

УДК 537.312.62+538.945+548:537.611.45

©1994

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА $GdBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$

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

Синтезированы образцы системы $GdBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ ($x=0.5, 1.0$) и проведено исследование их электрофизических свойств. Температура сверхпроводящего перехода $GdBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ уменьшается по мере роста содержания стронция. В соединениях $RBaSrCu_3O_{7-\delta}$ ($R=Gd, Dy, Eu$) и $GdBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu_3O_{7-\delta}$ T_c монотонно уменьшается при уменьшении содержания кислорода и при $\delta > 0.36$ сверхпроводимость не наблюдается. Обсуждаются возможные причины такого поведения: изменение зависимости концентрации подвижных носителей от содержания кислорода и изменение расстояния Cu1-мостиковый кислород при замещении Ba^{2+} стронцием.

Редкоземельные купраты $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (R — редкоземельный ион, за исключением Ce, Pr, Tb, Yb) являются наряду с $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ широко исследуемыми ВТСП соединениями с температурой сверхпроводящего перехода, близкой к 92 К [1-3], причем величина T_c очень чувствительна к содержанию кислорода.

Влияние замещения Ba^{2+} стронцием на сверхпроводящие свойства подробно исследовано для системы $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ в работах [4-11], где было показано, что T_c уменьшается от 92 до ≈ 83 К, когда x возрастает от 0 до 1, а для $x > 1$ перовскитовая структура нестабильна [10-12]. Особый интерес к этой системе обусловлен наблюдавшимся сильным увеличением критического тока в $YBaSrCu_3O_{7-\delta}$ по сравнению с $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [4].

Известно, что соединения $RBaSrCu_3O_{7-\delta}$ относятся к семейству ВТСП типа 123 [13-19], однако структура этих твердых растворов при $\delta \approx 0$ различна для разных редкоземельных ионов. Систематическое исследование всего ряда соединений $RBaSrCu_3O_{7-\delta}$ ($\delta \approx 0.07$) [18] показало, что тип кристаллической решетки зависит от ионного радиуса редкоземельного элемента: при $r_R < r_{Dy}$ решетка получается орторомбической, а при $r_R > r_{Dy}$ она тетрагональна. Для $DyBaSrCu_3O_{7-\delta}$ реализуется одна из двух кристаллографических модификаций в зависимости от температурного режима обработки образцов. При этом максимальную температуру сверхпроводящего перехода T_c имеет $GdBaSrCu_3O_{7-\delta}$ ($T_c \approx 86$ К), а при изменении r_R относительно r_{Gd} (как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения) T_c уменьшается.

Точная причина изменения симметрии кристаллической решетки при замещении Y редкоземельными ионами в соединениях $RBaSrCu_3O_{7-\delta}$ неизвестна, как неизвестна и причина изменения T_c при

такой подстановке. Необходимо отметить, что относительно значений T_c в соединениях $R\text{BaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ имеются значительные разногласия. Так, для $R=\text{Sm}$ сообщались значения $T_c = 80$ [18] и 72 К [20], а для $\text{GdBaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ — значения $T_c = 86$ [18], 81 [15] и 54 К [14]. Кроме того, возможно, что значение T_c при замещении Y на редкоземельные ионы в соединениях $R\text{BaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ непосредственно не определяется ионным радиусом редкоземельного элемента, как предполагалось в [18], а может быть связано с другими факторами: плотностью дырок, разупорядочением кислорода, различным расстоянием Cu1 -мостиковый кислород. Так, например, корреляция между значениями T_c и расстоянием Cu1 -мостиковый кислород отмечалась для $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при допировании Ca [20].

В настоящей работе изучены электрофизические свойства системы $\text{GdBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0.5, 1.0$) для образцов с различной нестехиометрией по кислороду и проведено сравнение зависимости T_c от содержания кислорода в соединениях $R\text{BaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Gd}, \text{Dy}, \text{Eu}$).

1. Образцы и методика эксперимента

Соединения $\text{GdBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0.5, 1.0$) получали взаимодействием окислов гадолиния и меди с нитратами бария и стронция при температуре $900\text{--}950^\circ\text{C}$ в потоке кислорода с промежуточным перетиранием и брикетированием под давлением ~ 0.2 ГПа. Из синтезированного таким образом порошка прессовали под давлением ≈ 0.6 ГПа образцы в виде таблеток диаметром ≈ 10 и толщиной 1.5 мм. Спекание образцов осуществляли в потоке кислорода в течение 12 h при температуре 955°C и 20 h при температуре 974°C соответственно для $x=0.5$ и 1.0 с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 1 град/мин. Выбирая разную температуру спекания для образцов с $x=0.5$ и 1.0 , мы учитывали результаты технологических исследований [9,19] по получению высококачественных образцов составов $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{DyBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, показавших, что с ростом содержания Sr необходимо увеличивать температуру синтеза.

Изменение кислородного индекса образцов осуществлялось путем термообработки в потоке азота при фиксированной температуре в диапазоне $300\text{--}600^\circ\text{C}$ в течение 20 h с последующим охлаждением до комнатной температуры. Величина индекса рассчитывалась по изменению веса образцов. В насыщенном кислородом при температуре 420°C образце кислородный индекс был $\approx 6.92 \div 6.93$. Значения кислородного индекса для обоих составов с $x=0.5$ и 1.0 при различных температурах термообработки T_t приведены в таблице. Из этой таблицы видно, что при $x=1.0$ кислород значительно меньше связан в решетке, чем при $x=0.5$. Так, при термообработке в течение 20 h при температуре 340°C изменение содержания кислорода $\Delta\delta$ составило ≈ 0.03 для $x=0.5$ и ≈ 0.1 для $x=1.0$.

Тип кристаллической решетки определяли методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-1.5 в кобальтовом фильтрованном излучении $\text{CoK}_{\alpha 1+\alpha 2}$ при комнатной температуре.

Измерение зависимости сопротивления от температуры $R(T)$ производилось по стандартной четырехзондовой схеме с использованием модуляционной методики на переменном токе (частота модуляции 800 Hz). Чувствительность измерительного блока ~ 1 μV .

| Номер образца | x | $T_i, ^\circ\text{C}$ | δ | $\rho_k, \text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ | $T_c^{\text{он}}, \text{K}$ | $T_c^{\mathcal{R}=0}, \text{K}$ | $\Delta T_c, \text{K}$ |
|---------------|-----|-----------------------|----------|--|-----------------------------|---------------------------------|------------------------|
| 1 | 0.5 | — | 0.07 | 1.48 | 91.0 | 89.6 | 0.6 |
| 2 | 0.5 | 340 | 0.10 | 1.90 | 87.0 | 83.0 | 1.5 |
| 3 | 0.5 | 400 | 0.27 | 4.3 | 54.2 | 47.8 | 2.8 |
| 4 | 0.5 | 425 | 0.30 | 7.4 | 37.0 | 31.6 | 2.8 |
| 5 | 0.5 | 450 | 0.36 | 8.1 | — | — | — |
| 6 | 0.5 | 500 | 0.40 | 18.0 | — | — | — |
| 7 | 0.5 | 551 | 0.50 | 31.3 | — | — | — |
| 8 | 1.0 | — | 0.07 | 2.5 | 87.6 | 86.2 | 0.6 |
| 9 | 1.0 | 340 | 0.17 | 4.0 | 58.5 | 51.0 | 2.8 |
| 10 | 1.0 | 400 | 0.23 | 12.7 | 31.6 | 24.5 | 2.9 |
| 11 | 1.0 | 500 | 0.34 | 12.8 | 12.8 | 6.8 | 3.2 |
| 12 | 1.0 | 600 | 0.37 | 40.3 | — | — | — |

2. Результаты измерений и их обсуждение

По данным рентгеноструктурного анализа, образцы $\text{GdBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$ имели орторомбическую структуру и тип решетки изменялся, как у обычных соединений семейства 123 и $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [7], т.е. образцы $\text{GdBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при $\delta > 0.5$ имели тетрагональную структуру.

По рентгенограмме $\text{GdBaSrCu}_3\text{O}_{6.93}$ невозможно судить о принадлежности к какой-то одной кристаллической структуре. Представляется, что в образце имеются кристаллиты с различной структурой и разной степенью орторомбичности. Возможно, что при определенных температурных режимах приготовления образцов можно получить $\text{GdBaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta < 0.1$) как в тетрагональной модификации [13,16], так и в орторомбической [15], но подобные исследования выбора режима термообработки выходят за рамки данной работы.

На рис. 1 представлены результаты измерения температурной зависимости электросопротивления образцов $\text{GdBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (а) и $\text{GdBaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (б) с различной нестехиометрией по кислороду. Значения электросопротивления при комнатной температуре ρ_k приведены в таблице, а номер кривой на рис. 1 соответствует номеру образца в таблице. Для обоих соединений $\text{GdBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{GdBaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ имеет место характерное для систем типа 123 поведение: электросопротивление при комнатной температуре растет, а температура сверхпроводящего перехода уменьшается по мере увеличения δ . Ширина перехода образцов, оцениваемая как разница температур \mathcal{R} (90–10%), достаточно узкая, особенно для образцов с $\delta \approx 0.07$. Такое поведение свидетельствует о хорошей гомогенности исследуемых образцов. «Металлический» ход сопротивления ($d\rho/dT > 0$) у образцов с $\delta < 0.2$ сменяется зависимостью с минимумом $\rho(T)$ ($x=0.5, \delta \approx 0.30$; $x=1.0, \delta \approx 0.34$), что свидетельствует о близости по кислородному индексу к переходу металл–диэлектрик. Для образцов № 6,7,12 наблюдался

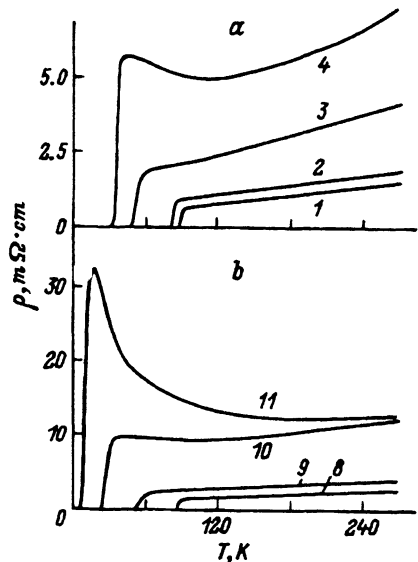


Рис. 1. Сопротивление в зависимости от температуры образцов $\text{GdBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. $a - x = 0.5$, $b - 1.0$. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

«полупроводниковый» ход электросопротивления ($d\rho/dT < 0$) (на рис. 1 не приведены).

Построенная по измерениям электросопротивления ($R=0$) зависимость температуры сверхпроводящего перехода T_c от содержания кислорода представлена для $\text{GdBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на рис. 2 и для $\text{RBaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на рис. 3. Она имеет несколько иной вид, чем стандартная зависимость с двумя плато для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [21]. На рис. 3 также представлены наши данные по $\text{DyBa}_2\text{SrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [22] и данные по T_c для образцов $\text{RBaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Gd, Dy, Eu) с различным содержанием кислорода по результатам измерений восприимчивости на переменном токе [15]. Сравнивая рис. 2 и 3, видим, что увеличение содержания стронция с 0.5 до 1.0 в $\text{GdBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ уже практически не влияет на форму зависимости T_c от содержания кислорода, а для всех соединений $\text{RBaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ эти зависимости практически совпадают (рис. 3) и сверхпроводимость отсутствует при $\delta > 0.36$.

Отметим, что в ряду редкоземельных ионов, построенном по уменьшению ионного радиуса [18], эти элементы стоят последовательно друг за другом: Eu ($r = 1.066 \text{ \AA}$), Gd ($r = 1.053 \text{ \AA}$) и Dy ($r = 1.027 \text{ \AA}$) (данные по ионным радиусам для координационного числа 8). Конечно, так как, согласно [18], T_c разным образом изменяется при замещении Y в $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ редкоземельными элементами и T_c зависит от r_R , было бы интересно получить зависимость T_c от содержания кислорода для соединений $\text{RBaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с редкоземельными ионами, находящимися в начале и конце ряда, построенного по уменьшению ионных радиусов, например для Nd ($r = 1.109 \text{ \AA}$) и Er ($r = 1.004 \text{ \AA}$) или Tm ($r = 0.994 \text{ \AA}$).

Известно, что форма зависимости T_c от содержания кислорода чисто бариевых соединений $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ существенно зависит от размера редкоземельного иона [23]: наиболее выраженная зависимость T_c от содержания кислорода с двумя плато проявляется у наименьших ио-

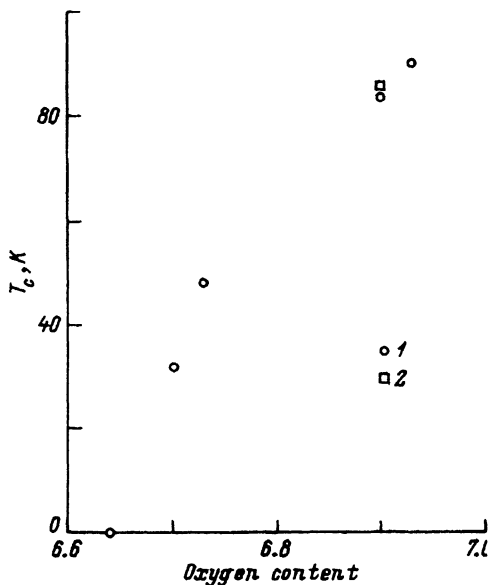


Рис. 2. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода от содержания кислорода по результатам резистивных измерений ($R=0$) для $\text{GdBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (1) и $\text{DyBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (2).

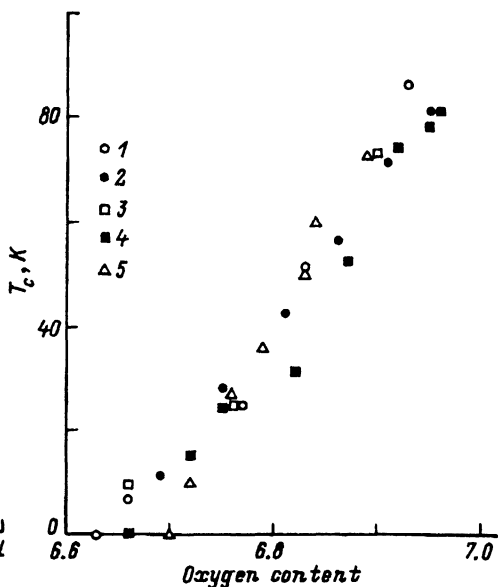


Рис. 3. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода от содержания кислорода для $\text{GdBaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (1 — наши резистивные измерения, 2 — [15]), $\text{DyBaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (3 — наши резистивные измерения [22], 4 — [15]), $\text{EuBaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (5 — [15]).

нов (Y, Yb), и плато практически исчезает у наибольших ионов (Nd и Sm). Само существование плато при 60 К тесно увязывается с орто-II кислородным упорядочением.

Вопросу взаимосвязи упорядочения кислорода в цепочках и плоскостях $\text{Cu}(2)\text{O}_2$, $\text{Cu}(1)\text{O}_x$ и перераспределения дырок между плоскостями $\text{Cu}(2)\text{O}_2$, $\text{Cu}(1)\text{O}_x$, а также зависимости T_c от содержания кислорода посвящен ряд работ [23–28]. Концентрация свободных носителей в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при комнатной температуре имеет нелинейный ход в зависимости от содержания кислорода [15, 27], причем изломы этой кривой совпадают со структурными превращениями (T–OII и OII–OI).

Результаты магнитных и резистивных измерений свидетельствуют о том, что структурный аналог $123 \text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [15, 28] имеет практически такую же зависимость T_c от содержания кислорода, как и соединения со стронцием $\text{GdBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0.5, 1.0$), $\text{DyBaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (рис. 2). При $\delta > 0.35$ соединение $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ не является сверхпроводником. Однако, как следует из измерений константы Холла [15], это соединение проявляет совершенно отличную от $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ зависимость концентрации подвижных носителей от содержания кислорода: она начинается в области больших, чем в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [27], значений кислородного индекса и не имеет изломов (отметим, что при кислородном индексе 6.94 $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ имеет тетрагональную структуру [15, 28]). Возможно, что и в замещенных стронцием соединениях

исчезновение сверхпроводимости при высоких концентрациях дырок связано с сильной локализацией дырок и относительно меньшим, чем в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, количеством дырок, работающих как подвижные носители. По-видимому, речь идет не о различии в количестве дырок на кислороде, а о различном характере перераспределения дырок между плоскостями $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ и $\text{Cu}(1)\text{O}_x$ в зависимости от нестехиометрии по кислороду.

Теперь становится понятным сильный разброс данных по значениям температуры сверхпроводящего перехода у соединений $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, приводимых разными авторами. Небольшое отличие в кислородном индексе из-за разного теплового режима приготовления образцов вследствие резкой зависимости T_c от содержания кислорода приводит к существенно отличным результатам. Что же касается различий в T_c соединений $\text{R}\text{BaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с разными редкоземельными ионами, то тут, по-видимому, отличие в T_c обусловлено целым набором факторов, которые могут отличаться у соединений с разными R: плотность дырок, степень кислородного разупорядочения, расстояние Cu1 -мостиковый кислород.

Авторы выражают благодарность Н.А.Дорошенко за приготовление образцов и В.И.Каменеву за рентгеновский анализ исследованных образцов.

Авторы признательны Международному научному фонду Дж.Сорса за финансовую поддержку.

Список литературы

- [1] Fisk Z., Thompson J.D., Zirngiebl E., Smith J.L., Cheong S.W. // *Solid State Commun.* 1987. V. 62. N 11. P. 743-744.
- [2] Maple M.B., Dalichaouch Y., Ferreira J.M., Hake R.R., Lee B.W., Neumeier J.J., Torikachvili M.S., Yang K.N., Zhou H., Guertin R.P., Kuric M.V. // *Physica B.* 1987. V. 148. P. 155-162.
- [3] Hor P.H., Meng R.L., Wang Y.Q., Gao L., Huang Z.J., Bechtold J., Forster K., Chu C.W. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. N 18. P. 1891-1894.
- [4] Wordenweber R., Heinemann K., Freyhardt H.C. // *Physica C.* 1988. V. 153-155. P. 870-871.
- [5] Liang J.M., Chang L., Sung H.M., Wu P.T., Chen L.J. // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 64. N 7. P. 3593-3597.
- [6] Lee H., Youn P., Dwight A.E., Matykievicz J.L., Kimball C.W., Dunlap B.D. // *Phys. Lett. A.* 1989. V. 140. N 1,2. P. 75-80.
- [7] Wada T., Sakurai T., Suzuki N., Koriyama S., Yamauchi H., Tanaka S. // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 41. N 16. P. 11209-11213.
- [8] Ono A. // *Physica C.* 1992. V. 200. P. 296-300.
- [9] Golben J., Vlasse M. // *Supercond. Sci. Technol.* 1992. V. 5. P. 231-235.
- [10] Паршин С.Ф., Антипов Е.В., Ковба Л.М. // *Сверхпроводимость.* 1990. Т. 3. № 10. С. 2386-2389.
- [11] Колесов Б.А., Алферова Н.И., Веснин Ю.И., Шубин Ю.В., Стариков М.А. // *Сверхпроводимость.* 1992. Т. 5. № 2. С. 314-318.
- [12] Veal B.W., Kowak W.K., Umezawa A., Grabtree G.W., Jorgensen J.D., Downey J.W., Nowicki L.J., Mitchell A.W., Paulikas A.P., Sowers C.H. // *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 51. N 4. P. 279-281.
- [13] Currie D.B., Forrest A.M. // *Solid State Commun.* 1988. V. 66. N 7. P. 715-718.
- [14] Девятых Г.Г., Алексеевский Н.Е., Гусев А.И., Кабанов А.В., Митин А.В., Хлюбов Е.П. // *ДАН СССР.* 1990. Т. 313. № 2. С. 365-367.
- [15] Yamaya K., Okajama Y., Yagi T., Domon M., Itoh F. // *Physica C.* 1991. V. 185-189. P. 1237-1238.
- [16] Wang X.Z., Bauerle D. // *Physica C.* 1991. V. 176. P. 507-510.
- [17] Wang X.Z., Steger P.L., Reissner M., Steiner M. // *Physica C.* 1992. V. 196. P. 247-251.
- [18] Wang X.Z., Hellebrand B., Bauerle D. // *Physica C.* 1992. V. 200. P. 12-16.

- [19] Rozell J.M., Book G.W., Cunningham J., Glorioso C., Vlasse M., Golben J.P. // *Physica C*. 1993. V. 204. P. 384-388.
- [20] Suryanaraynan R., Psycharis V., Leelaprute S., Kishen H., Gorochov O., Niarchos D. // *Physica C*. 1993. V. 213. P. 88-94.
- [21] Cava R.J., Batlogg B., Chen C.H., Rietman E.A., Zahurak S.M., Werder D. // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 36. N 10. P. 5719-5722.
- [22] Маркович В.И., Дорошенко Н.А., Дьяконов В.П., Левченко Г.Г., Фита И.М., Южелевский Ю.И. // *ФТТ*. 1993. Т. 35. № 3. С. 677-684.
- [23] Krekels T., Zou H., van Tendeloo G., Wagener D., Buchgeister M., Hosseini S.M., Herzog P. // *Physica C*. 1992. V. 196. P. 363-368.
- [24] Pekker S., Janossy A., Rockenbauer A. // *Physica C*. 1991. V. 181. N 1-3. P. 11-17.
- [25] Janossy A., Prost D., Pekker S., Fruchter L. // *Physica C*. 1991. V. 181. N 1-3. P. 51-56.
- [26] Aligia A.A., Garces J. // *Physica C*. 1992. V. 194. N 1-2. P. 223-234.
- [27] Парфенов О.Е. // *Сверхпроводимость*. 1992. Т. 5. № 2. С. 319-325.
- [28] Yagi T., Domon M., Okajama Y., Yamaya K. // *Physica C*. 1991. V. 173. P. 453-457.

Донецкий физико-технический
институт АН Украины

Поступило в Редакцию
4 января 1994 г.