

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ ВТСП-СИСТЕМЫ $Gd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$

© В.П.Дьяконов, В.И.Маркович, Ф.А.Бойко,
Н.А.Дорошенко, Г.Г.Левченко, И.М.Фита

Донецкий физико-технический институт Академии наук Украины,
340114 Донецк, Украина
(Поступила в Редакцию 2 июня 1995 г.)

Экспериментально изучены структурные, электрофизические, магнитные свойства ВТСП-керамики $Gd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 < x < 0.38$). Первое критическое поле и температура сверхпроводящего перехода уменьшаются, а ширина перехода увеличивается с ростом x . Изменение $T_c(x)$ подобно зависимостям, ранее полученным для соединений $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$ ($RE = Nd, Eu, Sm$). Обсуждаются возможные аспекты влияния подстановки Gd^{3+} вместо бария на электронную структуру и заселенность атомов кислорода в различных позициях, что вызывает подавление сверхпроводимости в этих соединениях.

Концентрация дырок является важным параметром для сверхпроводников p -типа керамических ВТСП-материалов. Концентрацию дырок в ВТСП-соединениях $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (RE — редкоземельный элемент, за исключением Pr) можно изменять как допированием в позиции Cu, так и удалением или переупорядочением кислорода. Заселенности позиций кислорода могут быть изменены также при замещении редкоземельных элементов в позицию Ba [1-6]. При такой подстановке на фоне монотонного уменьшения T_c от ≈ 90 до 0 К по мере замещения Ba редкоземельным элементом имеется небольшой перегиб, соответствующий орто-тетра-переходу при $x \approx 0.15-0.2$ [7-13]. Этот структурный переход отличается от хорошо известного орто-тетра-перехода при уменьшении содержания кислорода в системах типа 1-2-3. Действительно, в соединениях типа 1-2-3 орто-тетра-переход почти совпадает с переходом сверхпроводник-несверхпроводник, тогда как в соединениях типа $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$ он происходит раньше, чем исчезновение сверхпроводимости. Фактором, влияющим на изменение структуры твердых растворов $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$ с ростом x , является увеличение содержания кислорода (его количество на одну ячейку может быть больше 7.0).

Некоторые расхождения результатов изучения сверхпроводящих свойств соединений $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$, полученных разными авторами, могут быть связаны с различными условиями синтеза образцов. Это, возможно, является следствием ограниченных областей существования твердых растворов $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$ [14]. Легкие редкоземельные элементы (La ($r \approx 1.22 \text{ \AA}$), Nd ($r \approx 1.16 \text{ \AA}$), Sm ($r \approx 1.13 \text{ \AA}$)),

ионный радиус которых ближе к ионному радиусу бария ($r \approx 1.47 \text{ \AA}$), допускают большую степень подстановки (до $x \leq 0.7$) RE^{3+} вместо Ba^{2+} без образования вторичной фазы [14]. Когда различие ионных радиусов RE^{3+} и Ba^{2+} возрастает, область существования твердого раствора уменьшается. Для редкоземельных элементов с $r_{\text{RE}} < r_{\text{Gd}}$ образования твердых растворов $\text{RE}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ не происходит [14]. Влияние замещения бария редкоземельным элементом (Sm, Eu, Nd) и удаления кислорода в системе типа 1-2-3 на T_c приводит к весьма похожим зависимостям: $T_c(x)$ в первом случае и $T_c(\delta)$ во втором [1-13]. Однако это сходство, по-видимому, чисто внешнее, так как зависимости $T_c(x)$ для $\text{RE}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $T_c(\delta)$ для $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ обусловлены совершенно различными процессами перестройки кристаллической и электронной структуры, происходящими в этих системах. В частности, при удалении кислорода в системах типа 1-2-3 размеры элементарной ячейки возрастают, тогда как в $\text{RE}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{RE} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Nd}$) параметры решетки монотонно уменьшаются с ростом x [1,4,11-13]. Кроме того, возможны и другие структурные отличия этих систем. Так, анализ рентгеновских данных показал наличие небольшого сдвига кислорода из (Ba/NdO) -слоя в $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ из идеальной позиции по направлению к Nd^{3+} [15].

Хотя влияние подстановки RE в позицию Ba на сверхпроводящие свойства исследовано довольно подробно [1-15], для $\text{RE} = \text{Gd}$ нам известны только две работы [16,17]. В одной [16] при измерении сопротивления образцов $\text{Gd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с $x > 0.2$ на зависимости $\rho(T)$ наблюдалось вначале уменьшение сопротивления при $T \approx 90 \text{ K}$, затем вплоть до приблизительно 40 K сопротивление почти не изменялось и после этого стремилось к нулю при температуре 30-40 K. Такое поведение в отличие от $\text{RE} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ [1-15], по-видимому свидетельствует о том, что в образцах присутствовали две фазы, одна из которых чисто гадолиниевая 1-2-3-фаза, а во второй был избыток Gd^{3+} . Но в этом случае трудно оценить, насколько замещение Ba^{2+} гадолинием влияет на сверхпроводящие свойства. В другой работе [17] из измерений восприимчивости и микроволнового поглощения установлено, что температура сверхпроводящего перехода T_c $\text{Gd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ практически линейно уменьшается с ростом x при $0 < x < 0.6$ и перегиб на зависимости $T_c(x)$ при орто-тетра-переходе отсутствует, хотя такой переход с выходом на плато для этой зависимости имеет место для полностью окисленных образцов с $\text{RE} = \text{Eu}$ [1], Nd [4,11,12], Sm [9].

В настоящей работе исследовано влияние частичной подстановки Gd^{3+} вместо Ba^{2+} на структурные, сверхпроводящие и магнитные свойства в образцах $\text{Gd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и обсуждаются причины, вызывающие подавление T_c при таком замещении.

1. Образцы и методика эксперимента

Соединения $\text{Gd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (где $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.38$) получали в результате взаимодействия окислов меди, гадолиния и нитрата бария при температурах 800-850 °C в течение 2 h в атмосфере воздуха с последующим перетирианием, брикетированием и термообработкой в

потоке кислорода в течение 15 h, при температуре 950 °С и охлаждением вместе с печью до комнатной температуры. После переведения полученного продукта в порошкообразное состояние прессовали таблетки диаметром 10 mm и толщиной 1.3 mm. Полученные образцы спекали в потоке кислорода при температуре 950 °С в течение 18 h, а затем охлаждали с выдержками: 1 h при температуре 900 °С, 5 h при 650 °С, 15 h при 580 °С, 15 h при 430 °С, 5 h при 340 °С. Исследования проводили на серии твердых растворов $Gd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$ с максимально возможным содержанием кислорода, которое можно достичь в обычной процедуре окисления.

Тип кристаллической решетки определялся методом рентгеновской дифракции в медном излучении CuK_α при комнатной температуре.

Измерения зависимости сопротивления от температуры производились на образцах, вырезанных из цилиндрической таблетки, с помощью стандартной четырехзондовой схемы. Чувствительность измерительного блока составляла $\sim 1 \mu V$.

Все магнитные измерения, в том числе и под давлением, выполнены на вибрационном магнитометре PAR Model 450 в диапазоне температур 4.2–100 K. Методика измерений намагниченности сверхпроводящих образцов под давлением при использовании миниатюрного (внутренний диаметр канала — 1.42 mm) контейнера типа пистон–цилиндр из немагнитной бериллиевой бронзы описана ранее [18]. Давления до ≈ 1 GPa в таком контейнере создаются при комнатной температуре. Величину давления определяли при низких температурах по температуре сверхпроводящего перехода Sn-манометра, который размещался вблизи исследуемого образца.

2. Результаты измерений и их обсуждение

Уточненные по сравнению с приведенными ранее [19] данные рентгеновских спектров в области $20 < \vartheta < 80^\circ$ указывают на наличие структурного фазового перехода из орторомбической фазы в тетрагональную при $0.1 < x < 0.2$, что характерно для всех соединений типа $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$ [7–13]. При этом мультиплет при $2\vartheta \approx 45^\circ$ превращается в синглет. В области $2\vartheta \approx 28–29^\circ$ появляются дополнительные пики уже при $x = 0.1$, по-видимому связанные с присутствием зеленой фазы $BaGd_2CuO_5$ [14]. Однако интенсивность этих пиков относительно невелика и практически не возрастает в области исследуемых значений x . Эта фаза, как известно, имеет орторомбическую структуру и является изолятором [14]. Рис. 1 показывает изменение параметров кристаллической решетки при изменении x в системе $Gd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$. В ортофазе параметр решетки a возрастает с x , b и c слабо уменьшаются, в тетрафазе a практически не изменяется.

На рис. 2 показана температурная зависимость электросопротивления образцов $Gd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 < x < 0.38$). Соответствующие значения сопротивления этих образцов при комнатной температуре приведены в таблице. Образцы с $x = 0$ и 0.1 демонстрируют ярко выраженное «металлическое» поведение вплоть до температур 95 и 85 K соответственно. Измерения показывают, что при увеличении количества Gd^{3+} в позиции Ba^{2+} растет электросопротивление при комнатной температуре, при этом температура сверхпроводящего перехода T_c монотонно уменьшается, а его ширина $\Delta T_c(R : 90–10\%)$ возрастает.

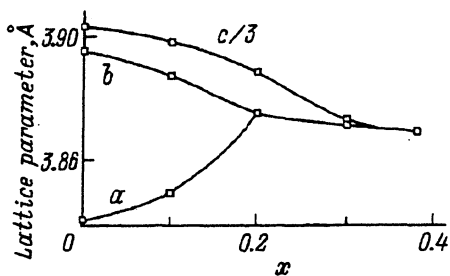


Рис. 1. Зависимость параметров решетки a , b , c системы $Gd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$ от x .

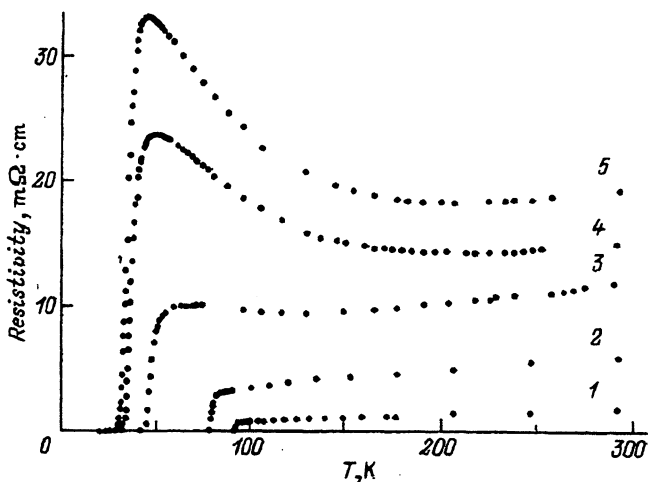


Рис. 2. Электросопротивление $Gd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 < x \leq 0.38$) в зависимости от температуры.

x : 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 0.2, 4 — 0.3, 5 — 0.38.

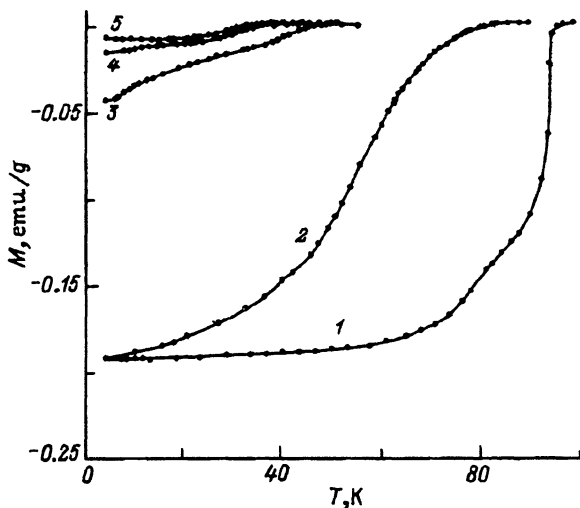


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности соединений $Gd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$ после охлаждения в нулевом магнитном поле.

Измерения проведены в магнитном поле 10 Ое. x : 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 0.2, 4 — 0.3, 5 — 0.38.

Номер образца	x	$\rho_{295\text{ K}}$, $m\Omega \cdot \text{cm}$	T_c^{on} , K	$T_c^{R=0}$, K	ΔT_c , K
1	0.0	1.66	93.7	91.6	1.5
2	0.1	5.62	81.7	79.5	2.2
3	0.2	11.6	52.6	44.5	5.0
4	0.3	14.7	42	31.1	6.4
5	0.38	19.0	41	28.6	8.0

Примечание. T_c^{on} — температура начала перехода, $T_c^{R=0}$ — температура конца перехода, ρ — электросопротивление, ΔT_c — ширина перехода.

Для образцов с $x = 0.3$ и 0.38 сопротивление сильно возрастает вплоть до $T \approx 45$ K, а ниже 40 K уменьшается, достигая сверхпроводимости при $T \approx 30$ K, при этом для обоих образцов значения T_c довольно близки. Такое поведение $\rho(T)$ в зависимости от степени замещения бария редкоземельным элементом очень похоже на результаты, полученные для RE = Eu, Nd, Sm [1-13]. На рис. 3 представлена температурная зависимость намагниченности образцов $Gd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$. Видно, что с возрастанием x уменьшаются T_c и диамагнитный отклик образцов. Значительное уменьшение диамагнитного отклика в образцах с $x \geq 0.2$ свидетельствует об уменьшении сверхпроводящей фракции в образцах с $x \geq 0.2$ по сравнению с образцами $x = 0, 0.1$. Эти образцы ($x \geq 0.2$) имеют тетрагональную структуру, с этим обстоятельством также могут быть связаны низкие значения диамагнитного отклика, критических полей и токов. Так, когда одно и то же соединение в высоконасыщенных кислородом образцах может реализоваться и в тетра-, и в ортофазе (например, $(Dy, Gd)BaSrCu_3O_{7-\delta}$ [20, 21]), то, хотя значения T_c обеих фаз практически не отличаются, в тетрафазе наблюдаются значительно меньшие значения диамагнитного отклика, критических полей и токов. Влияние замещения бария ионами RE³⁺ на температуру сверхпроводящего перехода оценивается по-разному. Одни авторы [22] считают, что зависимость $T_c(x)$ универсальна, т.е. она не зависит от типа редкоземельного иона, другие [23] полагают, что как раз тип редкоземельного катиона определяет вид этой зависимости.

На рис. 4, а представлены зависимости $T_c(x)$ исследованных образцов $Gd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$ ($T_c^{R=0}$). На этом рисунке приведены также результаты исследования $T_c(x)$ с RE = Eu, Nd, Sm (здесь также приведена $T_c^{R=0}$) [1-3, 9]. На рис. 4, б представлена зависимость $T_c(x)$ системы $Gd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$, построенная по данным измерения намагниченности в магнитном поле 10 Oe. Поскольку сверхпроводящий переход у соединений с $x \geq 0.1$ сильно размыт, то для единообразия T_c определяли по началу появления диамагнитного сигнала, и поэтому кривая $T_c(x)$, построенная по результатам магнитных измерений (рис. 4, б), лежит несколько выше, чем $T_c(x)$, построенная по зависимостям $\rho(T)$ (рис. 4, а). При этом характер зависимости $T_c(x)$ в обоих случаях, естественно, практически одинаков. Из рис. 4, а видно, что расхождение зависимостей $T_c(x)$ соединений RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ} с разными RE довольно невелико. Это, по-видимому, означает, что магнитные свой-

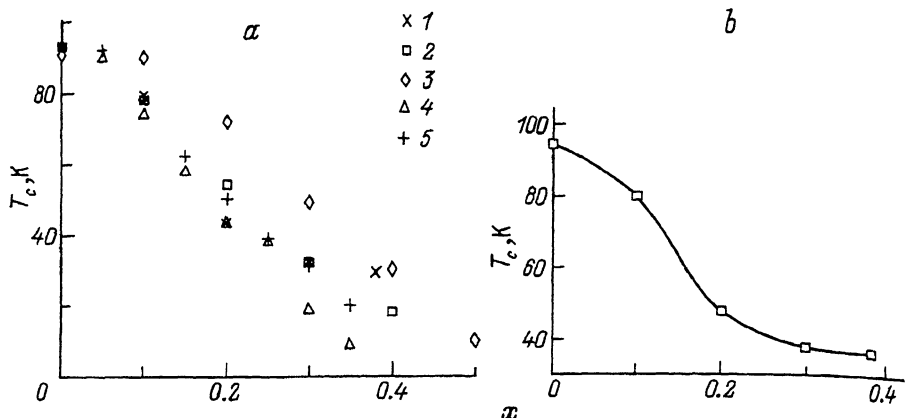


Рис. 4. Температура сверхпроводящего перехода $\text{Re}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в зависимости от x . a — по результатам измерения электросопротивления, Re: 1 — Gd (наши данные), 2 — Nd [3], 3 — Nd [2], 4 — Sm [9], 5 — Eu [1]; b — по результатам измерения намагниченности, RE = Gd.

ства редкоземельного иона в позиции бария практически не влияют на зависимость $T_c(x)$, хотя магнитные моменты этих ионов сильно различаются (магнитный момент Gd^{3+} в $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ $\mu \approx 6.9\mu_B$, Nd^{3+} в $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ $\mu \approx 1.1\mu_B$, Sm^{3+} в $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ $\mu \leq 0.2\mu_B$ [24]). Кроме того, подобная зависимость $T_c(x)$ получена при замещении немагнитным ионом Eu^{3+} бария в соединении $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [1], т.е. зависимость $T_c(x)$ в ряду соединений $\text{RE}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ действительно достаточно универсальна, а это может быть следствием одинакового изменения электронной структуры при замещении бария ионами RE^{3+} .

Известно, что измерения полевых зависимостей намагниченности позволяют определить первое критическое поле по отклонению $M(H)$ от линейной зависимости. В наших образцах в магнитных полях до ≈ 500 Oe наблюдаются две характеристические точки. Первая точка обычно связывается с проникновением магнитного потока в межгранульное пространство, а вторая — с началом проникновения потока внутрь гранул. На рис. 5 представлены зависимости внутригранульного H_{c1}^g и межгранульного H_{c1}^j критических полей. Отметим, что в тетрафазе оба поля слабо зависят от x .

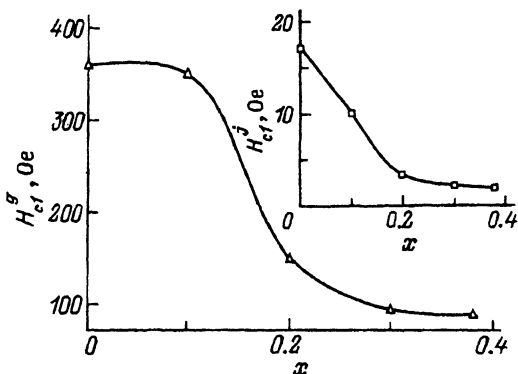


Рис. 5. Зависимость внутригранульного первого критического поля H_{c1}^g от x в системе $\text{Gd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

На вставке — зависимость межгранульного первого критического поля H_{c1}^j от x .

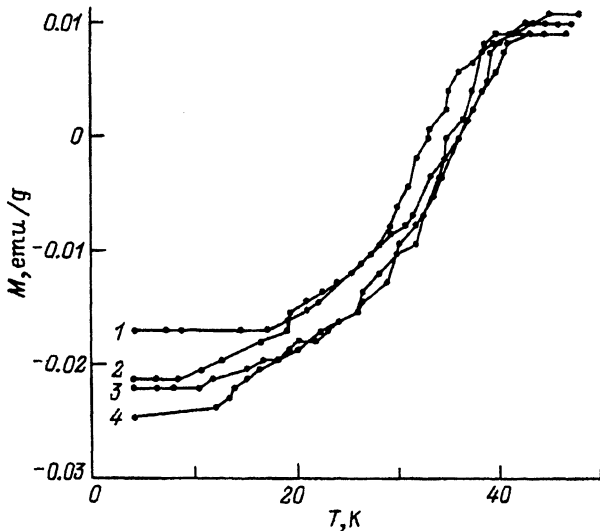


Рис. 6. Температурная зависимость намагниченности $Gd_{1.3}Ba_{1.7}Cu_3O_{7-\delta}$ без давления (1) и при различных временах выдержки t под давлением $P = 1.1$ GPa (2-4) при комнатной температуре.
 t (h): 2 — 0.2, 3 — 2, 4 — 24.

В данной работе также исследовалось влияние давления на температурные и полевые зависимости намагниченности. На рис. 6 представлена температурная зависимость намагниченности $Gd_{1.3}Ba_{1.7}Cu_3O_{7-\delta}$ при различных временах выдержки под давлением $P = 1.1$ GPa при комнатной температуре. Разброс экспериментальных точек довольно большой из-за того, что измерения проводились на маленьких образцах (диаметр ≈ 1 mm, длина около 5 mm). Из рис. 6 видно, что T_c $Gd_{1.3}Ba_{1.7}Cu_3O_{7-\delta}$, определенная по сдвигу зависимости $M(T)$, возросла сразу после приложения давления примерно на 1.5 K. Хотя диамагнитный отклик слегка растет со временем выдержки, температура сверхпроводящего перехода при этом практически не изменяется. Это означает, что релаксационные процессы упорядочения кислорода вследствие вызванной давлением неравновесности, ранее обнаруженные в дефицитных по кислороду образцах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [25,26], $GdBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ [27], в $Gd_{1.3}Ba_{1.7}Cu_3O_{7-\delta}$ не проявляются. В этом плане образцы $Gd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$ ведут себя подобно $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с $x \approx 6.95$: имеется небольшой рост T_c под давлением, однако отсутствует релаксация [25,26]. Это связано с увеличением порядка в расположении атомов кислорода с ростом x . Критические поля H_{c1}^g и H_{c1}^j у соединений $Gd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$ практически не зависят от давления и не изменяются со временем выдержки.

Влияние замещения бария редкоземельными элементами на электронную систему и соответственно причины подавления сверхпроводимости в соединениях $Re_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$ обсуждались в целом ряде работ [1-12]. Избыточный заряд в бариевых слоях лишь частично компенсируется увеличением содержания кислорода [1-3,5]. При этом происходит изменение заселенностей позиций кислорода с ростом концентрации Nd в позиции Ba [4,7]. И даже при одном и том же количестве

Nd в позиции Ba, как показано из измерений дифракции нейтронов и намагниченности [4], заполнение позиций кислорода O(1) и O(5), а также значение T_c и ширина сверхпроводящего перехода зависят от температуры синтеза образцов. При этом происходит не только увеличение содержания кислорода с ростом избытка Nd, но и перераспределение кислорода по различным позициям. Крайне важное значение распределения кислорода по различным позициям подчеркивает следующий факт: специально приготовленный образец $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$ с заселенностью кислорода в позиции O(5) $P_{O_5} = 0.35$ (за счет уменьшения заселенности в позиции O(4) $P_{O_4} = 0.59$) имел $T_c = 25 \text{ K}$ [28].

Как показывают данные дифракции нейтронов в $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [4], число атомов кислорода в цепочках уменьшается пропорционально $0.5x$, а заполнение «антицепочечных» состояний O(5) увеличивается пропорционально x . При занятии кислородом позиции O(5) создаются два пятикоординированных атома Cu. И поскольку эти состояния заняты не периодически, а в значительной степени случайным образом, естественно считать, что они более локализованы, чем в состоянии в плоскости. В результате это приводит к ухудшению проводимости и сверхпроводимости.

Здесь уместно еще раз обратить внимание на важный, с нашей точки зрения, факт отсутствия релаксации при выдержке под давлением в соединениях $\text{Gd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Ведь казалось бы, из-за того что значительная часть атомов кислорода находится в позиции O(5), появляется возможность перескока из позиции O(5) в позицию O(1) вследствие неравновесности, вызываемой давлением, подобно тому как эти релаксационные процессы диффузионным образом происходят в дефицитных по кислороду образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{GdBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [25–27]. Однако это явление не имеет места в соединениях $\text{Gd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, что свидетельствует о различии электронных структур этих соединений.

Важным также является вопрос о характере распределения избытка редкоземельных ионов в решетке. Для $x > 0.05$ необходимо учитывать возможность образования пар редкоземельных ионов, а расчеты [4] показывают, что число четырехкоординированных атомов меди (FFPC — four-fold planar coordinated) в плоскости зависит от степени избытка RE-атомов в решетке, типа кристаллической решетки и характера распределения ионов RE в решетке. В этой же работе рассчитаны зависимости количества FFPC атомов Cu от избытка Nd для тетрагональной и орторомбической решетки в случае одиночных атомов Nd и пар. Хотя попытки обнаружить кластеры в распределении ионов Nd не дали результатов и какой-либо упорядоченной подрешетки обнаружить не удалось, отмечается [4], что отрицательный результат мог быть связан с двойниковой структурой образцов. В общем же кластеризация могла бы вызывать появление пяти- и шестикоординированных состояний ионов Cu, а степень кластеризации может зависеть от количества избыточного RE.

Результаты нейтронографических исследований для $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [29] показывают, что корреляционная длина при очень низких температурах ($\sim 1 \text{ K}$) составляет для образца с $\delta = 0.22$ $\xi = 22 \text{ \AA}$, а для образца с $\delta = 0.06$ $\xi = 54 \text{ \AA}$ (что примерно эквивалентно 5–12 элементарным ячейкам). Следует отметить, что кластер-

ная модель [29] дала удовлетворительные результаты при использовании ее для описания поведения магнитного вклада в теплоемкость $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Замещение RE-ионом бария может сказываться и на мостиковом кислороде O(4), входящем в состав подсистемы, обеспечивающей перенос носителей заряда от цепочек к сверхпроводящим плоскостям. Расчеты электронной плотности при внедрении RE^{3+} в позицию Ba^{2+} показывают, что RE-ион сильно деформирует распределение электронной плотности в ближайшем окружении, и можно говорить об установлении некоторой ковалентной связи между RE^{3+} и атомами кислорода O(1) и O(4) [30]. Образование ковалентных связей RE-O(4) и RE-O(1) ограничивает подвижность мостикового кислорода и ухудшает возможность передачи дырок, что в результате и приводит к возрастанию сопротивления и уменьшению T_c [30].

Внедрение редкоземельного иона в позицию Ba^{2+} , по-видимому, оказывает многоплановое воздействие на положение и заселенность атомов кислорода в различных позициях (O(1), O(4), O(5)), что существенно изменяет состояние электронной системы и вызывает подавление сверхпроводимости в соединениях $\text{RE}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Таким образом, в результате данной работы синтезированы образцы $\text{Gd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < x \leq 0.38$) и проведено исследование их структурных, электрофизических, магнитных свойств. Первое критическое поле и температура сверхпроводящего перехода систематически уменьшаются с ростом x . Обнаружено, что зависимости T_c от избытка редкоземельного иона в соединениях $\text{RE}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ практически не зависят от магнитных свойств этих ионов. В соединениях $\text{Gd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ отсутствует релаксация параметров сверхпроводимости при выдержке под давлением. Обсуждаются возможные пути влияния замещения ионами RE^{3+} бария на состояние электронной системы и заселенность атомов кислорода в различных позициях, что в результате приводит к уменьшению T_c по мере роста x .

Авторы выражают благодарность В.И. Каменеву за рентгеновский анализ образцов $\text{Gd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, сотрудникам Лаборатории нейтронного рассеяния Высшей технической школы Цюриха П. Алленшпаху и П. Фишеру (Dr. P. Allenspach, Dr. P. Fischer) за любезно предоставленную возможность ознакомиться с результатами исследований до их опубликования.

Список литературы

- [1] Akinaga H., Katoh H., Takita K., Asano H., Masuda K. Jap. J. Appl. Phys. 27, 4, 1610 (1988).
- [2] Van Woerden R.A.M., De Leeuw D.M. Physica C 165-166, 221 (1990).
- [3] Tamegai T., Iye Y. Physica C 165-166, 1549 (1990).
- [4] Kramer M.J., Yoo S.I., McCallum R.W., Yelon W.B., Xie H., Allenspach P. Physica C 219, 145 (1994).
- [5] Владимирская Е.В., Гасумянц В.Э., Кайданов В.И., Патрина И.В., Разуменко М.В., Баранская Н.П., Кобелев В.Ф., Приходько О.А. ФТТ 35, 12, 3188 (1993).
- [6] Munukata F., Shinobara K., Yamanaka M. Jap. J. Appl. Phys. 27, 8, L1507 (1988).
- [7] Steeman R.A., Frikkee E., Helmholtz R.B., De Leeuw D.M., Mustsaers O.A. Physica C 150-153, 950 (1988).

- [8] Takita K., Katoh H., Akinaga H., Nishino M., Ishigaki T., Asano H. *Jap. J. Appl. Phys.* **27**, 1, L57 (1988).
- [9] Asano H., Yokoyama Y., Nishino M., Katoh H., Akinaga H., Takita K. *Mod. Phys. Lett.* **B 2**, 2, 583 (1988).
- [10] McCallum R.W., Yoo S.I. *IEEE Trans. Magn.* **27**, 2, 1143 (1991).
- [11] Takita K., Akinaga H., Ohsima T., Takeda Y., Takano M. *Physica C* **191**, 509 (1992).
- [12] Sigh K.K., Morris D.E., Sinha A.P.B. *Physica C* **224**, 231 (1994).
- [13] Plackowski T., Wlosewicz D., Bukowski Z., Rogacki K. *Physica C* **230**, 354 (1994).
- [14] Wong-Ng W., Paretzkin B., Fuller E.R. *J. Sol. Stat. Chem.* **85**, 117 (1990).
- [15] Fomichev D.V., D'yachenko O.G., Mironov A.V., Antipov E.V. *Physica C* **225**, 25 (1994).
- [16] Chatterjee R., Prasanna T.R.S., Moodera J., O'Handley R.C. *Physica C* **158**, 485 (1989).
- [17] Zanon Y., Nicolas M., Burger J.P., Rabii M., Alquil G. *Solid State Commun.* **93**, 1, 71 (1995).
- [18] Baran M., Dyakonov V.P., Gladczuk L., Levchenko G.G., Piechota S., Szymczak H. *Physica C* **241**, 383 (1995).
- [19] Дьяконов В.П., Левченко Г.Г., Маркович В.И., Фита И.М., Дорошенко Н.А. *ФТТ* **37**, 9, 2826 (1995).
- [20] Wang X.Z., Steger P.L., Reissner M., Steiner W. *Physica C* **196**, 247 (1992).
- [21] Wang X.Z., Hellebrand B., Bauerle D., Strecker M., Wortmann G., Lang W. *Physica C* **242**, 55 (1995).
- [22] Umarji A.M., Somasundaram P., Rao C.N.R. *Physica C* **153-155**, 497 (1988).
- [23] Suzuki A., Sampathumaran E.V., Kohn K. *Jap. J. Appl. Phys.* **27**, 5, L792 (1988).
- [24] Fisher P. Neutron diffraction studies of two- to three dimensional magnetic rare earth or copper ordering in superconducting and non-superconducting R1-2-3, R1-2-4 and R2-4-7 oxocuprates (to be published as contribution to «Current Status and Future Directions in Condensed Matter Physics» / Ed. S.K. Malik).
- [25] Metzler J., Weber T., Fietz W.H., Grube K., Ludwig H.A., Wolf T., Wuhl H. *Physica C* **214**, 371 (1994).
- [26] Fietz W.H., Quenzel R., Grube K., Metzler J., Weber T., Ludwig H.A. *Physica C* **235**, 1786 (1994).
- [27] Дьяконов В.П., Фита И.М., Левченко Г.Г., Маркович В.И. *ФТТ В печати*. (1996).
- [28] Allenspach P., Mesot J., Guillaume M., Furrer A., Yoo S.I., Kramer M.J., McCallum R.W., Maletta H., Blank H., Mutka H., Osborn R., Arai M., Bowden Z., Taylor A.D. *Z. Phys.* **B 95**, 301 (1994).
- [29] Allenspach P., Maple M.B., Furrer A. *J. Alloys and Compounds* **207/208**, 213 (1994).
- [30] Волошин В.А., Бабенко В.В., Бутько В.Г., Резник И.М., Южелевский Я.И. *ФНТ* **20**, 6, 603 (1994).