

СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ТЕПЛОЕМКОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ $R Ba_2 Cu_3 O_{7+\delta}$ ($R = Er, Ho$)

И.Ф.Бергер, В.И.Воронин, Ю.Г.Чукалкин, В.Р.Штирц,
А.В.Ермолов, В.В.Майков, Л.М.Блиновсков, В.И.Бобровский,
С.А.Давыдов, А.Е.Карькич, В.Л.Кожевников, И.А.Леонидов,
А.В.Мирмельштейн, М.В.Садовский, С.М.Чешницкий,
Б.Н.Голдицкий

ИФМ УрО АН СССР, ИХ УрО АН СССР

Проведены измерения магнитных свойств, теплоемкости и нейтронографическое исследование структуры $R Ba_2 Cu_3 O_{7+\delta}$ ($R = Er, Ho, Y$), имеющих начало перехода в сверхпроводящее состояние при 94 К. Структурные исследования, проводившиеся при комнатной температуре (длина волны нейтронов $\lambda = 1,515$ А, среднее разрешение $\Delta d/d \approx 0,5\%$), показали, что все линии на нейтронограммах соединений $R Ba_2 Cu_3 O_{7+\delta}$ индицируются в ромбической элементарной ячейке (пространственная группа $Rmmm - \mathcal{D}_{2h}^4$). Атомы занимают следующие позиции: барий - $2t$, РЗ - $1h$, медь 1 - $1a$, медь 2 - $2q$, кислород - $2q, 2s, 2r, 1e$ и $1\bar{e}$. Для уточнения структурных параметров варьировали масштабный множитель, числа заполнения позиций, координаты атомов, общий тепловой фактор B_0 и индивидуальные добавки к нему ΔB для каждого сорта атомов и позиций в изотропном приближении. Наилучшая сходимость расчетных и экспериментальных интенсивностей достигается при наличии вакансий по кислороду в позиции $1\bar{e}$. Уточненные структурные параметры, а также значения R-факторов, приведены в таблице. Наши результаты хорошо согласуются с данными [1], образцы являются практически однофазными.

Измерения магнитной восприимчивости χ соединений $R Ba_2 Cu_3 O_{7+\delta}$ ($R = Er, Ho$) в интервале температур $4,5 : 300$ К показали, что выше 100 К температурная зависимость χ хорошо описывается законом Кюри-Вейсса с парамагнитной тем-

	$YBa_2Cu_3O_{7.8}$	$HoBa_2Cu_3O_{7.8}$	$ErBa_2Cu_3O_{7.8}$	
	Нейтроны		Нейтроны	Рентген
a (Å)	3,8206(4)	3,8179(6)	3,8124(3)	
b (Å)	3,8851(4)	3,3807(5)	3,8725(2)	
c (Å)	11,676(1)	11,642(1)	11,6187(9)	
Ba (2t)	0,1840(5)	0,183(1)	0,182(1)	0,187(3)
Cu (2q)	0,3556(8)	0,3550(6)	0,3578(8)	0,366(7)
O1 (2p)	0,155(1)	0,156(2)	0,158(1)	0,167(20)
O2 (2s)	0,381(1)	0,379(2)	0,381(1)	0,37(1)
O3 (2r)	0,374(2)	0,375(2)	0,376(2)	0,37(1)
Δ B	1,6(2)	1,57(7)	1,75(6)	1,39(10)
B_0	0,46(2)	0,47(2)	0,51(4)	0,4(1)
R	2,33	2,96	7,12	8,1

температурой Кюри $\theta = +8 \pm 2$ К для обоих образцов (рис. 1, внешнее магнитное поле $H = 10$ кЭ). Величины магнитных моментов ионов Er^{3+} и Ho^{3+} равны соответственно $8,5 \mu_B$ и $9,7 \mu_B$,

что несколько меньше теоретических значений $\mu_{эфф.}$ для свободных ионов ($9,58 \mu_B$ и $10,61 \mu_B$). Положительные значения температуры Кюри указывают на существование ферро-, магнитного обмена между R3 ионами. Однако, как следует из магнитных измерений, выше $4,2$ К какие-либо признаки ферромагнитного упорядочения отсутствуют.

При комнатной температуре кривые намагничивания являются безгистерезисными с линейной зависимостью намагниченности от поля. При $T < T_c$ кривые намагничивания имеют гистерезисный характер, при этом в

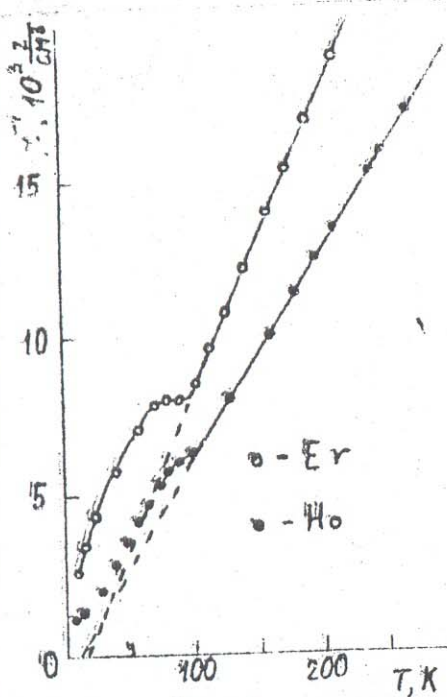


Рис. 1

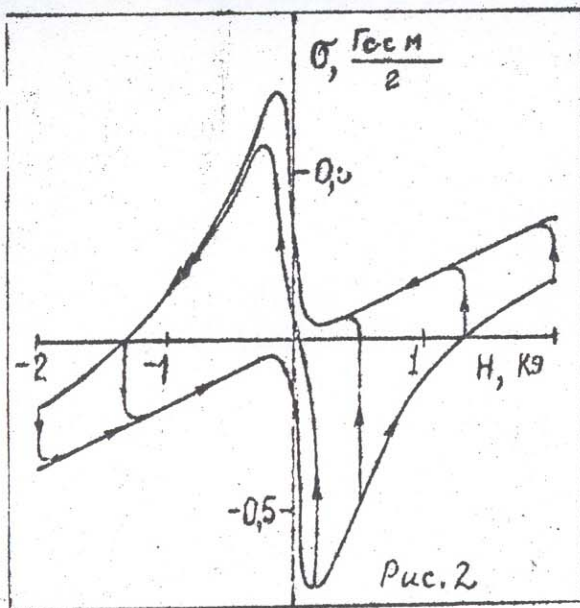


Рис. 2

малых полях наблюдается отчетливый диамагнитный эффект (рис. 2). Картина гистерезиса легко понять как прямое наложение сильного парамагнетизма, обусловленного РЗ ионами, на типичную диамагнитную петлю гистерезиса сверхпроводника II рода. Замечательной особенностью изучаемых систем является

сохранение сверхпроводящего состояния в намагниченном внешнем поле образце.

Теплоемкость исследуемых соединений измерили адиабатическим методом в интервале температур $2,5 \div 270$ К на образцах массой ~ 10 г. При низких температурах теплоемкости $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ и $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, в отличие от $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, наблюдаются особенности (рис. 3), температурные зависимости

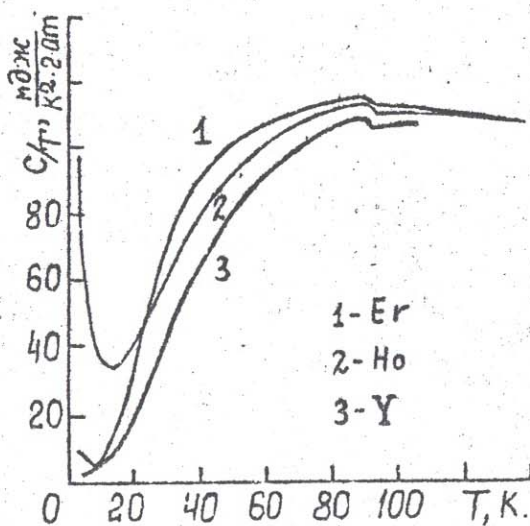
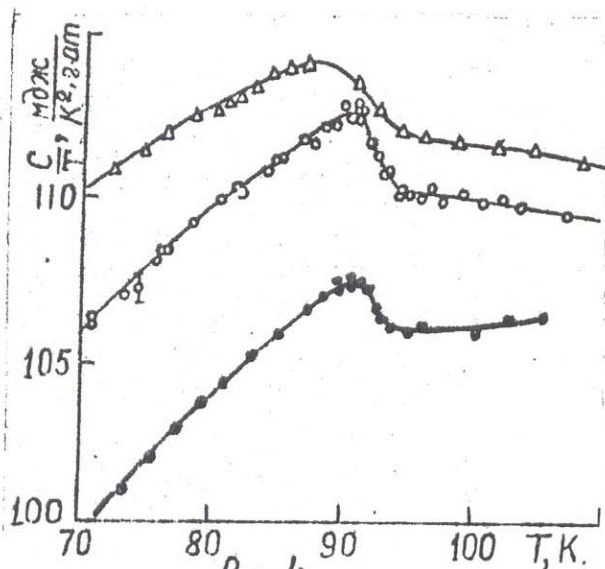


Рис. 3

и величины которых ($\sim 0,4R$ на атом гольмия) указывают, что они связаны с расщеплением $4f$ -уровней РЗ ионов кристаллическим полем. Кс ректное выделение вкладов, обусловленных эффектами кристаллического поля, затруднительно, однако оценки показывают, что в гольмиевой системе аномалия типа Шоттки соответ-



вует расщеплению ~ 1 мэВ, а в системе с эрбием — менее $0,5$ мэВ и, возможно, ~ 10 мэВ. В области сверхпроводящего перехода наблюдаются скачки теплоемкости (рис.4). Значения T_c , соответствующие середине перехода по теплоемкости и по индуктивному методу, совпадают в пределах $\sim 0,5$ К. Величины скачков теплоемкости

составляют $3,0 \pm 0,5$; $2,8 \pm 0,5$ и $2,5 \pm 0,5$ мДж/г-ат.К² для образцов с гольмием, эрбием и иттрием соответственно. При $T \geq 150$ К теплоемкости всех трех соединений практически совпадают (температура Дебая ~ 500 К). Отметим, что малые величины расщепления состояний f -оболочек Р₅ ионов указывают на значительную степень ковалентности медь-кислородных связей, в результате чего заряды ионов меди и кислорода оказываются заэкранированными локализованными вблизи них электронами, а подрешетка парамагнитных ионов и медь-кислородный каркас, играющий, по-видимому, главную роль в возникновении высокотемпературной сверхпроводимости, слабо взаимодействующими. Этим, вероятно, и объясняется тот факт, что независимо от сорта Р₅ иона, сверхпроводящие свойства соединений $\sim R Ba_2 Cu_3 O_{7+\delta}$ одинаковы.

Литература

1. Carroni J. J. et al - Препринт, Гренобль, 1987 г.