

УПОРЯДОЧЕНИЕ КИСЛОРОДА В СИСТЕМЕ YBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu₃O_x ПОД ДАВЛЕНИЕМ

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

Донецкий физико-технический институт Академии наук Украины,
340114 Донецк, Украина

*Институт физики Польской академии наук, 02-668 Варшава, Польша
(Поступила в Редакцию 13 марта 1996 г.)

С помощью измерения намагниченности определена зависимость температуры сверхпроводящего перехода от содержания кислорода в системе YBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu₃O_x. Показано, что плато при 60 К в зависимости T_c(x) для YBa₂Cu₃O_x сместилось в область температур около 40 К для YBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu₃O_x. Исследовано влияние гидростатического давления до 1 GPa на критические параметры сверхпроводящего состояния в керамических образцах YBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu₃O_x с различным содержанием кислорода (x = 6.56–6.95). Влияние давления на сверхпроводящие свойства сильно зависит от содержания кислорода. После приложения и снятия давления в образцах с дефицитом кислорода наблюдается релаксация параметров сверхпроводимости, связанная с упорядочением кислорода в цепочках Cu–O. Эффект, вызванный упорядочением кислорода, (dT_c/dP)₀ возрастает с уменьшением x. Вблизи перехода металл–диэлектрик при x = 6.56 эффект упорядочения кислорода (dT_c/dP)₀ ≈ 20 К · GPa⁻¹ превалирует над истинным эффектом давления (dT_c/dP)_i ≈ 2 К · GPa⁻¹. Определены характеристические времена релаксации T_c под давлением. Немонотонное поведение M_{min} со временем при приложении и сбросе давления вызвано движением двойниковых границ.

Температура сверхпроводящего перехода в купратных сверхпроводниках главным образом зависит от плотности носителей заряда в плоскости CuO₂, а плотность дырок в сверхпроводящих CuO₂-плоскостях тесно связана с содержанием кислорода. Зависимость T_c(x) в YBa₂Cu₃O_x демонстрирует хорошо известное двухплатное поведение [1], связанное с существованием optoI- и optoII-фаз. Двухплатная зависимость T_c(x) даже в системах ReBa₂Cu₃O_{7-σ} имеет разный вид у соединений с различными редкоземельными ионами: эти зависимости отличаются шириной плато и содержанием кислорода, при котором исчезает сверхпроводимость [2].

Большое число работ [3–8] посвящено выяснению вопроса о влиянии давления на температуру сверхпроводящего перехода YBa₂Cu₃O_x. Имеются две особенности на зависимости dT_c/dP(x): большое значение dT_c/dP ≈ 13 К · GPa⁻¹ при x ≈ 6.35, т.е. вблизи перехода металл–диэлектрик [4], и острый максимум dT_c/dP ≈ 7–11.5 К · GPa⁻¹ при x ≈ 6.72 [3,4,6] в области перехода между фазами optoI и optoII.

Исследование влияния одноосного сжатия на T_c в бездвойниковом монокристалле $YBa_2Cu_3O_x$ ($6.5 < x < 7$) показало, что значения dT_c/dP_j ($j = a, b, c$) сильно анизотропны [5], а $dT_c/dP_{a,b}$ и dT_c/dP_c имеют и разный вид зависимости от x .

Авторы работ [6-8] разделили полный эффект давления на две части: 1) эффект, связанный с изменением параметров кристаллической решетки, — истинный эффект давления (dT_c/dP); 2) эффект кислородного упорядочения в цепочках Cu-O (dT_c/dP)₀, вызванный приложением давления. Было показано также, что и (dT_c/dP)_i, и (dT_c/dP)₀ имеют максимум при $x \approx 6.72$. В сумме эти два эффекта дают $dT_c/dP \approx 11.5 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$ при $x \approx 6.72$ [8]. Эффект кислородного упорядочения в цепочках под давлением идет как релаксационный процесс путем диффузии атомов кислорода. Длительность этого диффузионного процесса сильно зависит от температуры.

Релаксационные процессы упорядочения кислорода в цепочках под давлением, по-видимому, аналогичны эффектам увеличения T_c и степени орторомбичности в сверхпроводящих образцах $YBa_2Cu_3O_x$ с дефицитом кислорода при старении закаленных образцов [9-12] и изменению электросопротивления и параметров решетки в тетрагональном образце $YBa_2Cu_3O_{6.25}$ [13]. Изменение критической температуры во время отжига хорошо описывается простой временной зависимостью [10]

$$T_c(t) = T_c(\infty) - [T_c(\infty) - T_c(0)] \exp [(-t/\tau)^{0.5}]. \quad (1)$$

Оценки τ в экспериментах по старению закаленных образцов дают значения $\tau = 386$ [10] и 572 min [9], и, кроме того, τ сильно растет с понижением температуры.

Исследование методом ЯМР динамики кислородного упорядочения в неравновесных образцах $TmBa_2Cu_3O_x$ при комнатной температуре позволило определить среднее время диффузионного прыжка атома кислорода из состояния O(5) в состояние O(1) ($\tau \approx 60 \text{ min}$) и время τ_2 , которое на порядок больше и связано с двумерным упорядочением медь-кислородных цепочек [14].

В настоящей работе мы исследовали зависимость температуры сверхпроводящего перехода от содержания кислорода в системе $YBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu_3O_x$. При замещении ионами Sr^{2+} ($r \approx 1.26 \text{ \AA}$) ионов Ba^{2+} ($r \approx 1.42 \text{ \AA}$) происходит уменьшение объема элементарной ячейки, т.е. реализуется «химическое» сжатие [15]. Физические свойства системы $YBa_{2-y}Sr_yCu_3O_x$ исследованы довольно подробно [16-18], но результаты по влиянию замещения бария стронцием на топологию зависимости $T_c(x)$ отсутствуют. В данной работе после определения зависимости $T_c(x)$ мы провели магнитные измерения четырех образцов $YBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu_3O_x$ ($x=6.56, 6.72, 6.78, 6.95$) при гидростатических давлениях до 1 GPa, из которых определили зависимость $dT_c/dP(x)$. Также исследованы вызванные давлением эффекты кислородного упорядочения при изменении и снятии давления в сверхпроводящих образцах $YBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu_3O_x$.

1. Образцы и методика эксперимента

Соединение $YBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu_3O_x$ получали в результате термообработки смеси Y_2O_3 , CuO , $Ba(NO_3)_2$ и $Sr(NO_3)_2$ в атмосфере воздуха при температуре $800^\circ C$ в течении 2 h с последующим перетирианием и термообработками в потоке кислорода при температурах $955^\circ C$ (5 h) и $650^\circ C$ (2 h). Из полученного порошка под давлением 0.8 GPa прессовали таблетки диаметром ≈ 10 mm, толщиной 1.2 mm. Спекание образцов проводили в потоке кислорода при температуре $955^\circ C$ в течении 17 h с последующими выдержками при снижении температуры при $650, 570, 430, 340^\circ C$ длительностью 4, 1, 4, 15 h соответственно. С целью снижения кислородного индекса термообработку таблеток проводили в потоке азота при температурах $400-810^\circ C$ (в зависимости от x) с последующим охлаждением до комнатной температуры вместе с печью.

Содержание кислорода в высоконасыщенных кислородом таблетках было определено методом йодометрического титрования с точностью ± 0.03 . Цилиндрические образцы вырезались из таблеток и имели следующие размеры: диаметр ≈ 1.1 mm, длина ≈ 6 mm.

Магнитные измерения под давлением выполнены на вибрационном магнитометре PAR Model 450 в диапазоне температур $T = 4.2-100$ K. Методика измерений намагниченности сверхпроводящих образцов под давлением описана ранее [19]. В процессе эксперимента измеряли температурные и полевые (при $T = 4.2$ K) зависимости намагниченности образцов, находящихся в контейнере при фиксированных давлениях. Перед каждым измерением контейнер с образцом нагревали выше T_c и охлаждали в нулевом магнитном поле до температуры 4.2 K.

2. Результаты измерений

На рис. 1 представлена температурная зависимость намагниченности ряда образцов $YBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu_3O_x$, измеренная в магнитном поле 10 Oe. Уменьшение содержания кислорода в образце приводит к понижению T_c и уменьшению диамагнитного отклика. Это свидетельствует об уменьшении сверхпроводящей фракции в образцах $YBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu_3O_x$ по мере удаления кислорода. На рис. 2 представлена зависимость T_c системы $YBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu_3O_x$ от содержания кислорода. Сравнение с зависимостью $T_c(x)$ с двумя плато для $YBa_2Cu_3O_x$ [1] показывает, что частичное замещение бария стронцием привело к исчезновению плато при 90 K, а второе плато при 60 K в $YBa_2Cu_3O_x$ превратилось в плато в области температур 30-40 K. При $x < 6.5$ сверхпроводимость исчезает.

Из данных полевой зависимости намагниченности получена информация о нижнем критическом поле гранул H_{c1}^g при $T = 4.2$ K. В общих чертах измерение $H_{c1}^g(x)$ коррелирует с зависимостью для $T_c(x)$. Поле H_{c1}^g определяли по отклонению $M(H)$ от линейной зависимости. На зависимостях $M(H)$ имелись две характеристические точки, соответствующие проникновению магнитного поля в гранулы (H_{c1}^g) и в межгранульное пространство (H_{c1}^j). Поле H_{c1}^j , как и H_{c1}^g , уменьшается с ростом дефицита кислорода: так, для образца с $x = 6.95$ оно составляет ≈ 45 Oe, а для образца с $x = 6.56$ — 1 Oe.

Оценка показывает, что от момента создания давления до охлаждения контейнера с образцом до температур, при которых релакса-

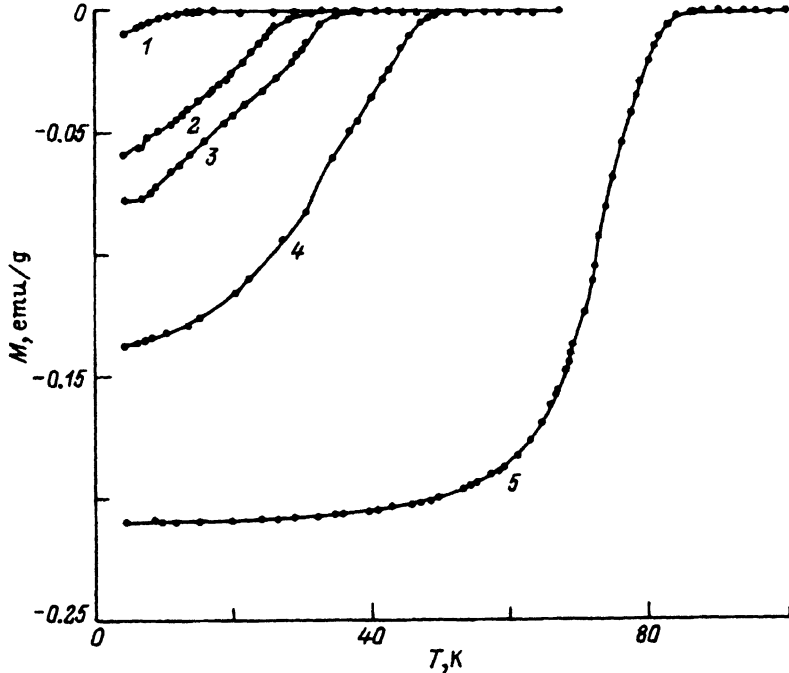


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности образцов $\text{YBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_x$ после охлаждения в нулевом магнитном поле. Измерения проведены в поле 10 Ое. 1 — 6.56, 2 — 6.59, 3 — 6.66, 4 — 6.78, 5 — 6.93.

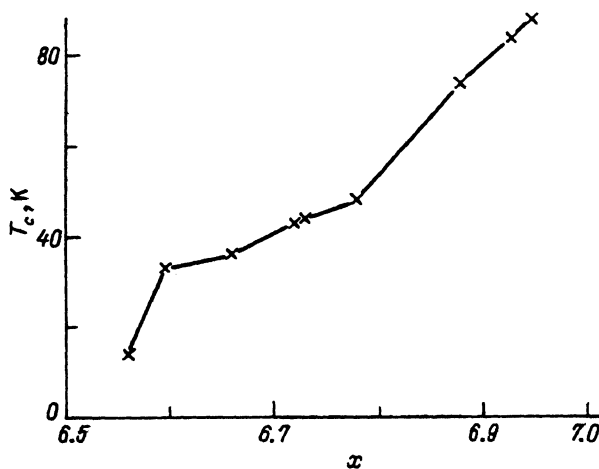


Рис. 2. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода T_c от содержания кислорода в системе $\text{YBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_x$.

ция практически отсутствует, проходило $\approx 10\text{--}15$ min. После помещения контейнера в криостат охлаждение происходило со скоростью ≈ 20 K/min. После цикла измерений контейнер с образцом нагревали до комнатной температуры T_{RT} , выдерживали определенное время при T_{RT} и охлаждали опять для проведения измерений.

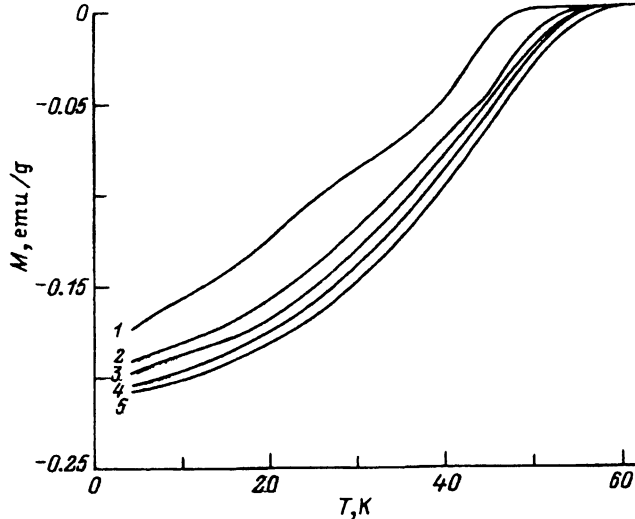


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности образца $\text{YBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{6.78}$ при $P = 0$ (1) и 0.82 GPa (2–5) при различных временах выдержки при комнатной температуре. t (h): 1 – 0, 2 – 0.2, 3 – 1, 4 – 24, 5 – 48.

Для образца с $x = 6.95$ температура сверхпроводящего перехода увеличилась под давлением $P = 0.82$ GPa примерно на 1.3 K, при этом также увеличился диамагнитный отклик при охлаждении образца в нулевом магнитном поле (ZFC) примерно на 10%, однако первые критические поля H_{c1}^g (≈ 560 Oe) и H_{c1}^g (≈ 45 Oe) остались практически неизменными. Релаксация параметров со временем в этом образце не наблюдалась, т.е. истинный эффект давления составляет $\approx 1.6 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$.

На рис. 3 приведены температурные зависимости намагниченности образца $\text{YBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{6.78}$ при различных временах выдержки под давлением $P = 0.82$ GPa при комнатной температуре. Температура сверхпроводящего перехода и величина диамагнитного отклика увеличиваются при выдержке, но диамагнитная намагниченность остается ненасыщенной. После снятия давления T_c постоянно уменьшается и релаксирует к начальному значению. Изменение T_c со временем при $P = 0.82$ GPa и после снятия давления для образца $\text{YBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{6.78}$ представлено на рис. 4. Время, указанное возле первой точки (0.2 h), приблизительно соответствует времени, необходимому для создания давления и охлаждения контейнера высокого давления в криостате. Изменение T_c под давлением за время от 24 до 48 h невелико (≈ 0.5 – 0.6 K), но значения T_c , соответствующего равновесному состоянию, достичь не удалось.

Измерение зависимостей $M(H)$ образца $\text{YBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{6.78}$ при температуре $T = 4.2$ K показало, что, хотя температура сверхпроводящего перехода под давлением $P = 0.82$ GPa после выдержки в течение 48 h возросло существенно ($\approx 15\%$), первые критические поля изменяются слабо: $H_{c1}^g \approx 210$ Oe до приложения давления и $H_{c1}^g \approx 230$ Oe после 48 h выдержки при T_{RT} при $P = 0.82$ GPa, $H_{c1}^g \approx 10$ Oe практически не изменяется при выдержке под давлением. Величина намагниченности при полном проникновении поля в образец $|M|_{\min}$ растет со временем

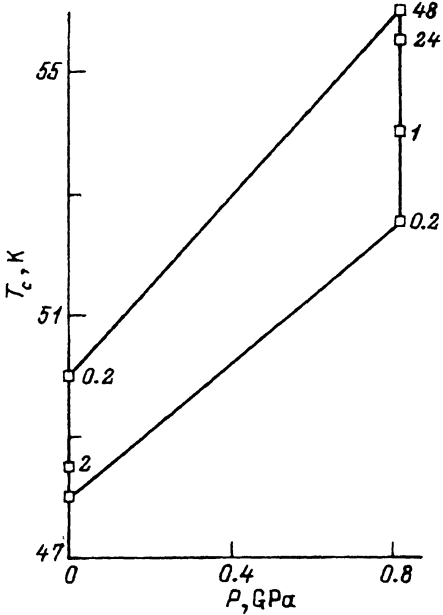


Рис. 4. Поведение T_c образца $\text{YBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{6.78}$ при цикле изменения давления $0 \rightarrow 0.82 \text{ GPa} \rightarrow 0$. Возле экспериментальных точек указано время выдержки под давлением при комнатной температуре в часах.

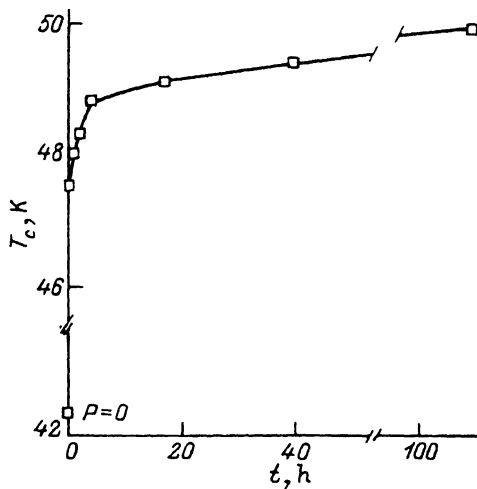


Рис. 5. Изменение T_c под давлением $P = 0.8 \text{ GPa}$ в зависимости от времени выдержки при комнатной температуре. Точка при $t = 0$ показывает значение T_c при $P = 0$.

примерно на 10%, хотя сразу после приложения давления имело место другое поведение: вначале значение $|M|_{\min}$ немного уменьшилось, затем после выдержки в течении 2 h начало монотонно расти со временем выдержки.

В образце с $x = 6.72$ в результате выдержки под давлением 0.8 GPa в течение 110 h диамагнитный отклик при $T = 4.2 \text{ K}$ вырос примерно на 35% относительно его значения при $P = 0$. Температура T_c под давлением 0.8 GPa увеличилась примерно на 4 K, а в результате выдержки под давлением в течение 110 h — еще приблизительно на 3 K, причем, судя по временной зависимости (рис. 5) релаксация T_c далеко не завершена.

На рис. 6 представлены начальный участок кривой намагничивания образца $\text{YBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{6.72}$ при различных временах выдержки под давлением $P = 0.8 \text{ GPa}$ (a) и временная релаксация величин M_{\min} (b). Рост величины $|M|_{\min}$ под давлением, как и в случае образцов с $x = 6.78, 6.95$, свидетельствует о возрастании критического тока. На временной зависимости $M(t)$ (рис. 6, b) имеется особенность: вначале значение $|M|$ уменьшается ($\approx 6\%$), а затем возрастает релаксационным образом примерно на 26% (такое же поведение наблюдалось и у образца $\text{YBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{6.78}$, однако в нем этот эффект проявлялся слабее). После снятия давления M_{\min} также изменяется немонотонно: вначале уменьшается, а затем возрастает. Такое поведение имеет общую природу с аномалией $|M|_{\min}$ при выдержке под давлением, и его природа будет обсуждаться в следующем разделе данной работы. Увеличение первого критического поля для гранул образца $\text{YBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{6.72}$ при

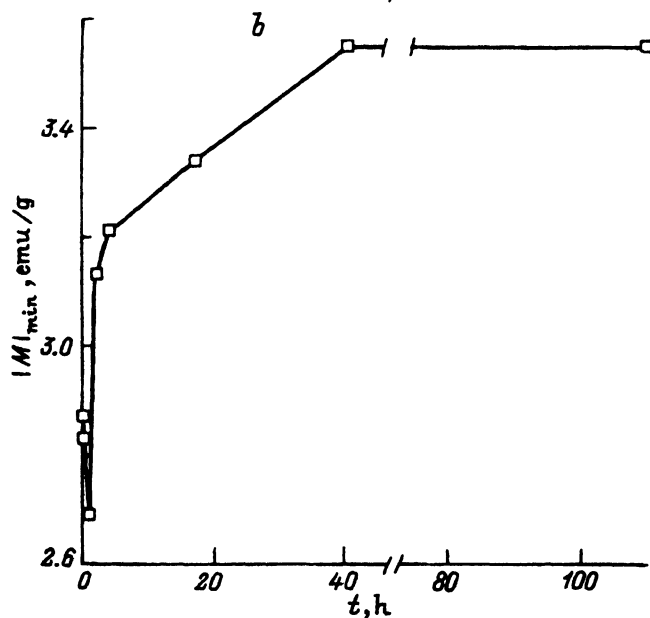
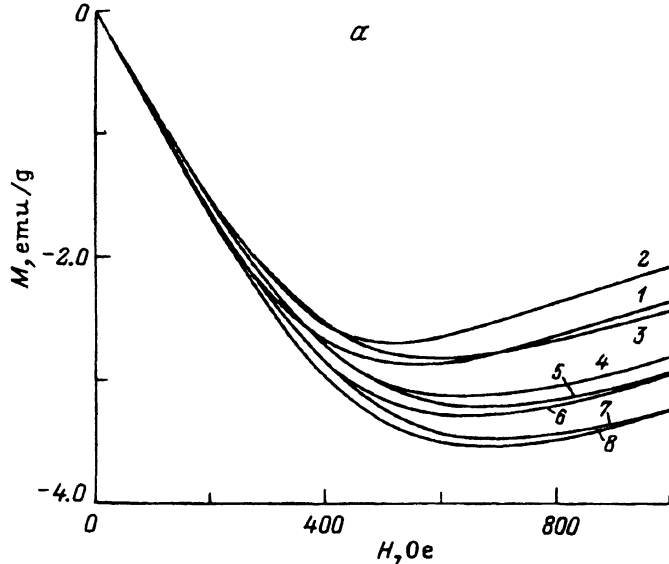


Рис. 6. а) Полевые зависимости намагниченности образца $\text{YBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{6.72}$ при $T = 4.2\text{ K}$ при $P = 0$ (1) и 0.8 GPa (2-8) при временах выдержки. $t = 0$ (1), 0.2 (2), 1 (3), 2 (4), 4 (5), 17 (6), 40 (7) и 110 h (8). б) Изменение $|M|_{\min}$ образца $\text{YBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{6.72}$ в зависимости от времени выдержки под давлением $P = 0.8\text{ GPa}$; точка при $t = 0$ показывает значение $|M|_{\min}$ при $P = 0$.

выдержке под давлением $P = 0.8\text{ GPa}$ составляет $\approx 30\%$, а поле H_{c1}^j при этом практически не изменяется ($H_{c1}^j \approx 4-5\text{ Oe}$).

Наиболее сильное изменение параметров сверхпроводимости T_c , H_{c1} , M_{\min} при выдержке под давлением мы наблюдали у образца $\text{YBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{6.56}$. На рис. 7, 8 показано, как изменяются темпера-

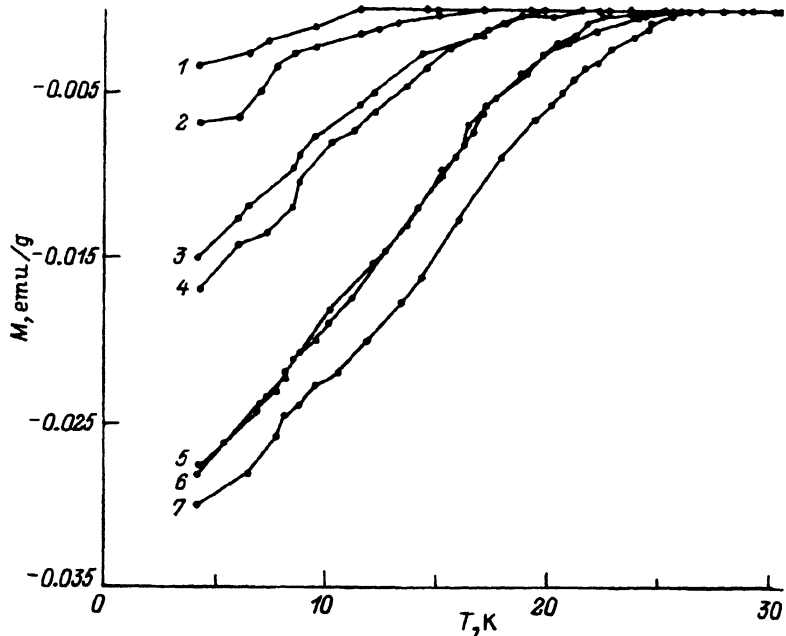


Рис. 7. Температурная зависимость намагниченности образца $\text{YBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{6.56}$ при $P = 0$ (1) и ее изменение под давлением $P = 0.7 \text{ GPa}$ (2-7) в зависимости от времени выдержки при комнатной температуре. t (h): 1 — 0, 2 — 0.2, 3 — 1, 4 — 2, 5 — 14, 6 — 18, 7 — 60.

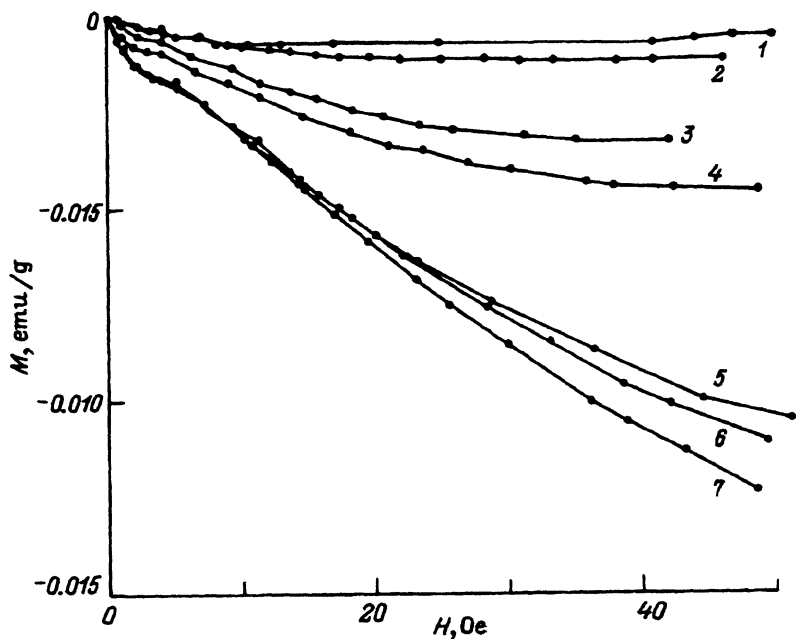


Рис. 8. Начальный участок полевой зависимости намагниченности образца $\text{YBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{6.56}$ при $P = 0$ (1) и 0.7 GPa (2-7) при различных временах выдержки. t (h): 1 — 0, 2 — 0.2, 3 — 1, 4 — 2, 5 — 14, 6 — 18, 7 — 60.

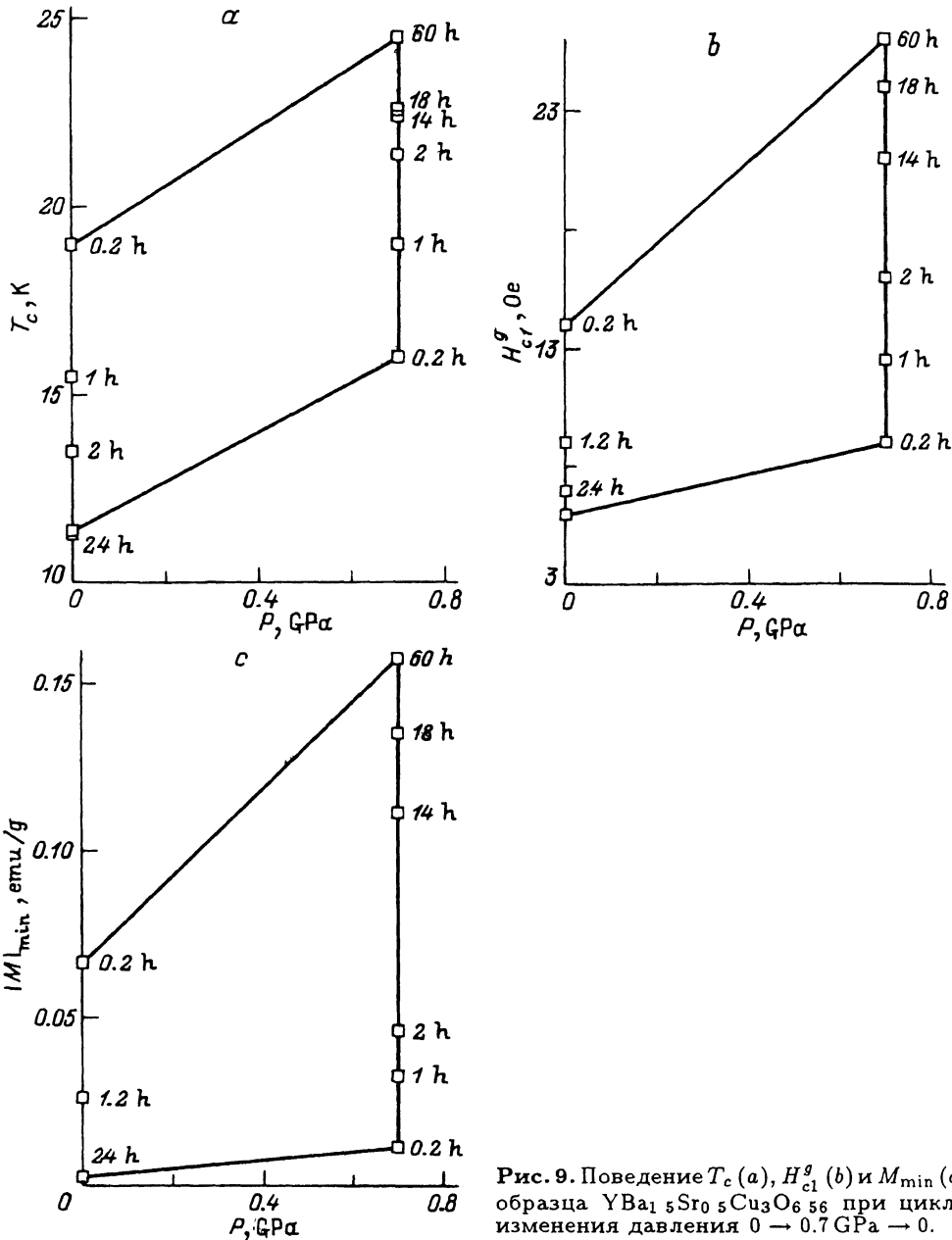


Рис. 9. Поведение T_c (a), H_{cl}^g (b) и M_{min} (c) образца $YBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu_3O_{6.56}$ при цикле изменения давления $0 \rightarrow 0.7 \text{ GPa} \rightarrow 0$.

турные и полевые (при $T = 4.2 \text{ K}$) зависимости намагниченности этого образца при различной выдержке при комнатной температуре под давлением $P = 0.7 \text{ GPa}$. Температура сверхпроводящего перехода, определяемая по появлению диамагнитного сигнала, после выдержки в течении 60 h при $P = 0.7 \text{ GPa}$ выросла более чем в 2 раза (до $\approx 24.5 \text{ K}$). Еще более значительное изменение происходит с величинами параметров H_{cl}^g и $|M|_{min}$ при $T = 4.2 \text{ K}$ H_{cl}^g возросло приблизительно в 5 раз, а

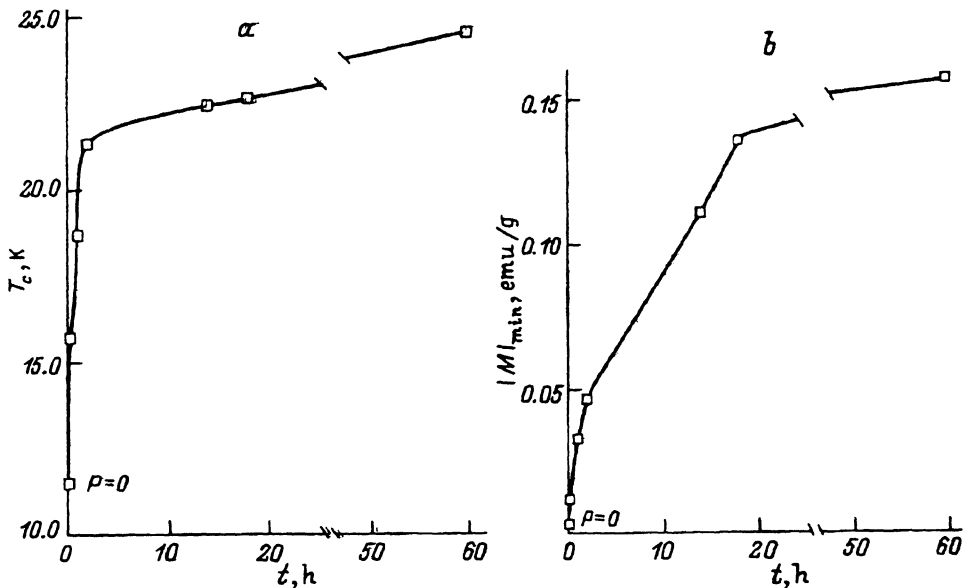


Рис. 10. Зависимость изменения параметров T_c (a), $|M|_{\min}$ (b) образца $\text{YBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{6.56}$ от времени выдержки под давлением $P = 0.7$ GPa. Точки при $t = 0$ дают значения величин T_c и $|M|_{\min}$ до приложения давления ($P = 0$).

$|M|_{\min}$ приблизительно в 60 раз (со значения $|M|_{\min} = 0.0027$ emu/g при $P = 0$ до 0.1577 emu/g после выдержки в течение 60 h при $P = 0.7$ GPa).

Поле H_{c1}^j при $P = 0$ и сразу после приложения давления настолько мало, что не проявляется на полевых зависимостях намагниченности (рис. 8). Лишь после выдержки в течение 2 h под давлением $P = 0.7$ GPa появляется особенность в области малых полей, и поле H_{c1}^j достигает величины ≈ 3 Oe после выдержки в течение 60 h.

Изменения T_c , H_{c1} , M_{\min} при цикле изменения давления $0 \rightarrow 0.7$ GPa $\rightarrow 0$ представлены на рис. 9. После снятия давления все параметры релаксируют к своим первоначальным значениям при $P = 0$. Зависимости от времени T_c и $|M|_{\min}$ представлены на рис. 10. Видно, что в образце $\text{YBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{6.56}$, так же как и в образцах с $x = 6.72, 6.78$, после выдержки в течение 60 h релаксация сверхпроводящих параметров не закончена.

3. Обсуждение экспериментальных результатов

Результаты исследования изменения T_c под давлением при различных временах выдержки позволили нам разделить истинный эффект давления $(dT_c/dP)_i$ и эффект $(dT_c/dP)_0$, вызванный кислородным упорядочением.

Релаксационный процесс упорядочения атомов кислорода в неравновесных образцах соединений типа 1-2-3 (в том числе и в случае, если неравновесность вызвана приложением давления) можно условно разложить на несколько этапов [20]: 1) упорядочение фрагментов цепочек Cu-O; 2) упорядочение цепочек в двумерной структуре; 3) упорядочение плоскостей CuO_x в трехмерной структуре.

Домирирующим процессом на первом этапе релаксации является диффузионный прыжок атома кислорода из позиции O(5) в позицию O(1) с образованием упорядоченной подрешетки OI-типа [12]. При этом трехкоординированные атомы меди (Cu^{2+}) превращаются в двухкоординированную медь (Cu^{1+}) и четырехкоординированную медь (Cu^{2+}). Электронная плотность, необходимая для такого преобразования, берется из CuO_2 -плоскости, и таким образом происходит допирование дырками плоскости CuO_2 . Расчеты методом Монте-Карло показывают, что со временем выдержки при T_{RT} в процессе старения образцов должно возрастать количество двух- и четырехкоординированной меди и уменьшаться количество трехкоординированной меди. Оптические измерения действительно показывают возрастание со временем количества ионов $\text{Cu}(1)^{1+}$ ($\approx 14\%$) [11], что согласуется с расчетной величиной ($\approx 10\%$) для образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ [12].

Другой релаксационный механизм (второй этап) со значительно большей временной константой происходит при «сшивании» фрагментов цепей. Этот процесс будет вести к дальнейшему уменьшению количества трехкоординированной меди и образованию OII-суперструктуры [12].

В недавних работах [13,14] сообщалось об обнаружении двух времен релаксации, соответствующих разным процессам. Во время низкотемпературного отжига монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.25}$ с тетрагональной симметрией изменение электросопротивления в плоскости ab R_{ab} характеризовалось двумя временами: $\tau_1 \sim 800$ min и $\tau_2 \sim 30$ min, а изменение электросопротивления вдоль оси c R_c описывалось экспоненциальной зависимостью с $\tau_1 \sim 800$ min [13]. Для описания кривой восстановления продольной ядерной намагниченности тулия в $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [14] использована двухэкспоненциальная зависимость с параметрами $\tau_1 \approx 60$ min (не зависящим от содержания кислорода) и τ_2 (по крайней мере на порядок большим, чем τ_1 , и возрастающим с ростом дефицита кислорода). Отметим, что изменение T_c в этих экспериментах описывалось законом с одной экспонентой ($\tau \approx 610$ min).

Мы также попытались описать наши результаты по зависимости T_c от времени выдержки под давлением простым законом (1), однако хорошего согласия достичь не удалось, и только использование двухэкспоненциального закона в виде

$$T_c(t, a, \tau_1, \tau_2) = T_c(\infty) - [T_c(\infty) - T_c(0)] \left\{ a \exp(-t/\tau_1)^{0.5} + (1 - a) \exp(-t/\tau_2)^{0.5} \right\}, \quad (2)$$

где a — весовой множитель различных релаксационных процессов, τ_1 , τ_2 — времена релаксации, позволило описать зависимости $T_c(t)$. Здесь имеется некоторая неопределенность в значениях $T_c(\infty)$ и $T_c(0)$, так как первая экспериментальная точка соответствует $t = 10\text{--}15$ min (0.2 h), а последняя — 60 или 100 h и процесс релаксации отнюдь не завершен. Параметры a , τ_1 , τ_2 определили при варьировании значений $T_c(0)$ и $T_c(\infty)$, добиваясь минимальной среднеквадратичной ошибки. В результате такой обработки мы определили значения $T_c(0)$, $T_c(\infty)$, a , τ_1 ,

x	$T_c(0), \text{K}$	$T_c(\infty), \text{K}$	a	τ_1, min	τ_2, min
0.56	13	25	0.63	44	1400
0.72	47	50.6	0.27	41	2700
0.78	52	56.8	0.49	73	2900

τ_2 для релаксации T_c в $\text{YBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x = 6.56, 6.72, 6.78$) под давлением $P = 0.7 \text{ GPa}$ у образца с $x = 6.56$, $P = 0.8 \text{ GPa}$ ($x = 6.72$) и $P = 0.82 \text{ GPa}$ ($x = 6.78$) (приведены в таблице). Значения a, τ_1, τ_2 носят оценочный характер, но из этих данных видно, что в эксперименте удается различить два характерных времени релаксации: короткое ($\approx 40\text{--}70 \text{ min}$) и более длительно ($\approx (1\text{--}3) \cdot 10^3 \text{ min}$). Отметим уменьшение весового множителя a у образцов с $x = 6.72, 6.78$ в сравнении с $x = 6.56$. Это свидетельствует о том, что вклад «быстрой» релаксации сильнее проявляется в образце с минимальным x .

На рис. 11 представлены расчетные (кривые 1 и 3) и экспериментальная (кривая 2) зависимости dT_c/dP от содержания кислорода. Кривая 1 характеризует суммарный эффект давления при изменении кислородного индекса x . Для построения ее использованы значения $T_c(\infty)$. Экспериментальная кривая 2, построенная по точкам, полученным в результате быстрого охлаждения образца сразу после создания давления (чтобы избежать процессов кислородного упорядочения) характеризует истинный эффект давления (время пребывания при T_{RT} приблизительно $10\text{--}15 \text{ min}$). Из рис. 11 видно, что эффект $(dT_c/dP)_0$ сильнее зависит от содержания кислорода, чем $(dT_c/dP)_i$, и для образца с $x = 6.56$ явно превалирует над истинным эффектом давления.

Для образца с $x = 6.95$ кислородный эффект практически отсутствует, что связано с увеличением порядка в расположении атомов кислорода с ростом x , и поэтому при $x \approx 7.0$ переупорядочения не происходит. Для оценки влияния разных структурных элементов на зависимость dT_c/dP необходимо знать упругие постоянные C_{ij} , а они как функция содержания кислорода неизвестны даже для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Используя определенные нами значения $T_c(0)$ и $T_c(\infty)$, мы пересчитали данные по истинному эффекту давления (теперь они учитывают релаксацию в течение первых $10\text{--}15 \text{ min}$) (кривая 3 на рис. 11). Сравнивая с dT_c/dP для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [6–8], видим, что величина $(dT_c/dP)_i$ в системе $\text{YBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_x$ также максимальна в области $6.7 < x < 6.8$. Эффект же кислородного упорядочения резко возрастает при $x < 6.7$.

При исследовании влияния давления на сверхпроводящие параметры мы обратили внимание на немонотонное изменение $M(t)$ (рис. 6, б) образцов с $x = 6.72, 6.78$ после приложения и снятия давления (повидимому, и критический ток изменяется подобным немонотонным образом). Изменение критического тока под давлением зависит от его величины при $P = 0$: для «плохих» керамик (с низким значением j_c) относительные изменения много больше, чем для «хороших» керамик (см. обзор [21]). Для «хороших» керамик изменение j_c под давлением обусловлено только изменением площади межгранульных контактов. В нашем случае вследствие идущего под давлением процесса кислородного переупорядочения и соответствующего изменения T_c сама степень

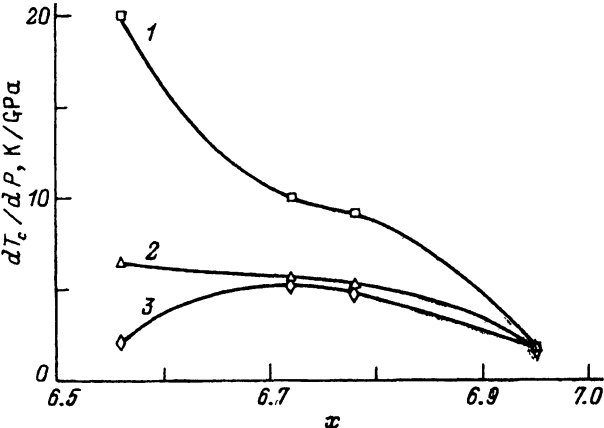


Рис. 11. Эффект давления dT_c/dP системы $YBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu_3O_x$ как функция содержания кислорода. 1 — по значениям $T_c(\infty)$ из уравнения (2), соответствует полному эффекту давления, 2 — по экспериментальным точкам под давлением после выдержки 10–15 мин, 3 — по значениям $T_c(0)$, определенным из уравнения (2), характеризует истинный эффект давления.

«качества» керамики изменяется со временем; казалось бы, что значения $|M|_{\min}$ и j_c должны монотонно возрастать. Объяснение наблюдаемого эффекта может быть связано с движением двойниковых границ, являющихся центрами пиннинга. Перемещение двойниковых границ в монокристалле $YBa_2Cu_3O_x$ наблюдали при внешних сжимающих напряжениях > 0.1 GPa [22], а в работе [23] удалось достичь полного раздвоения образца $YBa_2Cu_3O_x$ при приложении сжимающих напряжений $\sigma \geq 0.05$ GPa при $T = 325^\circ$ C. После снятия напряжения происходит обратная переориентация от монодоменной к многодоменной структуре [23]. Кроме того, если вместе с двойниковым сдвигом атомов происходят диффузионные скачки атомов кислорода из позиции O(5) в позицию O(1), то диффузионные процессы не успевают следовать за двойниковой границей [24]. Поэтому выталкивание двойниковых границ к границам зерен, происходящее практически сразу после приложения давления, является определяющим фактором в поведении $|M|_{\min}$ (рис. 6) и j_c . После окончания этого процесса превалирующим становится возрастание $|M|_{\min}$ и j_c , обусловленное эффектом кислородного упорядочения. Для образца с $YBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu_3O_{6.56}$ эффект кислородного упорядочения настолько доминирует, что на его фоне влияние движения двойниковых границ незаметно. После снятия давления возникающая заново многодоменная структура может быть несколько иной, и это приводит к другим значениям $|M|_{\min}$ и j_c , чем те, которые были первоначально до приложения давления.

Таким образом, мы представили результаты исследования влияния частичного замещения бария стронцием на томологию зависимости $T_c(x)$ в системе $YBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu_3O_x$. Также получены данные по исследованию процессов релаксации параметров сверхпроводимости T_c , H_{c1} , M_{\min} при приложении и сбросе давления. Изменение этих параметров главным образом связано с эффектом упорядочения кислорода в цепочках Cu-O и образования цепочечных фрагментов. Мы полагаем, что эти релаксационные явления подобны процессам, происходящим при старении закаленных образцов. Проведено выделение истинного эффекта давления $(dT_c/dP)_i$ и эффекта $(dT_c/dP)_0$, вызванного кислородным упорядочением, из полного эффекта давления. Обсуждено влияние движения двойниковых границ на изменение параметров $|M|_{\min}$ и j_c при приложении и сбросе давления.

Авторы благодарны А.И.Дьяченко за полезные советы при обсуждении работы.

Работа частично поддержана Государственным комитетом по науке (KBN) Польши.

Список литературы

- [1] Cava R.J., Hewat A.W., Hewat E.A., Batlogg B., Marerio M., Rabe K.M., Krajewski J.J., Peck Jr.W.F., Pupp Jr L.W. *Physica* **C165**, 419 (1990).
- [2] Krekels T., Zou H., van Tendeloo G., Wagener D., Buchgeister M., Hosseini S.M., Herzog P. *Physica* **C196**, 363 (1992).
- [3] Медведева И.В., Берсенев Ю.С., Гижевский Б.А., Костылев В.А., Чеботарев Н.М., Наумов С.В., Самохвалов А.А., Талуц Г.Г. *ФММ* **63**, 3, 621 (1988).
- [4] Murata K., Honda Y., Oyanagi H., Nishihara V., Ihara H., Terada N., Suguse R., Hirabayashi M., Tokumoto M., Kimura Y. *Bull. Electrotechn. Lab.* **53**, 2, 37 (1989).
- [5] Kraut O., Meingast C., Brauchle G., Claus H., Erb A., Muller-Vogt G., Wuhl H. *Physica* **C205**, 139 (1993).
- [6] Bienischke R., Weber T., Fiets W.H., Metzler J., Grube K., Wolf T., Wuhl H. *Physica* **C203**, 293 (1992).
- [7] Metzler J., Weber T., Fiets W.H., Grube K., Ludwig H.A., Wolf T., Wuhl H. *Physica* **C214**, 317 (1993).
- [8] Fietz W.H., Quenzel R., Grube K., Metzler J., Weber T., Ludwig H.A. *Physica* **C235-240**, 1785 (1994).
- [9] Veal B.W., Paulikas A.P., Hoydoo You, Hao Shi, Fang Y., Downey J.W. *Phys. Rev.* **B42**, 10, 6305 (1990).
- [10] Jorgencen J.D., Shiyou P., Lightfoot P., Hao Shi, Paulikas A.P., Veal B.W. *Physica* **C167**, 571 (1990).
- [11] Kircher J., Cardona M., Zibold A., Widder K., Geserich H.P. *Phys. Rev.* **B48**, 13, 9684 (1993).
- [12] Ceder G., McCormack R., de Fontaine D. *Phys. Rev.* **B44**, 5, 2377 (1991).
- [13] Shaked H., Jorgencen J.D., Hunter B.A., Hitterman R.L., Paulikas A.P., Veal B.W. *Phys. Rev.* **B51**, 1, 547 (1995).
- [14] Крюков Е.В., Марвин О.Б., Семенова Е.А., Теплов М.А., Еникеев К.М., Клочков А.В. *Письма в ЖЭТФ* **60**, 1, 30 (1994).
- [15] Wada T., Sakurai T., Suzuki N., Koriyama S., Yamayuchi H., Tanaka S. *Phys. Rev.* **B41**, 16, 11209 (1990).
- [16] Colben J., Vlasse M. *Supercond. Sci. Technol.* **5**, 231 (1992).
- [17] Wordenweber R., Heinemann K., Freyhardt H.C. *Physica* **C153-155**, 870 (1988).
- [18] Liang J.M., Chang L., Sung H.M., Wu P.T., Chen L.J. *J. Appl. Phys.* **64**, 7, 3593 (1988).
- [19] Baran M., Dyakonov V.P., Gladczuk L., Levchenko G., Piechota S., Szymczak H. *Physica* **C241**, 383 (1995).
- [20] Reyes-Gasga J., Krekels T., van Tendeloo G., van Landuyt J., Bruggink W.H.M., Verweij M., Amelinckx S. *Solid State Commun.* **70**, 4, 269 (1989).
- [21] Мейлихов В.З. *УФН* **163**, 3, 27 (1993).
- [22] Hatanaka T., Sawada A. *Jap. J. Appl. Phys.* **28**, 5, L794 (1989).
- [23] Schmid H., Burkhardt E., Sun B.N., Rivera S.P. *Physica* **C157**, 3, 555 (1989).
- [24] Бойко В.С., Косевич А.М., Косевич Ю.А. *ФНТ* **17**, 1, 3 (1991).