

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $R_{1-x}Y_xBa_2Cu_{3-y}Al_yO_{6+\delta}$ ( $R = Eu, Nd$ )

*О.А.Усов, С.И.Голощанов, Н.Ф.Картенко, С.Г.Конников,  
И.В.Рождественская, Ю.Г.Носов, В.Н.Осипов*

Проведены рентгеноструктурные исследования монокристаллов  $R_{1-x}Y_xBa_2Cu_{3-y}Al_yO_{6+\delta}$  ( $R = Eu, Nd$ ), определена критическая температура методом модулирования магнитным полем микроволнового поглощения в слабых магнитных полях. Показано, что при малых концентрациях носителей заряда в слое  $CuO_2$ , т.е. при низких критических температурах, наблюдается эффект прямого легирования этого слоя за счет дефектности слоя редкоземельных элементов. Корреляции между параметрами «гофрировки» слоя  $CuO_2$  и интенсивностью  $d_{z^2}$ -спутников спектров рентгеновского поглощения подтверждают важный вклад этой орбитали в плотность электронных состояний в окрестности уровня Ферми и дают независимый способ его оценки. Обнаружены корреляции тепловых параметров атомов O(1) («мостикового кислорода»), Ba и Cu(2) с величиной ионного радиуса редкоземельного элемента.

Частичные замещения катионов в соединениях типа 1:2:3 оказывают заметное влияние на атомную структуру и сверхпроводящие свойства высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Замещение атомов различных подрешеток широко используется как при синтезе новых ВТСП материалов, так и при изучении природы сверхпроводимости. Распределение изоморфных примесей, формирование локальной структуры и сверхпроводящие свойства материалов зависят от условий синтеза и последующей термической обработки образцов.

Микроскопическим параметром, связанным с критической температурой материалов типа  $R_{1-x}Y_xBa_2Cu_{3-y}Al_yO_{6+\delta}$ , является концентрация подвижных дырок  $p_h$  в плоскости  $CuO_2$  [<sup>1-3</sup>], зависящая от стехиометрии, характера распределения изоморфной примеси и упорядочения кислорода в квазиодномерных цепочках Cu-O. Количественная оценка концентрации подвижных дырок в плоскости  $CuO_2$  может быть получена из анализа различных экспериментальных данных, в том числе из анализа структуры методом сумм валентных усилий (СВУ)<sup>1</sup> [2,3].

Замещение атомов иттрия изовалентными редкоземельными элементами (РЗЭ), кроме La, Ce, Pr, Tb [<sup>4</sup>], не оказывает заметного влияния на  $T_c$ . Однако некоторые свойства весьма чувствительны к замещениям РЗЭ: величина пороговой концентрации кислорода, при

<sup>1</sup> В английской терминологии bond valence sum (BVS).

которой  $T_c = 0$ , положение 60-градусного плато на кривой  $T_c(\delta)$ , частоты некоторых фононов, в особенности мода  $B_{1g}$  около  $340 \text{ cm}^{-1}$ . В то же время частичные замещения атомов меди алюминием или 3d-элементами оказывают сильное влияние на сверхпроводящие свойства ВТСП материалов, критическая температура резко уменьшается с ростом концентрации примеси. Критическая концентрация примесей для материалов 1:2:3 заметно выше, чем, например, для  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , так как медь находится в двух различных позициях Cu(1) и Cu(2) (табл. 1). В настоящее время установлено [5,6], что алюминий замещает медь только в позиции Cu(1). В данной работе обсуждается влияние замещений атомов меди алюминием в соединениях типа R123 с различными РЗЭ (R = Eu, Nd, Y, Pr) на структуру и критическую температуру  $T_c$ , определенные соответственно методами рентгеновской дифракции и модулированного магнитным полем микроволнового поглощения в слабых магнитных полях [7]. Обсуждаются корреляции структурных параметров и сверхпроводящих свойств этих материалов.

Таблица 1

Некоторые параметры соединений  $\text{R}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6+\delta}$   
(R = Eu, Nd). Пространственная группа  $P4/mmm$

Параметры		Eu	Nd	Nd, Y
	$T_c, \text{K}$	13	10	7
	$a = b, \text{A}$	3.899 (1)	3.914 (1)	3.885 (1)
	$c, \text{A}$	11.707 (4)	11.826 (3)	11.803
	$R = \text{factor}$	0.077	0.058	0.069
	$x$	0	0	0.65
	$Y$	0.35	0.30	0.50
	$\delta$	0.80	0.50	1.00
R	$B_{iso}, \text{A}^2$	0.83 (4)	0.77 (4)	0.41 (4)
Ba	$B_{iso}, \text{A}^2$	1.42 (4)	0.77 (2)	0.88 (4)
(0.5,0.5,z)	$z$	0.1895 (1)	0.1907 (1)	0.1926 (1)
Cu (1), Al	$B_{iso}, \text{A}^2$	2.1 (2)	0.4 (4)	1.0 (2)
Cu (2)	$B_{iso}, \text{A}^2$	0.76 (6)	0.40 (4)	0.22 (6)
(0,0,z)	$z$	0.3560 (3)	0.3535 (2)	0.3579 (2)
O (1)	$B_{iso}, \text{A}^2$	5.9 (14)	4.4 (30)	4.1 (25)
	$B_{11} = B_{22}, \text{A}^2$	5.9 (14)	2.9 (6)	2.0 (4)
	$B_{33}$	1.9 (10)	0.9 (7)	1.6 (7)
(0,0,z)	$z$	0.159 (2)	0.150 (2)	0.152 (2)
O (2,3)	$B_{iso}, \text{A}^2$	1.2 (4)	0.5 (3)	0.3 (6)
(0,0.5,z)	$z$	0.374 (1)	0.373 (1)	0.374 (1)
O (4,5)	$B_{iso}, \text{A}^2$	1.4 (12)	7.3 (62)	3.3 (20)

П р и м е ч а н и е. Нумерация атомов выбрана в соответствии с работой [4]; координаты атомов: R (0.5,0.5,0.5), Cu(1) (0,0,0), O(4,5) (0.5,0,0);  $B_{iso}$ ,  $B_{11}$ ,  $B_{22}$ ,  $B_{33}$  — изотропные (анизотропные) тепловые параметры. В скобках указана среднеквадратичная погрешность параметров. Детальная структурная информация может быть получена из «Базы структурных данных неорганических кристаллов» [9].

## 1. Эксперимент

Синтез монокристаллов соединений  $R123$ , где  $R = \text{Eu}, \text{Nd}, \text{Y}$ , был выполнен методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве при использовании исходной загрузки с большим избытком Ba и Cu. В исходном составе шихты отношение катионов PЗЭ, бария и меди составляло соответственно 2:26:72. Режим плавки-синтеза включал в себя расплавление загрузки на воздухе в корундовом тигле при температуре  $1030^\circ \text{C}$ , снижение температуры до  $990^\circ \text{C}$  за 2 h и медленное со скоростью  $2.2 \text{ deg/h}$  охлаждение тигля с расплавом до  $845^\circ \text{C}$ . При этой температуре осуществлялась закалка, что приводило к обеднению соединения кислородом [8]. Средние размеры кристаллов  $0.2 \times 0.4 \times 0.1 \text{ mm}$ . Полученные кристаллы были монокристаллические, но с низкой критической температурой. При отжиге на воздухе при температуре  $400\text{--}420^\circ \text{C}$  в течение 50–70 h содержание кислорода увеличивалось,  $T_c$  возрастало. Синтез проводился в тиглях из чистого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Алюминий входил в структуру кристалла неконтролируемым образом, по-видимому, из-за длительности процесса синтеза и взаимодействия расплава с материалом тигля. Присутствие алюминия в образцах подтверждено рентгеновским микронзондовым анализом.

Для исследования СВЧ поглощения использован спектрометр ЭПР типа «Varian» E-112. Измерения проводились на частоте  $9.5 \text{ GHz}$  при мощности возбуждения  $50 \text{ mW}$ . Экспериментально регистрировалась первая производная сигнала поглощения  $dP/dH$  на частоте модуляции  $100 \text{ kHz}$  при амплитуде модуляции до  $50 \text{ Oe}$ . Температурные измерения производились в диапазоне температур  $3\text{--}300 \text{ K}$  с помощью проточного гелиевого криостата фирмы «Oxford Instruments». Критическая температура определялась из анализа формы линии температурной зависимости микроволнового поглощения.

Погрешность определения температуры образца в указанном диапазоне не превышает 2 K. Сложная форма температурной зависимости линии СВЧ поглощения может быть связана не только с особенностями механизма поглощения СВЧ мощности, но и с фазовым составом образца. Поэтому состав контролировался методами микронзондового и рентгенофазового анализа. Для монофазных образцов с  $R = \text{Eu}, \text{Nd}, (\text{Nd}, \text{Y})$  методами структурного анализа определены заселенность позиций, координаты и тепловые параметры атомов. Экспериментальные интенсивности дифракционных отражений исследуемых монокристаллических образцов были получены на автоматическом дифрактометре  $P2_1$  «Siemens» методом  $\omega$ -сканирования ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $\sin \theta/\lambda < 0.90 \text{ \AA}^{-1}$ ) и обработаны стандартными методами. Расчеты структурных параметров проводились с помощью комплекса кристаллографических программ типа XTL. Некоторые результаты исследований приведены в табл. 1, полный набор данных занесен в базу данных «Inorganic Crystal Structure Database» (ICSD) соответственно под номерами Eu (CSD-300218) [9], Nd (CSD-400096), (Nd, Y) (CSD-400095).

## 2. Обсуждение результатов

Анализ межатомных расстояний, получаемых из дифракционных данных, показывает [4] почти линейную зависимость длин связей от ионного радиуса PЗЭ в соединениях 1:2:3, но длина связи меди с

«мостиковым» кислородом Cu(1)-O(1) практически постоянна, длина связи Cu(2)-O(1) уменьшается с ростом ионного радиуса РЗЭ. Значения межатомных расстояний, получаемые при исследовании структуры методами рентгеновской и нейтронной дифракции, нашли практическое применение при оценке зарядового состояния ионов. В предположении линейной зависимости параметров (валентности, концентрации носителей и др.) от длин связей, например Cu(2)-Cu(2) или Cu(2)-O(2,3), рассчитывались валентность Рг [4], зависимость концентрации носителей от давления. Однако при более тщательном анализе длин связей для оценки распределения зарядов между отдельными ионами или атомными слоями, концентрации подвижных дырок в слоях CuO<sub>2</sub> в ВТСП материалах используется метод СВУ [1,2], основанный на эмпирической зависимости зарядового состояния атома в соединении от длин связей с атомами ближайшего окружения.

В методе СВУ рассчитывается зарядовое состояние ионов (окисление по кислороду) для средней структуры без учета локальных искажений, которые не могут быть учтены методами рентгеновской и нейтронной дифракции в отличие от локальных методов типа анализа тонкой структуры края рентгеновского поглощения (EXAFS) [10]. Предполагается [2], что эмпирические параметры СВУ неявно учитывают эффекты поляризации ионов и ковалентность связей, которые заметно влияют как на особенности плотности состояний вблизи уровня Ферми, так и на концентрацию носителей заряда. Сравнение различных методов оценки концентрации дырок в ВТСП материалах даво в работе [11].

Величина СВУ  $V_i$  иона  $i$  определяется следующим образом:

$$V_i = \sum_{j=1}^N S_{ij}, \quad S_{ij} = \exp\left((R_0 - R_{ij})/B\right), \quad (1)$$

$N$  — число ближайших соседей, константа  $B = 0.37$ , константа  $R_0$  зависит от типа и валентности атомов ( $i, j$ ),  $R_{ij}$  — расстояния между атомами ( $i, j$ ). Величины  $B$  и  $R_0$  определены в работе [3] для 142 ионов по отношению к кислороду. Линейная зависимость  $V_{Cu1}(\delta)$  и зависимость  $V_{Cu2}(\delta)$  от  $T_c(\delta)$  [3] подтверждают предположение о том, что  $T_c$  коррелирует с величиной заряда подвижных дырок плоскости CuO<sub>2</sub>, переносимого через «мостиковый» кислород O(1) в процессе упорядочения кислорода в пепочках [1]. Эффективное значение СВУ, учитывающее переменную валентность меди, рассчитывается по схеме, предложенной в работе [3]

$$V_{Cu} = \begin{cases} (3 - 2V_3/V_2)/(1 + 1/V_2 - V_3/V_2), & V_2 > 2, \\ (1 - 2V_1/V_2)/(1 - 1/V_2 - V_1/V_2), & V_2 < 2, \end{cases} \quad (2)$$

где  $V_1, V_2, V_3$  — СВУ для атомов меди различной валентности: +1, +2, +3; значения  $R_0 = 1.60, 1.679, 1.73$  Å соответственно. Избыток СВУ для атомов плоскости CuO<sub>2</sub>, зависящий от смещений «мостикового» кислорода и смещений кислорода плоскости CuO<sub>2</sub> по отношению

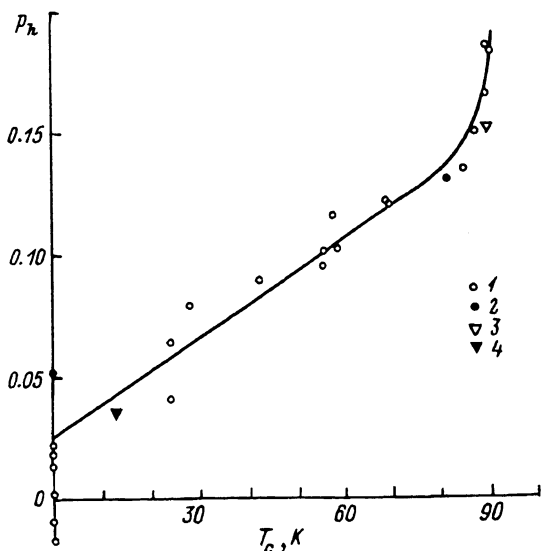


Рис. 1. Зависимость концентрации дырок  $p_h$  в слоях  $\text{CuO}_2$  от критической температуры кристаллов R123 ( $R = \text{Y}, \text{Eu}$ ).  
 1 — Y, 2 — Y(Al), 3 — Eu, 4 — Eu(Al).

к РЗЭ, пропорционален концентрации свободных носителей плоскости  $p_h$  и определяется следующим образом:

$$p_h = \sum_i \text{sign}(\delta V_i) \delta V_i, \quad (3)$$

где  $i$  — атомы плоскости  $\text{CuO}_2$ : Cu(2), O(2), O(3);  $\delta V = V - \text{abs}(v)$ ;  $v$  — средний заряд, принятый для катионов (анионов) соответственно:  $v_{\text{Cu}(2)} = -v_{\text{O}} - 2$ . Величина  $p_h$  зависит от СВУ атомов, лежащих вне плоскости  $\text{CuO}_2$ ; следовательно, избыток СВУ характеризует межслоевое перераспределение зарядов в соединениях 1:2:3.

На рис. 1 представлена зависимость  $p_h(T_c)$ , рассчитанная по формуле (2) с использованием данных табл. 1, а также результатов других авторов [12–15]. При концентрациях до 0.15 дырки на атом меди в плоскости  $\text{CuO}_2$  наблюдается почти линейная зависимость, причем пороговое значение  $p_0$ , при котором  $T_c = 0$ , оценивается как 0.025. Характер этой зависимости в области больших концентраций приведен в работе [16]. Полезным результатом нашей работы является определение этой зависимости в области малых концентраций для различных РЗЭ, а также оценка эффектов замещения меди алюминием. При малых концентрациях носителей заметное влияние на концентрацию дырок оказывает дефектность редкоземельной подрешетки (механизм прямого легирования слоя  $\text{CuO}_2$ ), в то время как избыточный кислород цепочек компенсируется избыточным зарядом алюминия, замещающего медь в позиции Cu(1). Влияние заселенности барьерной подрешетки на концентрацию дырок существенно меньше. В ряде работ предполагается замещение бария РЗЭ, в частности Nd, однако в данной работе такого эффекта не обнаружено, что, может быть, связано с особенностями технологии получения материалов. Для материалов с высокой критической температурой предполагается присутствие вакансий в подрешетке Cu(1) [17]. Это позволяет авторам объяснить вы-

сокую  $T_c$  и анизотропию теплового фактора ( $B_{33} > B_{11}$ ), совпадающую с данными, полученными из анализа тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS) [10]. Однако из-за сильной корреляции между заселенностью позиции и тепловыми параметрами атомов в этой позиции определение концентрации вакансий недостаточно надежно. В нашей работе алюминий обнаружен только в позиции Cu(1), концентрация алюминия определена из условия ее полной заселенности, т.е. предполагается, что вакансий меди нет. Результаты качественно согласуются с данными микросондовых измерений. При этом характер анизотропии тепловых параметров (табл. 1) иной, чем в работе [17]:  $B_{33} < B_{11}$ . Наши данные согласуются с результатами, полученными ранее методами нейтронной дифракции [18].

Понимание природы сверхпроводимости ВТСП материалов в значительной мере связано с анализом особенностей электронной структуры этих материалов в нормальном и сверхпроводящем состоянии, а также тех изменений, которые наблюдаются при замещении атомов в различных позициях. Наиболее важные особенности этих соединений: сильная анизотропия структуры и свойств, ионно-ковалентный характер связи, стабильность плоскостных фрагментов структуры ( $\text{CuO}_2$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CuO}$  плоскостей), сильные локальные смещения атомов, межплоскостной обмен зарядами [17], низкая концентрация носителей по сравнению с типичными металлами, линейная зависимость критической температуры от концентрации подвижных носителей. Особый интерес вызывают структура и свойства слоев  $\text{CuO}_2$ , ответственных за сверхпроводимость, и  $\text{BaO}$ , контролирующих концентрацию носителей заряда в плоскости  $\text{CuO}_2$  и зарядовый обмен с резервуаром чепочек  $\text{CuO}$ . Межатомные расстояния  $\text{Cu-O}$  в плоскости  $\text{CuO}_2$ , равные  $\approx 1.96 \text{ \AA}$ , меньше минимальной суммы ионных радиусов  $\approx 2.00 \text{ \AA}$ , связь  $\text{Cu-O}$  содержит заметный ковалентный вклад, обусловленный электронной поляризацией ионов кислорода под влиянием ближайших к нему катионов  $\text{Ba}$  и  $\text{PZ}$ .

Это приводит к заметным искажениям плоскости  $\text{CuO}_2$  (гофрировка): угол  $\text{Cu-O-Cu}$  для сверхпроводящих материалов  $\approx 165^\circ$ , для несверхпроводящих  $\approx 167^\circ$ , для соединений на основе  $\text{Pb}$   $\approx 168^\circ$ . Абсолютные значения параметров гофрировки  $\delta z$  и соответствующие  $T_c$  для исследованных образцов приведены в табл. 2. Для сравнения в этой таблице даны результаты для близких по составу соединений с различными критическими температурами [12–15]. Относительные параметры гофрировки показаны на рис. 2; там же приведены интенсивности  $d_{z2}$ -сателлитов, полученные из анализа спектров рентгеновского поглощения (СРП). Сильная корреляция структурных параметров и интенсивности  $d_{z2}$ -сателлитов СРП подтверждает идею Кастро [19] о том, что вклад  $d_{z2}$ -орбитали в плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми заметный и с ростом концентрации носителей доля  $d_{z2}$ -дырок растет. Поэтому удобной феноменологической характеристикой при оценке вклада  $d_{z2}$ -дырок в концентрацию носителей в ВТСП материалах может служить структурный параметр — гофрировка плоскости  $\text{CuO}_2$  [6,9] — который определяется при структурных исследованиях монокристаллов или порошков методами рентгеновской или нейтронной дифракции.

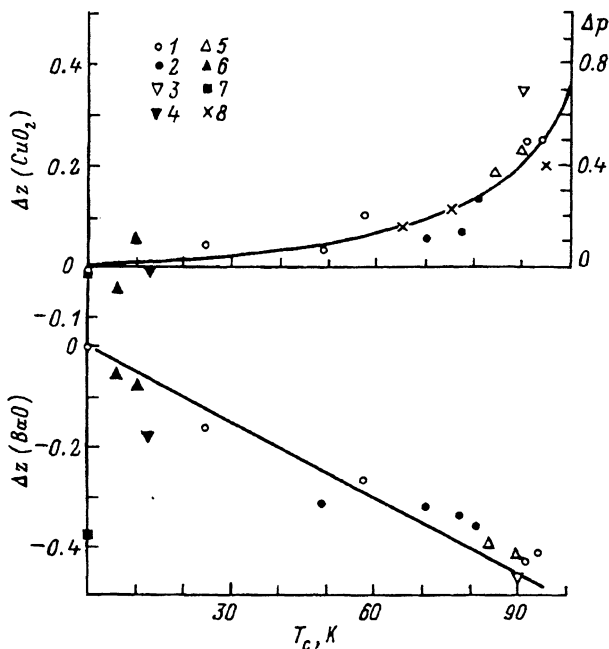


Рис. 2. Зависимость гофрировки  $\Delta z$  слоев  $CuO_2$ ,  $BaO$  и интенсивности  $3d_{22}$  спутника, т.е. концентрации дырок  $3d_{22}$ -орбитали  $\Delta p$  [21], от критической температуры кристаллов R123 ( $R=Y, Eu, Nd, Pr$ ).

Величины относительные, рассчитаны по отношению к соответствующим параметрам изолятора. 1 —  $Y$ , 2 —  $Y(Al)$ , 3 —  $Eu$ , 4 —  $Eu(Al)$ , 5 —  $Nd$ , 6 —  $Nd(Al)$ , 7 —  $Pr(Al)$ , 8 —  $\Delta p$ .

Кроме структурных особенностей, заметный интерес вызывает также анализ фононных аномалий [20] и тепловых параметров в ВТСП материалах [18]. Тепловые параметры, рассчитанные из рентгеновских или нейтронных дифракционных данных, пропорциональны средним смещениям атомов, обусловленным тепловыми колебаниями и локальными структурными искажениями [18]. Исходя из результатов, полученных в данной работе (табл. 1), следует, что эти смещения велики для мостикового кислорода  $O(1)$  и кислорода  $O(4)$  цепочек. Существуют серьезные расхождения в оценке характера анизотропии атомов  $O(1)$  по результатам, полученным из анализа тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения и рентгеноструктурных исследований, предполагающих вакансии в позиции  $Cu(1)$  [17], компонента теплового параметра велика вдоль оси  $c$ . В большинстве же структурных работ, включая результаты данной работы, компоненты тепловых параметров велики в плоскости  $a-b$ .

Интересным результатом данной работы является получение зависимости изотропных тепловых параметров от ионного радиуса РЗЭ (рис. 3). Несмотря на то что погрешности в определении тепловых параметров из рентгеноструктурных данных довольно велики, особенно для кислорода  $O(1)$ , а значения, полученные из нейтронструктурных порошковых данных измерены при 10 К и поэтому отличаются почти

Таблица 2

Межатомные расстояния Cu-O(1) (Å), параметры гофрировки  $\delta z$  (Å) для Cu(2)-O и Ba-O плоскостей в  $R_x Y_{1-x} Ba_2 Cu_3 - y Al_y O_{6+\delta}$  соединениях

R	y	Cu(1)-O(1)	Cu(2)-O(1)	$\delta z_{Cu(2)-O(2,3)}$	$\delta z_{Ba-O(1)}$	6 + $\delta$	T <sub>c</sub> , K
Y [14]	0	1.794 (2)	2.469 (2)	0.217 (2)	0.513 (5)	6.06	0
Y	0	1.851 (3)	2.297 (3)	0.271 (3)	0.299 (2)	6.91	95
Y [6]	0	1.853 (4)	2.292 (4)	0.271 (5)	0.287 (4)	6.85	92
	0.10	1.821 (4)	2.334 (4)	0.231 (5)	0.335 (4)	6.89	77
	0.175	1.829 (4)	2.344 (4)	0.228 (5)	0.346 (4)	6.88	71
	0.22	1.827 (4)	2.348 (4)	0.225 (5)	0.350 (4)	6.86	49
Y [5]	0.11	1.845 (17)	2.352 (16)	0.245 (37)	0.327 (28)	7.0	82
	0.22	1.817 (18)	2.388 (17)	0.246 (10)	0.410 (21)	6.4	<4.2
Eu [15]	0	1.850 (8)	2.259 (8)	0.293 (7)	0.277 (8)	7.0	90
Eu [9]	0.38	1.866 (22)	2.301 (22)	0.211 (24)	0.357 (23)	6.73	13
Pr [22]	0.27	1.847 (5)	2.226 (4)	0.209 (2)	0.315 (3)	6.6	0
Nd [23]	0	1.841 (9)	2.218 (17)	0.269 (7)	0.284 (18)	7.18	90
Nd [23]	0	1.885 (8)	2.249 (14)	0.262 (6)	0.299 (18)	7.06	85
Nd	0.3	1.779 (23)	2.404 (23)	0.230 (20)	0.480 (30)	6.5	10
Nd <sub>x</sub> Y <sub>1-x</sub> x = 0.35	0.5	1.799 (21)	2.426 (21)	0.191 (21)	0.474 (23)	7.0	7



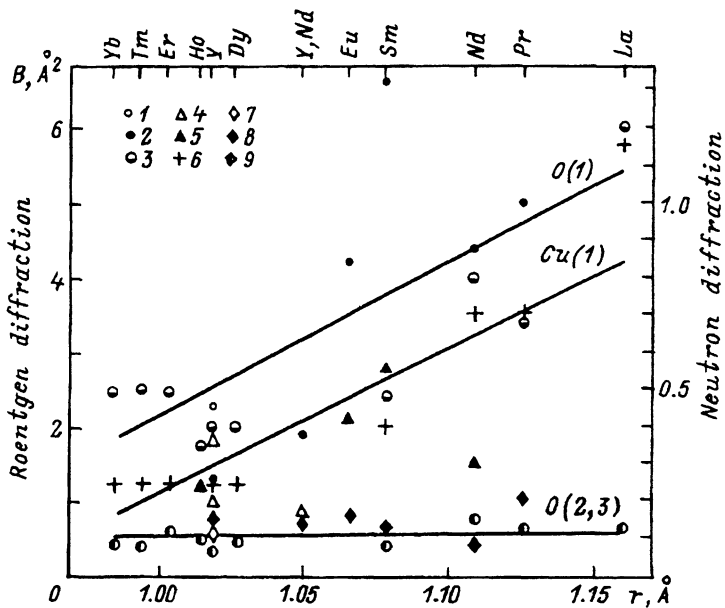


Рис. 3. Зависимость фактора Дебая-Валлера атомов O(1), Cu(1) и O(2,3) от ионного радиуса в кристаллах R123 ( $R = Y, Eu, Nd, Pr$  и др.).

1-3 — O(1), 4-6 — Cu(1), 7-9 — O(2,3). 1, 4, 7 — рентгеноструктурные данные; 2, 5, 8 — рентгеноструктурные данные для кристаллов с примесью Al; 3, 6, 9 — нейтронструктурные данные [4].

на порядок, общий характер зависимости удается проследить. Тепловые параметры атомов Cu(1), O(2), O(3), РЗЭ практически постоянны, тепловые параметры O(1), Ba и Cu(2) растут с увеличением ионного радиуса. Тепловой параметр атома O(1) заметно больше тепловых параметров других атомов, что коррелирует с интенсивной модой в области  $\cong 500 \text{ cm}^{-1}$  [10,20], характерной для мостикового кислорода. Интенсивности изгибных мод в области  $\cong 200$  и  $310 \text{ cm}^{-1}$  обычно меньше, хотя расчетная частичная плотность фононных состояний в модели распределенных квадрупольных зарядов в этой области частот существенно больше других. Поэтому для оценки вклада различных мод в тепловые параметры и сравнения поведения тепловых параметров и фононных линий необходимы расчеты тепловых параметров в рамках модельных представлений, используемых при описании фононных спектров. Частоты фононных мод, характерных для мостикового кислорода, аналогично тепловым параметрам практически линейно зависят от ионного радиуса РЗЭ [20].

Таким образом, в результате анализа структурных особенностей и сверхпроводимости в соединениях  $R_{1-x}Y_xBa_2Cu_{3-y}Al_yO_{6+\delta}$  ( $R = Eu, Nd$ ) удалось показать следующее.

1. При малых концентрациях носителей в слое  $CuO_2$ , т.е. при низких критических температурах, наблюдается эффект прямого легирования слоя  $CuO_2$  за счет дефектности слоя РЗЭ.

2. Существуют корреляции между параметрами «гофрировки» слоя  $\text{CuO}_2$  и интенсивностью  $d_{z^2}$ -спутников спектров рентгеновского поглощения. Эти корреляции подтверждают предположение о том, что вклад  $d_{z^2}$ -орбитали в плотность электронных состояний растет с увеличением  $T_c$ .

3. Наблюдаются корреляции тепловых параметров мостикового кислорода O(1), атомов Ba и Cu(2) с величиной ионного радиуса РЗЭ. Тепловые параметры остальных атомов для соединений 1:2:3 от ионного радиуса РЗЭ практически не зависят.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность сотрудникам лабораторий А.Г. Забродского, С.Г. Конникова, М.П. Петрова ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН за обсуждение работы, а также А.С. Колосовой за помощь в проведении экспериментов и оформлении статьи.

Работа выполнена в рамках проекта 92157 Государственной программы «Высокотемпературная сверхпроводимость». Двое из авторов (О.А. Усов, И.В. Рождественская) выражают признательность Национальному Комитету кристаллографов США за присуждение премии Фонда АСА/USNCCr.

#### Список литературы

- [1] Tokura Y., Torrance J.B., Huang T.C., Nazzari A.I. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 38. N. 13. P. 7156–7159.
- [2] de Leeuw D.M., Groen W.A., Feiner L.F., Havinga E.E. // *Physica C*. 1990. V. 166. N 1. P. 133–139.
- [3] Thallon J.L. // *Physica C*. 1991. V. 185–189. N. 1. P. 885–887.
- [4] Guillaume M., Allenspach P., Mesot J., Roessli B., Staub U., Fischer P., Furrer A. // *Z. Phys.* 1993. V. 90. N 1. P. 11–17.
- [5] Siegrist T., Schneemeyer L.F., Waszczak J.V., Singh N.P., Opila R.L., Batlogg B., Rupp L.W., Murphy D.W. // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 36. N. 16. P. 8365–8368.
- [6] Eriksson S.-G., Johansson L.-G., Strom C., Berastequi P., Borjesson L., Kall M., Kakihana M. // *Physica C*. 1991. V. 185–189. N. 1. P. 893–895.
- [7] Голощапов С.И., Картенко Н.Ф., Конников С.Г., Усов О.А., Носов Ю.Г., Осипов В.Н. // *Письма в ЖТФ*. 1993. Т. 19. № 1. С. 5–8.
- [8] Rice J.P., Ginsberg D.M. // *J. Cryst. Growth*. 1991. V. 109. N 2. P. 432–435.
- [9] Usov O.A., Kartenko N.F., Rozhdestvenskaya I.V., Sapozhnikova L.S., Veinger A.I., Goloschaporov S.I. // *Zeit. Krist.* 1993. V. 205. P. II. P. 285–286.
- [10] Renevier H., Hodeau J.L., Maresio M., Fontaine A., Michailowicz A., Tourillon G. // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 47. N 17. P. 11398–11410.
- [11] Geeta Y. // *Physica C*. 1992. V. 193. N 1. P. 212–216.
- [12] Jorgensen J.D., Veal B.W., Paulikas A.P., Nowicki L.J., Grabtree G.W., Claus H., Kwok W.K. // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 41. N 4. P. 1863–1877.
- [13] Cava R.J., Hewat A.W., Hewat E.A., Batlogg B., Marezio M., Rabe K.M., Krajewski J.J., Peck W.F., Rupp L.W. // *Physica C*. 1990. V. 165. N I. P. 419–433.
- [14] Beyers R., Shaw T.M. // *Solid State Phys.* 1989. V. 42. P. 135–211.
- [15] Asano H., Takita K., Katoh H., Akinaga A., Ishigaki T., Nishino M., Masuda K. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1987. V. 26. N 4. P. 1410–1412.
- [16] Miyatake T., Wada T., Kosude M., Yaegashi Y., Ichinose A., Yamaguchi H., Koshizuka N. // *Phys. Rev. B*. 1992. V. 44. N 21. P. 11971–11976.
- [17] Bordet P., Chaillout C., Fournier T., Marezio M., Kaldis E., Karpinski J., Jilek E. // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 47. N 2. P. 3465–3468.
- [18] Kwei G.H., Lawson A.C., Hulth W.L., Smih J.L. // *Physica C*. 1991. V. 175. N 2. P. 615–622.
- [19] Di Castro C., Feiner L.F., Grilli M. // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66. N 24. P. 3209–3212.
- [20] Friedl B., Thomsen C., Schonherr E., Cardona M. // *Solid State Comm.* 1990. V. 76. N 9. P. 1107–1110.

- [21] Khomskii D.I. // *Physica B*. 1991. V. 171. N 1. P. 45-52.
- [22] Буш А.А., Иванов С.А., Задонский Б.И., Гончарук И.Н., Лимонов М.Ф., Марков Ю.Ф. // *Сверхпроводимость*. 1990. Т. 3. № 5. С. 819-824.
- [23] Ren Y., Tang H.B., Yan Q.W., Zang P.L., Lin Y.L., Cui C.G., Ning T.S., Zang Z. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 38. N 16. P. 11861-11864.

Физико-технический институт  
им. А.Ф. Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
28 января 1994 г.