диэлектрик при $x = 6.63$ эффект индуцированного давлением кислородного упорядочения $(\partial T_c / \partial P)_0$ близок по величине к истинному эффекту давления $(\partial T_c / \partial P)_i \approx 6.6$ K/GPa, а суммарный эффект составляет величину $\partial T_c / \partial P \approx 13.7$ K/GPa, что близко к рекордному в литературе значению $\partial T_c / \partial P \approx 15$ K/GPa, измеренному для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ в [16]. Мы полагаем, что величина $(\partial T_c / \partial P)_0$ в $\text{GdBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{6.63}$ может быть еще выше, так как за 20 h мы измерили неполный эффект, если ожидать здесь такую же величину скорости релаксации T_c , как в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Большая положительная величина $\partial T_c / \partial P$ вблизи перехода металл-диэлектрик при $x = 6.63$ позволяет ожидать, что с помощью давления в $\text{GdBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_x$ можно индуцировать сверхпроводимость из диэлектрической фазы при заданном содержании кислорода в образце.

2) С о е д и н е н и е $\text{GdBaSrCu}_3\text{O}_x$. Полная замена одного атома Ba атомом Sr сильно подавляет сверхпроводимость при дефиците кислорода. В $\text{GdBaSrCu}_3\text{O}_x$ наблюдается более резкая зависимость $T_c(x)$, чем в $\text{GdBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_x$ (рис. 1). Хотя в насыщенных кислородом образцах ($x = 6.93$) T_c различаются незначительно, измерения намагниченности показали, что в образце $\text{GdBaSrCu}_3\text{O}_{6.93}$ максимальная диамагнитная намагниченность на порядок меньше таковой в $\text{GdBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$. Такое поведение можно интерпретировать как уменьшение содержания сверхпроводящей фазы в образце при увеличении содержания Sr. Этот эффект еще сильнее при дефиците кислорода: так, величина $-M_{\min}$ в образце с $x = 6.77$ ($\text{Sr} = 1$) примерно в 200 раз меньше, чем в образце с $x = 6.72$ ($\text{Sr} = 0.5$). Уменьшение диамагнитной намагниченности в образцах $\text{GdBaSrCu}_3\text{O}_x$ делает невозможным корректное определение параметра H_{c1} : на зависимости $M(H)$ нельзя было выделить линейный участок из-за конкурирующего парамагнитного вклада в намагниченность образца, связанного с проникновением магнитного поля в междолинную фазу.

Таким образом, увеличение содержания Sr в $\text{GdBa}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_x$ приводит к ухудшению сверхпроводящих свойств, что, вероятно, связано с «химическим» сжатием элементарной ячейки и локализацией дырок при замене Ba \rightarrow Sr.

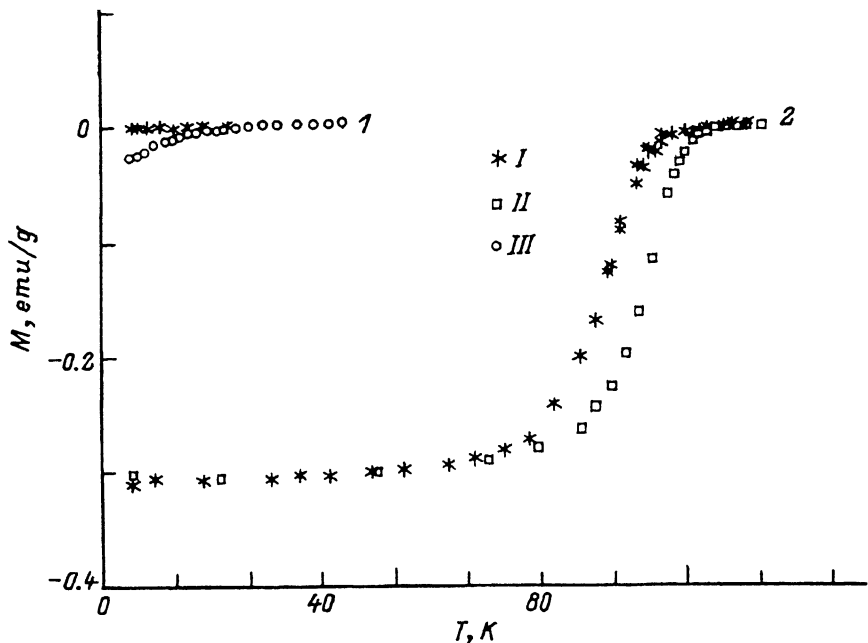


Рис. 7. Температурная зависимость намагниченности образцов $\text{GdBaSrCu}_3\text{O}_x$ при $x = 6.77$ (1) и 6.93 (2), измеренная в поле 10 Oe при различных давлениях. P (ГПа): I — 0, II — 0.96, III — 1.05.

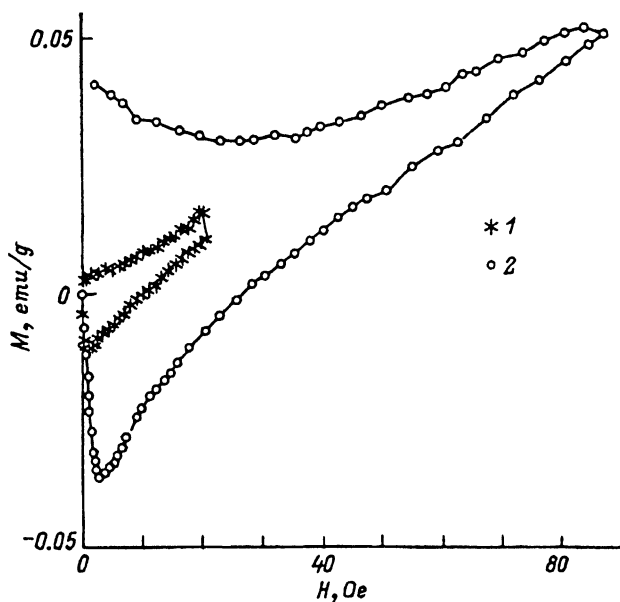


Рис. 8. Изменение полевой зависимости намагниченности $M(H)$ в $\text{GdBaSrCu}_3\text{O}_{6.77}$, измеренной при 4.2 К без давления (1) и под давлением 1.05 ГПа (2).

При гидростатическом сжатии образца наблюдается обратный эффект — рост барической производной $\partial T_c / \partial P$ с увеличением концентрации Sr. Влияние давления на температурную зависимость намагниченности (измеренной при $H = 10$ Oe) образцов $\text{GdBa}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_x$ с $x = 6.93$ и 6.77 показано на рис. 7. Изменение T_c с давлением в образце с $x = 6.93$ составляет $\partial T_c / \partial P \approx 5.2$ K/GPa. Это почти в 2.5 раза больше, чем величина $\partial T_c / \partial P$ в $\text{GdBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$ (рис. 6). Возрастание $\partial T_c / \partial P$ при увеличении содержания Sr в $\text{GdBa}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_x$, вероятно, связано с тем, что под давлением происходит делокализация дырок (увеличение электронной плотности в позициях ионных элементов Cd, Ba, Sr под давлением приводит к возрастанию числа дырок в плоскостях CuO_2) и величина этого эффекта зависит от первоначальной степени локализации дырок, индуцированной заменой Ba \rightarrow Sr.

В образце $\text{GdBaSrCu}_3\text{O}_{6.77}$ мы не смогли оценить величину $\partial T_c / \partial P$ из данных $M(T)$, выполненных в поле 10 Oe, которое слишком велико в этом случае. Однако влияние давления в этом образце существует, как качественно показывают измерения полевой зависимости $M(H)$ на рис. 8. Интересно, что эффект кислородного упорядочения под давлением в этом образце не обнаружен (начальный участок $M(H)$ при $P = 1.05$ GPa практически не изменился после выдержки в течение 12 h при комнатной температуре). Причина такого поведения остается неясной.

По сравнению с процессами индуцированного давлением кислородного упорядочения механизмы истинного влияния давления на температуру сверхпроводящего состояния более сложны, так как в перераспределении зарядовой плотности в CuO_2 -плоскостях под давлением участвуют многие структурные компоненты. В стронцийсодержащих системах ситуация усложняется тем, что «химическое» сжатие при замене Ba \rightarrow Sr и «физическое» сжатие под давлением оказывают противоположное (по знаку) влияние на T_c . Отсутствие достаточно полного понимания механизма влияния замены Ba \rightarrow Sr на сверхпроводящие свойства не позволяет интерпретировать сложное влияние давления на сверхпроводящее состояние стронцийсодержащих соединений на микроскопическом уровне.

Авторы глубоко признательны профессору Г.Шимчаку и М.Барану (H.Szymczak, M.Bagan, Институт физики ПАН, Варшава) за очень полезные обсуждения результатов, а также благодарят Н.А.Дорошенко за приготовление образцов и Л.Гладчука (L.Gladczuk, Институт физики ПАН, Варшава) за помощь при проведении эксперимента.

Список литературы

- [1] Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J., Hor P.H., Meng R.L., Gao L., Huang Z.J., Wang Y.Q., Chu C.W. Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).
- [2] Schilling J.S., Klotz S. Physical Properties of High Temperature Superconductors / Ed. D.M.Ginsberg. World Scientific, Singapore. (1992). V. 3.
- [3] Shafer M.W., Penney T., Olson B.L. Phys. Rev. **B36**, 4047 (1987).
- [4] Neumeier J.J., Bjorholm T., Maple M.B., Schuller J.K. Phys. Rev. Lett. **63**, 2516 (1989).
- [5] Perker J.D., Friend R.H. J. Phys. **C21**, L345 (1988).
- [6] Murayama C., Iye Y., Enomoto T., Fukushima A., Mori N., Yamada Y., Matsumoto T. Physica **C185-189**, 1293 (1991).

- [7] Jorgensen J.D., Shiyou Pei, Lightfoot P., Hinks D.G., Veal B.W., Dabrowski B., Paulicas A.P., Kleb R. *Physica C* **171**, 93 (1990).
- [8] Veal B.W., Paulicas A.P., Hoydoo You, Hao Shi, Fang Y., Downey J.W. *Phys. Rev.* **B42**, 6305 (1990).
- [9] Jorgensen J.D., Shiyou Pei, Lightfoot P., Hao Shi, Paulicas A.P., Veal B.W. *Physica C* **167**, 571 (1990).
- [10] Claus H., Yang S., Paulicas A.P., Downey J.W., Veal B.W. *Physica C* **171**, 205 (1990).
- [11] Metzger J., Weber T., Fietz W.H., Grube K., Ludwig H.A., Wolf T., Wuhl H. *Physica C* **214**, 371 (1993).
- [12] Медведева И.В., Берсенов Ю.С., Гижевский Б.А., Костылев В.А., Чеботарев Н.М., Наумов С.В., Самохвалов А.А., Талуц Г.Г. *ФММ* **66**, 3, 621 (1988).
- [13] Il'ina M.A. *Superconductivity* **4**, 635 (1991).
- [14] Benischke R., Weber T., Fietz W.H., Metzger J., Grube K., Wolf T., Wuhl H. *Physica C* **203**, 293 (1992).
- [15] Kraut O., Meingast C., Brauchle G., Claus H., Erb A., Muller-Vogt G., Wuhl H. *Physica C* **205**, 139 (1993).
- [16] Murata K., Honda Y., Oyanagi H., Nashihara Y., Ihara H., Terada N., Sugise R., Hirabayashi M., Tokumoto M., Kimura Y. *Bull. Electrotechn. Lab.* **53**, 2, 37 (1989).
- [17] Baran M., Dyakonov V., Gladczuk L., Levchenko G., Piechota S., Szymczak H. *Physica C* **241**, 383 (1995).
- [18] Wang X.Z., Bauerle D. *Physica C* **176**, 507 (1991).
- [19] Wang X.Z., Steger P.L., Reissner M., Steiner W. *Physica C* **196**, 247 (1992).
- [20] Wang X.Z., Hellebrand B. and Bauerle D. *Physica C* **200**, 12 (1992).
- [21] Wang X.Z., Hellebrand B., Bauerle D., Strecker M., Wortmann G., Lang W. *Physica C* **242**, 55 (1995).
- [22] Маркович В.И., Дьяконов В.П., Бойко Ф.А., Левченко Г.Г., Фита И.М. *ФТТ* **36**, 6, 1672 (1994).