

сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна

P14-92-579

А.М.Балагуров, И.С.Любутин*

АТОМНАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА

$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{6+y}$

ПРИ $0,05 \leq x \leq 0,30$, $y \approx 1$ И $y \approx 0,5$

Институт кристаллографии РАН, Москва

1992

Атомная и магнитная структура $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{6+y}$
при $0,05 \leq x \leq 0,30$, $y \approx 1$ и $y \approx 0,5$

Система $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{6+y}$ исследована методами нейтронографии и мессбауэровской спектроскопии в широком диапазоне концентраций железа, $0,05 \leq x \leq 0,30$, в насыщенном кислородном состоянии, $y \approx 1$, и после частичной отгонки кислорода, $y \approx 0,5$. Получены подробные данные по атомной структуре и магнитному состоянию всех изученных составов. Проведено сравнение эффектов замещения меди для этой системы и для Y123 с Co. Установлены существенные отличия в поведении атомной структуры и в магнитных фазовых диаграммах этих двух систем, в частности отсутствие дальнего магнитного порядка в насыщенных кислородом образцах Y123-Cu/Fe при любых x . На магнитной фазовой диаграмме системы Y123-Cu/Fe определены области с упорядочением моментов железа по типу спинового стекла и области, где возникает дальний антиферромагнитный порядок.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 1992

Перевод авторов

Balagurov A.M., Lyubutin I.S.

P14-92-579

Atomic and Magnetic Structure of $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{6+y}$
at $0.05 \leq x \leq 0.30$, $y \approx 1$ and $y \approx 0.5$

The system $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{6+y}$ was studied by neutron diffraction and Mossbauer spectroscopy in the wide interval of iron concentration, $0.05 \leq x \leq 0.30$, in both oxygen saturated, $y \approx 1$, and oxygen deficient, $y \approx 0.5$, compositions. The very detailed data about the atomic structure and magnetic state were obtained for all the samples and compared with the Y123-Cu/Co system. The strong concentration dependence of the probability of copper substitution for Fe in Cu sites was confirmed for Y123-Cu/Fe. The interatomic distance Cu2-O1 remained practically constant for all the Fe concentrations. A marked difference in magnetic phase diagrams of Fe and Co systems was established, in particular, the long range magnetic order was absent in Y123-Cu/Fe for the oxygen saturated samples at any x . On the magnetic phase diagram the regions with spin glass ordering of iron moments as well as the regions with antiferromagnetic order were established.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

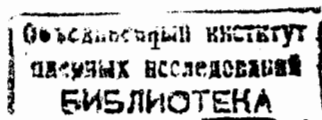
Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 1992

1. ВВЕДЕНИЕ

Атомы меди в сверхпроводнике $YBa_2Cu_3O_7$ легко могут быть замещены на двух и трехвалентные металлы, и это обстоятельство широко используется для выявления роли тех или иных структурных элементов $Y123$ в формировании сверхпроводящих свойств и для углубленного исследования проблемы сосуществования сверхпроводимости и магнетизма в этих соединениях. Интересной в этом смысле системой является $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{6+y}$, допускающая вариацию концентрации железа и содержания кислорода в широких пределах и удобная для изучения с помощью нейтронографии и мессбауэровской спектроскопии.

На основе результатов, опубликованных к настоящему времени в большом числе работ, уже можно дать достаточно определенные ответы на многие вопросы о структурной и магнитной организации $Y123-Cu/Fe$ и сравнить поведение этой системы с данными по замещению меди на другие 3d-металлы. Особый интерес представляет сравнение $Y123-Cu/Fe$ с системой, в которой медь частично замещена на кобальт, несущий, как и железо, большой магнитный момент. В целом эти две системы проявляют как общие, так и индивидуальные черты. Например, уже при концентрации Fe или Co около 2-3% происходит фазовый переход из орторомбической в тетрагональную фазу, тогда как, например, соединение $Y123-Cu/Ni$ остается ромбическим при любых достижимых концентрациях Ni, а система $Y123-Cu/Zn$ сохраняет ромбическую структуру до $x=0.1$. В то же время, Co замещает медь только в позициях Cu1 (цепочки - Cu-O, 1a - узлы) вплоть до $x=0.20^{1/}$, тогда как железо в $Y123$ ведет себя существенно иначе - присутствие Fe в позициях Cu2 (плоскости - CuO_2 , 2q - узлы) обнаруживается уже при $x=0.05^{2/}$, а активное замещение меди в этих позициях начинается при $x=0.08-0.10^{3,4/}$.

По имеющимся, хотя и очень неполным, данным, существенно различны и магнитные свойства этих систем. В $Y123-Cu/Co$ при некоторых условиях (согласно^{5/}, $x=0.07$, $y=0.4-0.8$) существуют два



фазовых перехода в антиферромагнитное состояние: AF1, связанный с упорядочением моментов только в 2q позициях (на нейтронограммах возникают дифракционные пики типа $(1/2, 1/2, l)$, где l - целое), и AF2, когда магнитный порядок появляется в обеих 1a и 2q позициях (возникают пики с полуцелым l). В^{6/} для 27% Со наблюдался только один фазовый переход в состояние AF2. Однако в работе^{1/} для образца с близким содержанием кобальта и кислорода были зарегистрированы нейтронные дифракционные пики как с полуцелым, так и целым индексом l . Сведения о магнитной фазовой диаграмме Y123 с железом также весьма фрагментарны. Мессбауэровские исследования показывают^{7-10/}, что при малых концентрациях железа ($x \leq 0.10$) в насыщенных кислородом образцах магнитные моменты атомов железа при низких температурах находятся в состоянии спинового стекла, которое сосуществует со сверхпроводимостью. Как альтернатива спиновому стеклу в работе^{11/} на основе мессбауэровских данных предложено квазиодномерное упорядочение магнитных моментов ионов Fe в узлах Cu1 вдоль направлений [110]. Недавно появившиеся данные по малоугловому^{12/} и квазиупругому^{13/} рассеянию нейтронов подтвердили наличие упорядочения типа спинового стекла. Попытки зарегистрировать дальний магнитный порядок с помощью дифракции нейтронов^{12,14/} в образцах Y123-Cu/Fe с большим содержанием кислорода не дали результата вплоть до $x=0.17$.

В наших предыдущих работах^{15,16/} были получены нейтронные дифракционные данные по атомной структуре системы Y123-Cu/Fe в широком диапазоне концентраций железа и различном содержании кислорода. В^{16/} обращалось внимание на появление в нейтронограммах при $x \geq 0.20$ дополнительных дифракционных пиков, часть которых имела магнитное происхождение. В частности, при большой концентрации железа и пониженном содержании кислорода были зарегистрированы дифракционные пики с индексами $(1/2, 1/2, 1)$ и $(1/2, 1/2, 3/2)$, свидетельствующие о дальнем магнитном порядке для атомов, расположенных как в плоскостях, так и в цепочках. Принадлежность всех этих пиков к Y123 или к примесным фазам оставалась под вопросом. В настоящее время удалось установить, что некоторые дополнительные пики принадлежат фазе YBaCuFeO₅, которая является антиферромагнитной при комнатной температуре ($T_N=460$

K)^{17/}, и, соответственно, корректная интерпретация данных при $x \geq 0.20$ требует учета этой фазы. В настоящей работе заново проанализированы наши структурные данные по системе Y123-Cu/Fe и приведены новые нейтронографические результаты по магнитному упорядочению в этом соединении при большой концентрации железа. Приведены также новые мессбауэровские данные, в том числе по магнитной фазовой диаграмме Y123-Cu/Fe, а также обобщены прежние результаты, частично опубликованные ранее в^{8,10,18/}. Более полно мессбауэровские данные по магнитному упорядочению железа в образцах с дефицитом кислорода приведены в^{19,20/}.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Нейтроннографические эксперименты были выполнены на дифрактометре по времени пролета ДН-2^{19/} на реакторе ИБР-2 в ЛНФ ОИЯИ. Дифракционные спектры измерялись параллельно на углах рассеяния 150°, 90° и 30°, что позволяло охватить интервал d от 1 до 20 Å. Образцы были приготовлены по стандартной керамической технологии^{16/}. Для анализа использовалась серия YBa₂(Cu_{1-x}Fe_x)₃O_{6+y} с $x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.23$ и 0.27 . В исходных образцах содержание кислорода было большим ($y \approx 1$). Для увеличения нейтронного контраста и повышения точности мессбауэровских экспериментов железо во всех образцах было обогащено изотопом ⁵⁷Fe, а именно использовалась смесь изотопов железа в составе: ⁵⁶Fe - 2.87%, ⁵⁷Fe - 95.70%, ⁵⁸Fe - 1.43%. Средняя длина когерентного рассеяния нейтронов для этого состава изотопов - $b_{coh}=0.270 \cdot 10^{-12}$ см, заметно отличается от длины рассеяния меди ($b_{Cu}=0.772 \cdot 10^{-12}$ см). Это позволило существенно улучшить точность определения факторов заполнения позиций 1a и 2q железом. Дифракционные измерения при разных температурах были проведены на отдельных образцах этой серии, а также на образцах с $x=0.30$ и 0.33 , содержащих естественную смесь изотопов железа.

Параллельно с нейтронографическими исследованиями образцы системы YBa₂(Cu_{1-x}⁵⁷Fe_x)₃O_{6+y} в диапазоне температур $4.6 \leq T \leq 500$ К изучались методом мессбауэровской спектроскопии. Спектры от ядер ⁵⁷Fe снимались в геометрии пропускания γ -квантов через исследуемый образец. Источник γ -квантов ⁵⁷Co(Cr) находился при ком-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и критическая температура для серии образцов $YBa_2(Cu_{1-x}^{57}Fe_x)_3O_{6+y}$, $y \approx 1$

x	a(b), Å	c, Å	T, K
0.00	3.819 (3.891)	11.674	91
0.05	3.864	11.682	69
0.10	3.867	11.675	43
0.15	3.872	11.616	9
0.20	3.874	11.637	
0.23	3.872	11.646	
0.27	3.873	11.640	

натной температуре. Для низкотемпературных измерений использовался проточный гелиевый криостат, для высокотемпературных - специальная безвакуумная печь.

Образцы контролировались на однофазность с помощью рентгенофазового анализа, на элементный состав на электронно-зондовом спектрометре СОМЕВАХ. Измерялось также электросопротивление образцов четырехзондовым (резистивным) и бесконтактным (индуктивным) методами в диапазоне $4.2 \leq T \leq 300$ К. Для частичного удаления кислорода (до $y \approx 0.5$) исходные образцы подвергались отжигу в токе чистого He при $T = 650$ °С. Содержание кислорода в образцах определялось термогравиметрически и методом иодометрии, а также в ходе обработки нейтронных дифракционных спектров. Все три метода дали хорошо согласующиеся результаты. Для исходных образцов параметры элементарной ячейки (рентгеновские данные) и критическая температура сверхпроводящего перехода даны в таблице 1.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ДИФРАКЦИОННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

3.1. Структура и распределение железа по позициям

Структурные параметры $YBa_2(Cu_{1-x}^{57}Fe_x)_3O_{6+y}$ уточнялись по методу Ритвельда из нейтронограмм, измеренных с максимальным

для дифрактометра ДН-2 разрешением ($\Delta d/d \approx 0.01$) при $2\theta = 150^\circ$. Обработка спектров велась в интервале $1.3 \leq d \leq 4.0$ Å, содержащем около 40 дифракционных пиков тетрагональной фазы $P4/mmm$. Эта фаза установлена для всех образцов, кроме исходного ($x=0$, $y \approx 0.9$). Пример обработки одного из спектров приведен на рис.1.

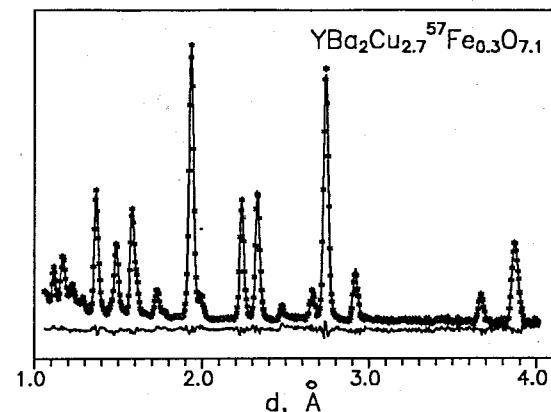


Рис.1. Нейтронограмма одного из образцов Y123-Cu/Fe, измеренная при комнатной температуре на дифрактометре ДН-2 при $2\theta = 150^\circ$ в диапазоне $1.1 \leq d \leq 4.0$ Å. Показаны экспериментальные точки, рассчитанный по методу Ритвельда профиль и разностная кривая

Ранее было показано, что при замещении меди на железо^{3/} или кобальт^{1/} тепловые факторы атомов очень слабо зависят от концентрации примеси, поэтому мы брали их из прецизионной нейтронной работы^{2/} и фиксировали. На факторы заселенности p позиций 1a и 2q атомами меди и железа накладывались связи:

$$n(Cu1) + 2n(Cu2) = 3(1-x), \quad n(Fe1) + 2n(Fe2) = 3x, \quad (1)$$

кроме того, предполагалось, что $z(Cu2) = z(Fe2)$. Уточненные координаты атомов, факторы заселенности для железа и величины y для всех образцов приведены в таблице 2 (обогащенные кислородом образцы) и таблице 3 (после отгонки кислорода). При $x \geq 0.20$ учитывалось наличие в образцах помимо основной Y123 еще двух примесных фаз $BaFeO_3$ и $YBaCuFeO_5$. Объемная доля каждой из этих двух посторонних фаз в образцах не превышала 5%. Как можно видеть из

Таблица 2. Структурные параметры для исходной серии образцов. Атом O1 находится в слоях с Ba, O2 - в слоях с Cu2, η - фактор заполнения позиций Cu1 или Cu2 атомами железа. Стандартные отклонения составляют: 0.001 - для координат, 0.02 - для η , 0.015-0.025 - для $n(\text{Fe1})$ и $n(\text{Fe2})$

x	z(Ba)	z(Cu2)	z(O1)	z(O2)	η	n(Fe1)	n(Fe2)
0.00	0.1840	0.3560	0.1601	0.3790	0.95	0	0
0.05	0.1870	0.3577	0.1575	0.3795	1.01	0.15	0.00
0.10	0.1869	0.3581	0.1581	0.3800	1.09	0.26	0.02
0.15	0.1845	0.3582	0.1594	0.3796	1.18	0.34	0.06
0.20	0.1861	0.3576	0.1575	0.3797	1.26	0.44	0.08
0.23	0.1863	0.3579	0.1572	0.3801	1.21	0.46	0.12
0.27	0.1867	0.3567	0.1577	0.3797	1.23	0.50	0.15

таблиц 2 и 3, координаты атомов очень мало изменяются с ростом x , оставаясь при $\eta \approx 1$ типичными для ромбической фазы чистого Y123, несмотря на тетрагональную симметрию структуры, а при $\eta \leq 0.5$ - типичными для обедненных кислородом образцов Y123 (рис.2).

На рис.3 показаны зависимости факторов заполнения железом 1a и 2q позиций в зависимости от его концентрации, полученные в результате профильного анализа нейтронограмм образцов с $\eta \approx 1$. По нашим данным, вплоть до $x \approx 0.10$ содержание железа в позиции 2q мало отличается от нуля, с учетом экспериментальной ошибки верхняя граница составляет $n(\text{Fe2}) = 0.03$. При $x \geq 0.10$ значение $n(\text{Fe2})$ увеличивается примерно линейно с концентрацией x . На рисунке 3 приведены также литературные данные, которые, как видно, неплохо соответствуют друг другу и нашим результатам. Из совокупности всех данных можно заключить, что ионы Fe занимают, главным образом, узлы Cu1, но, в отличие от Co, при увеличении концентрации могут частично занимать и узлы Cu2. Конкретное распределение железа по позициям, по-видимому, в какой-то степени зависит от особенностей приготовления образцов (явные указания на это получены в работе^[24]), но в целом из рис.3 следует, что содержание Fe в узлах Cu2 вплоть до $x = 0.20$ не превышает $n(\text{Fe2}) = 0.08$.

Отгонка кислорода из образцов не привела к перераспределению

Таблица 3. Структурные параметры исследованных образцов после частичной отгонки кислорода. Обозначения, как в таблице 2

x	z(Ba)	z(Cu2)	z(O1)	z(O2)	η	n(Fe1)	n(Fe2)
0.00	0.1952	0.3598	0.1540	0.3804	0.28	0	0
0.05	0.1930	0.3626	0.1531	0.3802	0.40	0.16	-0.01
0.10	0.1950	0.3619	0.1521	0.3807	0.26	0.31	-0.01
0.15	0.1945	0.3631	0.1527	0.3820	0.54	0.35	0.05
0.20	0.1920	0.3638	0.1521	0.3822	0.44	0.41	0.10
0.23	0.1914	0.3635	0.1525	0.3830	0.48	0.46	0.12
0.27	0.1925	0.3608	0.1526	0.3835	0.64	0.57	0.12

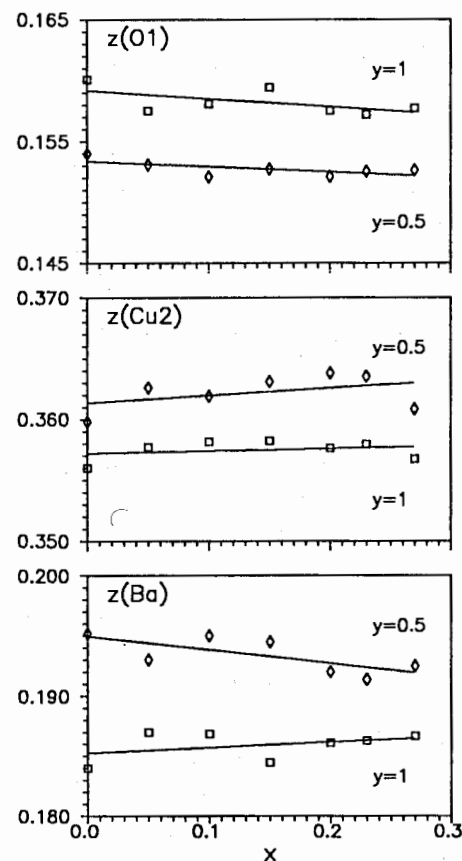


Рис.2. Зависимость относительных z-координат атомов Ba, Cu2 и O1 в Y123-Cu/Fe от концентрации Fe в образце. Показаны экспериментальные значения для насыщенных ($\eta \approx 1$) и обедненных ($\eta \approx 0.5$) кислородом образцов

железа между позициями. Для концентрации $x=0.12$ это подтверждается и результатами работы^{/21/}, где для факторов $n(\text{Fe1})$ и $n(\text{Fe2})$ в образцах, насыщенных кислородом, и после его отгонки получены совпадающие значения.

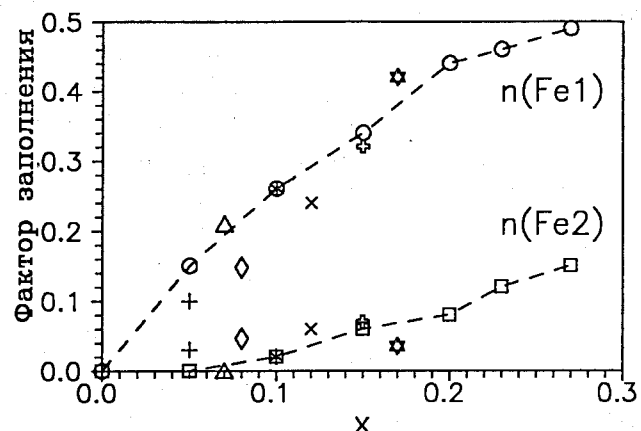


Рис.3. Факторы заполнения позиций Cu1 и Cu2 в Y123-Cu/Fe атомами железа в насыщенных кислородом образцах. Показаны наши (o, □) и литературные данные: (+)^{/2/}, (◇)^{/4/}, (⊕)^{/12/}, (✱)^{/14/}, (⊛)^{/14/}, (△)^{/22/}, (x)^{/23/}. Все факторы заполнения позиции Cu2 идут ниже, чем для Cu1. Данные из^{/4/} показаны для исследованного в этой работе образца N4

3.2. Дополнительные дифракционные пики и их зависимость от температуры

Возникающие в нейтронограммах при $x \geq 0.20$ дополнительные дифракционные пики можно разбить на три группы в зависимости от содержания кислорода: часть пиков существует только в исходных образцах с большим содержанием кислорода, часть возникает при его отгонке, интенсивность некоторых дополнительных пиков практически не зависит от величины y. Рентгеновский фазовый анализ не выявил достоверного присутствия ни одного из возможных железосодержащих соединений, кроме BaFeO_3 ; указания были

только на $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ и $5\text{BaO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$, однако образование этих фаз крайне маловероятно по условиям синтеза.

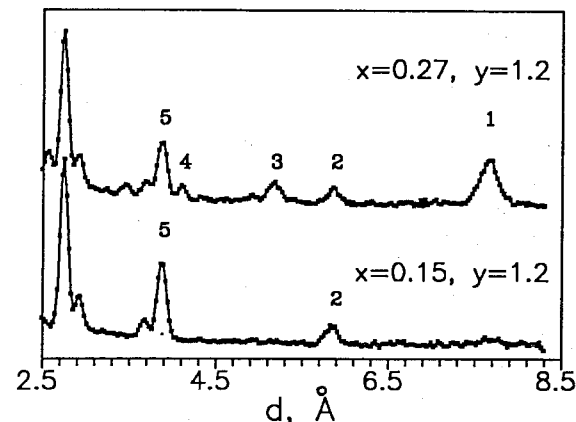


Рис.4. Дифракционные спектры в области больших d_{hkl} от насыщенных кислородом образцов Y123-Cu/Fe при двух значениях концентрации железа: $x=0.15$ и $x=0.27$. При $x=0.27$ в нейтронограмме возникают дополнительные пики. Цифрами обозначены: 2 и 5 - пики от фазы Y123, (002) с $d=5.84 \text{ \AA}$ и (100)/(003) с $d=3.88 \text{ \AA}$; 1 и 3 - пики от фазы YBaCuFeO₅, (001) с $d=7.67 \text{ \AA}$ и (1/2,1/2,1/2) с $d=5.18 \text{ \AA}$; 4 - пик от фазы BaFeO₃, (100) с $d=4.10 \text{ \AA}$

Ранее уже было известно, что при синтезе системы Y123-Cu/Fe при большой концентрации железа возникают посторонние фазы. Например, в^{/14/} при $x=0.33$ наблюдалось значительное количество BaFeO_3 , фаза YBaCuFeO₅ возникает при замещении меди на железо как в Y123, так и в Y₂BaCuO₅^{/25/}. Соединение BaFeO_3 (пр.гр. Rm3m, $a=4.08 \text{ \AA}$) известно как "идеальный" кубический перовскит, причем железо в нем находится в состоянии Fe⁴⁺. В наших дифракционных спектрах наиболее заметными пиками этой фазы были $d_{hkl}=4.10, 2.36$ и 2.05 \AA (уточненное значение параметра решетки $a=4.104 \text{ \AA}$). Структура фазы YBaCuFeO₅ (пр.гр. P4mm, $a=3.87 \text{ \AA}$, $c=7.67 \text{ \AA}$) приведена в^{/17/}. Она похожа на структуру Y123 с вынутыми цепочками Cu-O. Параметры a элементарных ячеек этих фаз практически равны, тогда как $c \approx 3a$ для Y123 и $c \approx 2a$ для YBaCuFeO₅. Фаза YBaCuFeO₅ антиферромагнитна при комнатной температуре и дает

несколько хорошо наблюдаемых на наших нейтронограммах ядерных и магнитных пиков, например (001) с $d=7.67 \text{ \AA}$, $(1/2, 1/2, 1/2)$ с $d=5.18 \text{ \AA}$ и др. Возникновение дополнительных дифракционных пиков при повышении концентрации железа можно видеть на рис.4.

Отгонка кислорода из образцов лишь незначительно изменила интенсивности дифракционных пиков основной Y123-фазы, тогда как дополнительные пики изменились весьма заметно. Некоторые из них исчезли, другие увеличили интенсивность, кроме того, появились новые пики (рис.5). Для точной идентификации магнитных пиков были проведены измерения в диапазоне от 8 до 680 К. В образцах, насыщенных кислородом, изменения наблюдались только для рефлексов, принадлежащих фазе YBaCuFeO₅ - увеличение и насыщение интенсивностей при охлаждении и уменьшение их до нуля при нагреве до $T \approx 450 \text{ К}$. При охлаждении образцов до 10 К, помимо заметного увеличения интенсивности пиков с $d=5.18$, 3.74 и 4.49 \AA , возникал новый дифракционный пик с $d=4.73 \text{ \AA}$ (рис.6).

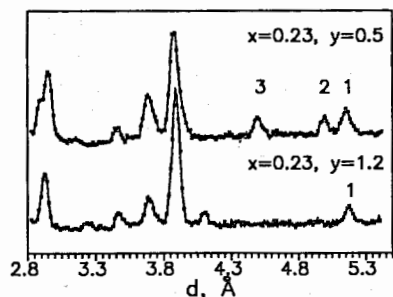


Рис.5. Дифракционные спектры от Y123-Cu/Fe с $x=0.23$ до и после отгонки кислорода. При $y \approx 0.5$ возникли дополнительные пики, связанные с антиферромагнитным упорядочением в Y123-Cu/Fe. Цифрами обозначены: 1 - пик от фазы YBaCuFeO₅, 2 и 3 - пики от фазы Y123

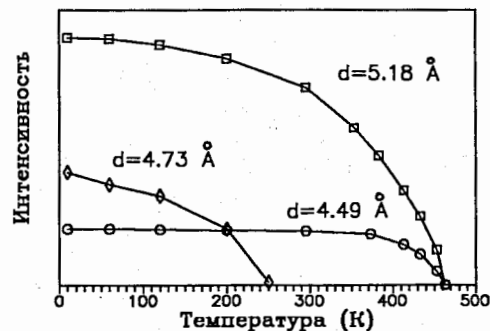


Рис.6. Зависимость от температуры интенсивности некоторых магнитных дифракционных пиков Y123-Cu/Fe с $x=0.3$. Пик с $d=5.18 \text{ \AA}$ принадлежит фазе YBaCuFeO₅, пик с $d=4.49 \text{ \AA}$ - Y123, пик с $d=4.73 \text{ \AA}$ остался неидентифицированным

4. ИССЛЕДОВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

4.1. Структурные позиции атомов Fe

Мессбауэровские спектры ядер ⁵⁷Fe очень чувствительны к условиям синтеза образцов и резко меняются с изменением концентрации железа и кислорода. Компьютерная обработка спектров позволяет выделить в них три основных квадрупольных дублета D1, D2 и D3 (рис.7), различающихся величиной квадрупольного расщепления QS (~ 2.0 , ~ 1.0 , $\sim 0.6 \text{ мм/с}$ соответственно) и изомерного химического сдвига IS ($+0.01$, -0.02 , $+0.3 \text{ мм/с}$ относительно $\alpha\text{-Fe}$ при 300 К). При низких концентрациях железа в насыщенных кислородом образцах появляется четвертая компонента D4 с параметрами $QS \approx 1.5 \text{ мм/с}$ и $IS \approx -0.2 \text{ мм/с}$.

Каждая из компонент принадлежит атомам железа, расположенным в 1a и 2q позициях фазы Y123. По изменению интенсивности этих компонент при вариациях концентрации железа и кислорода можно судить о степени заполнения атомами Fe различных структурных позиций. На рис.7 показаны спектры образца с $x=0.05$ с разным содержанием кислорода, демонстрирующие изменение интенсивности дублетов D2, D3 и D4 при удалении кислорода.

Специальные исследования на образцах с различным содержанием кислорода^{26/} позволили установить, что компоненты D1, D2 и D4 принадлежат атомам железа, расположенным в узлах Cu1 и имеющим различную кислородную координацию k. При этом дублет D1 относится к координации плоского квадрата (с $k=4$), а дублет D2 - к пятикратной координации квадратной пирамиды ($k=5$). Анализ значений параметров IS (а также величин магнитных полей на ядрах ⁵⁷Fe в области температур магнитного упорядочения) указывает, что электронные состояния ионов железа в этих структурных позициях отличны от высокоспиновых Fe³⁺ ($S=5/2$). Наиболее вероятны состояния Fe³⁺ с низким ($S=1/2$) или промежуточным ($S=3/2$) спином, а также Fe⁴⁺-состояния. Компонента D4, по-видимому, принадлежит высоковалентным ионам Fe⁴⁺, находящимся в низкоспиновом диамагнитном состоянии ($S=0$). Дублет D3 по значению пара-

метров QS и IS более всего соответствует высокоспиновому состоянию ионов Fe^{3+} в координации полного октаэдра ($k=6$) в узлах Cu1. Однако по характеру его поведения с отгонкой кислорода и в области магнитного упорядочения атомов Fe эту компоненту можно отождествить также с атомами железа в узлах Cu2. Исследования динамики изменения интенсивности различных компонент мессбауэровских спектров при изменении кислородной стехиометрии^[26] показали, что при малых концентрациях железа ($x \leq 0.1$) не менее 90% атомов Fe (сумма площадей компонент D1, D2 и D4) располагаются в узлах Cu1. Оставшаяся часть (компонента D3), по-видимому, идет в Cu2-узлы. Таким образом, мессбауэровские исследования подтверждают и качественно и количественно нейтронографические данные о предпочтительном заполнении атомами железа узлов Cu1.

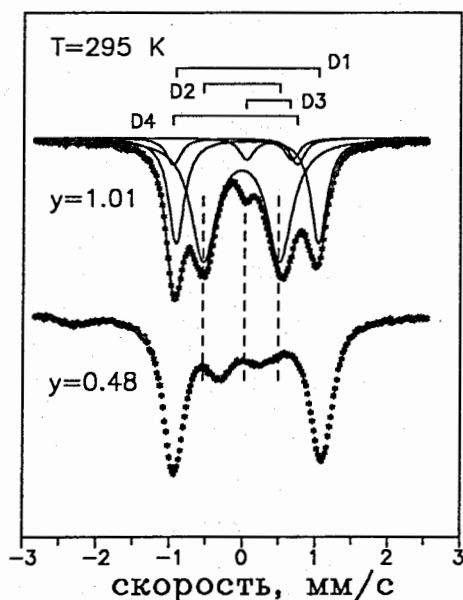


Рис.7. Мессбауэровские спектры насыщенного ($y=1.01$) и обедненного ($y=0.48$) кислородом образцов $Y_{123}-Cu/Fe$ для $x=0.05$ при комнатной температуре. Показано разложение экспериментального спектра на четыре квадрупольных дублета D1, D2, D3 и D4. Хорошо видно исчезновение дублетов D2, D3 и D4 после отгонки кислорода

4.2. Магнитное упорядочение атомов Fe в области низких температур

При понижении температуры до гелиевой в мессбауэровских спектрах всех исследованных образцов ($0.01 \leq x \leq 0.3$) появляется магнит-

ное сверхтонкое расщепление линий, указывающее на магнитное упорядочение атомов Fe во всех структурных позициях (рис.8). При этом характер магнитного упорядочения и его температурная зависимость сильно зависят от состояния образца, в частности, от концентрации железа и кислорода.

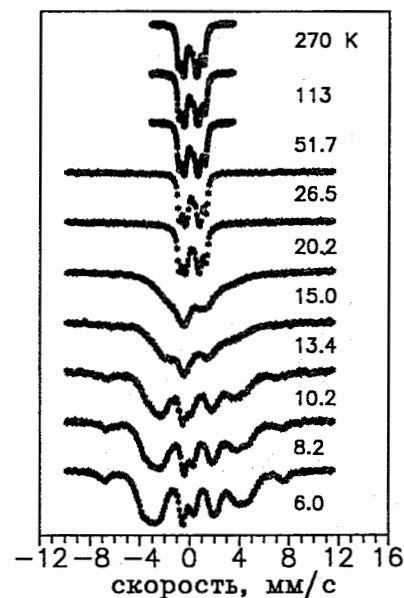


Рис.8. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe насыщенного кислородом образца $Y_{123}-Cu/Fe$ с $x=0.10$, $y=1.07$ при различных температурах

В насыщенных кислородом образцах с $y \geq 1$ магнитное упорядочение существует как в сверхпроводящем (при $x \leq 0.17$), так и в несверхпроводящем состояниях, но разрушается при довольно низкой температуре в точке T_{m1} (рис.9,10). Значение T_{m1} в области концентраций x , где существует сверхпроводимость, зависит от концентрации железа и растет от 0 до ~ 30 К при изменении x от 0 до 0.15. С дальнейшим ростом x при переходе образца из сверхпроводящего в полупроводниковое состояние значение T_{m1} меняется незначительно и в интервале $0.15 \leq x \leq 0.30$ сохраняется на уровне 30-35 К.

Мессбауэровский спектр при $T \leq T_{m1}$ состоит из нескольких (четырёх и более) магнитных компонент M1, M2, M3 и M4, M5 (рис.11), принадлежащих атомам железа в различных структурных позициях и отличающихся прежде всего значением сверхтонкого магнитного поля H_{hf} на ядрах ^{57}Fe . К сожалению, из-за сложности спектров до-

вольно трудно провести полную структурную идентификацию всех магнитных компонент и поставить им в соответствие парамагнитные компоненты D1, D2, D3 и D4. Тем не менее по характеру перехода в точке T_{m1} на образцах с $x \leq 0.1$ и $y \geq 1$ с большой степенью достоверности можно заключить, что наиболее интенсивные компоненты M1 и M2 с полем $H_{hf}^{M1} \approx 210$ кЭ и $H_{hf}^{M2} \approx 265$ кЭ трансформируются соответственно в компоненты D1 и D2. Это говорит о том, что наблюдаемое при $T \leq T_{m1}$ магнитное упорядочение относится прежде всего к атомам Fe в узлах Cu1.

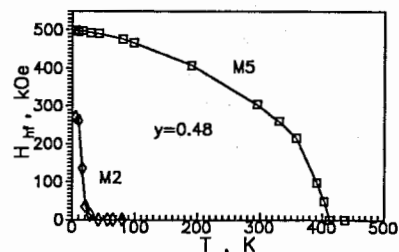


Рис.9. Температурная зависимость сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe для компонент M2 и M5 мессбауэровского спектра с разными температурами магнитного упорядочения в образцах Y123-Cu/Fe с $x=0.05$, $y=0.48$

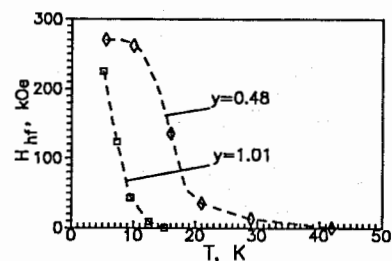


Рис.10. То же, что на рис.9, для компоненты M2 в образцах с $x=0.05$, насыщенных ($y=1.01$) и обедненных ($y=0.48$) кислородом

4.3. Магнитноупорядоченные состояния при $y \leq 0.5$

При отгонке кислорода из образцов и потере сверхпроводимости их магнитное состояние резко меняется. Значение низкотемпературной точки T_{m1} , в которой происходит магнитное упорядочение атомов Fe в узлах Cu1, увеличивается. Например, для концентрации $x=0.05$ значение T_{m1} возрастает с ~ 10 К до ~ 20 К при изменении y от 1.01 до 0.48 (рис.10). Кроме того, в мессбауэровских спектрах появляется новая магнитная компонента M5, принадлежащая, по всей

вероятности, атомам Fe в узлах Cu2, магнитное упорядочение в которой сохраняется до высокой температуры T_{m2} . Для образцов с концентрацией железа 0.05-0.30 значение T_{m2} лежит в пределах от 405 К до 460 К и оказывается близким к величине точки Нееля для тетрагональной фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$.

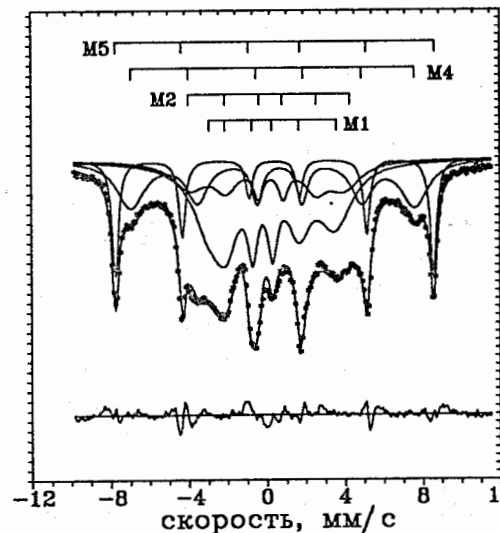


Рис.11. Экспериментальный мессбауэровский спектр образца Y123-Cu/Fe с $x=0.23$ и $y=1.21$ при $T=15.3$ К (точки). Показано разложение спектра на четыре компоненты M1, M2, M4 и M5 и суммарная кривая (сплошные линии). Внизу показана разностная кривая, вверху приведена штрих-диаграмма, указывающая положение резонансных линий в каждой компоненте

Интересной особенностью магнитного состояния обедненной кислородом системы Y123-Cu/Fe является "магнитная независимость" Cu1 и Cu2 подрешеток при малых концентрациях железа. Из мессбауэровских спектров мы обнаружили, что при $x \leq 0.10$ атомы железа в узлах Cu1 и Cu2 имеют разные точки магнитного упорядочения, соответственно низкотемпературную T_{m1} и высокотемпературную T_{m2} . Однако с ростом концентрации железа независимость Cu1 и Cu2 подрешеток нарушается. Мессбауэровские спектры фиксируют только одну высокотемпературную точку магнитного упорядочения $T_{m2} \approx 460$ К. Это указывает на возникновение сильного обменного взаимодействия между Cu1 и Cu2 подрешетками, приводящего к появлению дальнего антиферромагнитного упорядочения во всей матрице.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Структурные данные

Подытожим основные структурные результаты для Y123-Cu/Fe, предварительно сформулированные в^{16/}, проводя параллель с системой Y123-Cu/Co, для которой также имеются подробные данные^{1/}.

Поведение примесного атома в этих двух системах оказывается существенно различным. Если для Co предел замещения меди в 2q позициях составляет, по оценке на основе статистических ошибок, не более 3% от его содержания в образце, то для Fe эта величина достигает по крайней мере 15%. Фактор заполнения железом 2q позиций зависит, однако, от концентрации и только при $x \geq 0.08$ начинает заметно расти. Относительные координаты атомов в Y123-Cu/Fe очень слабо зависят от концентрации железа как в насыщенных, так и обедненных кислородом образцах. Из-за сравнительно невысокой разрешающей способности дифрактометра ДН-2 z-координаты атомов определены с погрешностью около ± 0.005 , что примерно в 5 раз хуже, чем на дифрактометре D2B, на котором выполнено исследование^{1/} системы Y123-Cu/Co. Можно, однако, вполне уверенно утверждать, что корреляция между концентрацией примесных атомов и длиной связи Cu2-O1, зафиксированная в^{1/} для системы с Co, в нашем случае отсутствует (рис.12). Это в какой-то степени ставит под сомнение сделанные в^{1/} выводы об универсальности механизма потери сверхпроводимости в Y123 из-за увеличения расстояния Cu2-O1 и связанного с этим переноса отрицательного заряда из цепочек в плоскости. Возможно, что этот механизм работает в таком "чистом" случае, как Y123-Cu/Co, когда дополнительный положительный заряд появляется только в цепочках.

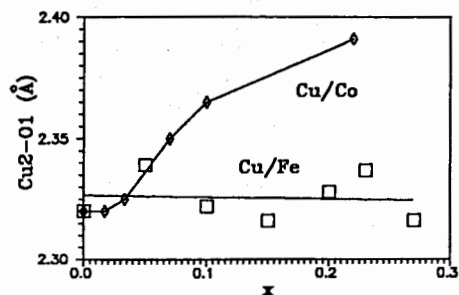


Рис.12. Зависимость межatomного расстояния Cu2-O1 в Y123 от концентрации примесных атомов железа и кобальта (данные^{1/}). Размер точек отражает их ошибки

В Y123-Cu/Fe при $x \geq 0.08$ появление значительного количества железа в плоскостях CuO₂ компенсирует увеличение притяжения молекулярного кислорода к цепочкам. О более сложном механизме подавления сверхпроводимости в Y123-Cu/Fe свидетельствует и различие в зависимостях T_c этих систем от x: они практически совпадают при $x \leq 0.1$, но при больших x в системе с Co T_c уменьшается заметно более круто, чем в системе с Fe.

Содержание кислорода в цепочках Cu(Fe)-O растет при увеличении концентрации железа линейно до $x \approx 0.15$. Коэффициент увеличения составляет 0.52 ± 0.01 атома кислорода на один дополнительный атом железа. Предполагая, что валентности Y, Ba и O равны соответственно +3, +2 и -2, можно получить для формальных валентностей меди в позициях 1a и 2q значения $\nu_1 = 1.96$ и $\nu_2 = 2.45$. Аналогичные рассуждения для Y123-Cu/Co привели^{27/} к $\nu_1 = 1.98$ и $\nu_2 = 2.44$, что в пределах ошибок совпадает с нашими данными.

5.2. Дальний магнитный порядок

О дальнем магнитном порядке в структуре Y123-Cu/Fe можно прежде всего судить по результатам нейтронных дифракционных экспериментов. Так же, как структурные результаты, их интересно сопоставить с данными по Y123 и Y123-Cu/Co.

Фрагменты магнитной фазовой диаграммы для Y123-Cu/Co - зависимость температуры Нееля от концентрации кобальта и содержания кислорода в цепочках - построены в работах^{5,6/}. Оказалось, что при сравнительно малых концентрациях Co, $x \approx 0.07$, и промежуточном содержании кислорода, $y \approx 0.8$, возникает антиферромагнитная структура с T_N=415 K с упорядочением магнитных моментов ионов Cu²⁺ в позициях 2q без удвоения периода элементарной ячейки вдоль оси c. Эта структура полностью аналогична хорошо известной AF структуре "чистого" Y123, возникающей при $y \leq 0.5$. Присутствие Co лишь сдвигает границу появления упорядочения в сторону больших y и повышает температуру Нееля. Так же, как в Y123, эта AF1 структура при понижении температуры или при уменьшении y переходит в AF2 структуру, с упорядочением моментов атомов, находящихся в позициях Cu1. В нейтронограммах этот переход реги-

стрируется по возникновению рефлексов с полуцелыми индексами l , т.е. по удвоению периода магнитной решетки вдоль оси c .

Возможны несколько вариантов AF2 структуры, различающихся величиной и взаимной ориентацией моментов в узлах Cu1 и Cu2 (рис.13). Предполагая наличие в общем случае шести антиферромагнитно упорядоченных моментов (два в Cu1 и четыре в Cu2 узлах) на удвоенную элементарную ячейку, для координатной части магнитного структурного фактора можно получить

$$F \sim -2i\mu_1(1+e^{2\pi il})\sin(2\pi lz) - 2\mu_2(1-e^{2\pi il})\cos(2\pi lz) + \mu_3(1-e^{2\pi il}), \quad (2)$$

где μ_1 - симметричная, а μ_2 - антисимметричная относительно начала координат часть момента в узлах Cu2, μ_3 - момент в узлах Cu1, $z \approx 0.360$ - координата узла Cu2. Легко видеть, что $F=0$, если $l=0$. Действительно, пики с $l=0$ не наблюдаются в эксперименте. Структура AF1 получается при $\mu_2=\mu_3=0$, т.е. если присутствует только симметричная часть моментов.

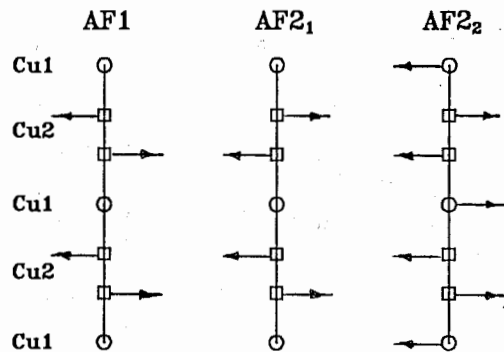


Рис.13. Схемы ориентации моментов для различных типов магнитной структуры Y123. Показано расположение узлов Cu1 и Cu2 вдоль оси c в двух соседних элементарных ячейках. Для AF1 и AF2₁ структур упорядоченный момент в узлах Cu1 отсутствует. Трансляционный период T магнитной структуры для AF1 равен периоду ядерной ячейки, для AF2₁ и AF2₂ - $T=2c$. Для AF1 и AF2₁ структур возможно появление дифракционных магнитных пиков только с целым или только полуцелым индексом l соответственно. Для AF2₂ структуры возможно появление обоих типов пиков, но если моменты в узлах Cu1 и Cu2 близки по величине, то сильным будет только пик $(1/2, 1/2, 3/2)$

В этом случае $F \sim (1+e^{2\pi il}) \neq 0$, если l -целое. Любые другие соотношения между μ_2 и μ_3 приводят к AF2 структуре, причем пики с целым l будут отсутствовать, если μ_1 близко к нулю. Именно такая ситуация, по-видимому, наблюдалась в^{/28/}, где исследовался образец $YBa_2Cu_{2.16}Co_{0.84}O_{7.32}$ и были обнаружены магнитные пики с $l=1/2, 3/2, 5/2$ и т.д. В работе^{/6/} для состава $YBa_2Cu_{2.2}Co_{0.8}O_{6.91}$, т.е. близкого по концентрации Co, но с пониженным содержанием кислорода, также были обнаружены пики только с полуцелым l , но в отличие от^{/28/} интенсивность пика с $l=1/2$ была близка к нулю. Исходя из (2), это можно объяснить, предполагая, что $\mu_1 \approx 0$ и $\mu_2 \approx \mu_3$. При меньшей концентрации Co наблюдаются магнитные пики как с целыми, так и полуцелыми l , т.е. в этом случае μ_1 существенно отлично от нуля. В обоих случаях магнетизм в основном определялся средним упорядоченным моментом ионов Cu^{2+} в узлах Cu2, который уже при комнатной температуре составлял около 0.6-0.7 μ_B .

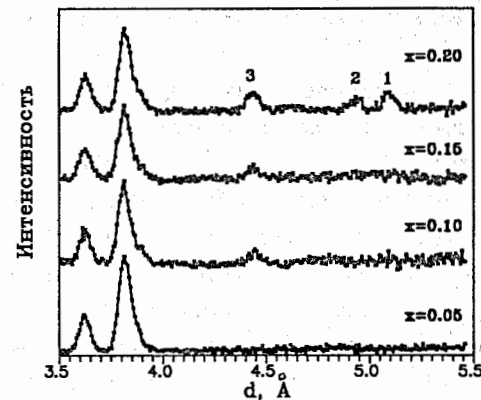


Рис.14. Нейтронограммы Y123-Cu/Fe при различных концентрациях железа от обедненных кислородом образцов, иллюстрирующие появление магнитных пиков: 1 - пик $(1/2, 1/2, 1/2)$ с $d=5.18 \text{ \AA}$ от фазы $YBaCuFeO_5$, 2 и 3-пики $(1/2, 1/2, 1)$ с $d=4.97 \text{ \AA}$ и $(1/2, 1/2, 3/2)$ с $d=4.49 \text{ \AA}$ от фазы Y123. Обращает на себя внимание, что пик $d=4.49 \text{ \AA}$ появляется при меньших, чем пик $d=4.97 \text{ \AA}$, концентрациях железа

В системе Y123-Cu/Fe в обогащенных кислородом образцах даль-

ний AF порядок не удалось обнаружить^{/14,16/}, несмотря на тщательные поиски. По оценкам, сделанным в^{/14/}, и нашим данным, средний упорядоченный момент в узлах Cu2 в этом случае по крайней мере на порядок меньше, чем в Y123 с Co, вплоть до максимально достижимых значений концентрации железа $x \approx 0.3$. Причины, по которым железо в значительно меньшей степени, чем Co, способствует упорядочению моментов меди, пока остаются неясными.

В образцах с дефицитом кислорода наблюдались варианты магнитной структуры типа AF2 как с $\mu_1 \neq 0$, так и с $\mu_1 \approx 0$ и $\mu_2 \approx \mu_3$. Анализ наших данных показывает, что начиная с $x=0.10$ в нейтронограммах появляется только один сильный магнитный пик (1/2,1/2,3/2), свидетельствующий о наличии AF2 структуры с $\mu_1 \approx 0$ и $\mu_2 \approx \mu_3$. С ростом концентрации железа возникает еще и пик (1/2,1/2,1) (рис.14), т.е. симметричная часть магнитного момента в узлах Cu2 становится отличной от нуля.

5.3. Дополнительные дифракционные пики

Как отмечалось выше, дополнительные дифракционные пики, возникающие в нейтронограммах при больших концентрациях железа, имеют разную природу. Большая часть из них принадлежит фазе YBaCuFeO₅, структурно связанной с Y123 и антиферромагнитной при комнатной температуре. Однако некоторые из наблюдаемых пиков пока не нашли своего однозначного объяснения. Часть из них можно описать, предполагая кластеризацию атомов железа, находящихся в позиции Cu1, и упорядочение кислорода вокруг них с образованием двумерной решетки. Существование кластеризации атомов железа, так же, как и кобальта, в Y123 подтверждается данными многих экспериментов. Об этом свидетельствует, в частности, переход кристалла в тетрагональную фазу при очень небольших концентрациях Fe или Co, когда между отдельными атомами еще невозможно взаимодействие, если бы они были равномерно распределены в объеме. Согласно, например, работам^{/2,29/} атомы железа располагаются в базисной плоскости так, что образуют цепочки, вытянутые в направлениях типа [110]. Можно предполагать, что сосуществуют различные типы упорядочения кислорода. Дифракционные пики, наблюдающиеся в наших спектрах, хорошо описываются в квадратной

решетке $a=b=a_{123}\sqrt{10}$. Свидетельством в пользу того, что эти пики действительно связаны с упорядоченным кислородом, является их исчезновение после его отгонки.

5.4. Магнитная фазовая диаграмма (рис.15)

На основе имеющихся мессбауэровских и нейтронных данных можно попытаться построить магнитную фазовую диаграмму для обогащенных и обедненных по кислороду соединений Y123-Cu/Fe. С помощью эффекта Мессбауэра установлено, что при концентрации Fe в 1-2% магнитные моменты атомов железа, заместивших медь в позиции Cu1, при низкой температуре находятся в состоянии спинового стекла независимо от содержания кислорода. В образцах, насыщенных кислородом, температура перехода в это состояние увеличивается с ростом x до $T_{m1} \approx 30$ К при $x=0.3$. Моменты атомов Fe, попавших в узлы Cu2, по мессбауэровским данным становятся магнитноупорядоченными при концентрации, большей 15%, причем температура упорядочения высока: $T_{m2} \geq 400$ К. Дальний магнитный порядок в этой области фазовой диаграммы отсутствует, по крайней мере, при всех температурах выше гелиевой, что свидетельствует о парамагнитном состоянии атомов меди. Таким образом, в области $x \geq 0.15$ и $y \geq 1$ наблюдается упорядочение типа спинового стекла магнитных моментов атомов железа, находящихся в узлах Cu1 с $T_{m1} \approx 30$ К и находящихся в узлах Cu2 с $T_{m2} \approx 400$ К, без упорядочения моментов меди.

Отгонка кислорода в "чистом" Y123 приводит, как известно, к возникновению AF1 структуры с упорядочением моментов Cu²⁺ в узлах Cu2 при температуре ниже $T_N \approx 400$ К. Моменты атомов в узлах Cu1 находятся в неупорядоченном состоянии вплоть до $T \approx 15$ К, ниже которой возникает спиновое стекло или, при некоторых условиях, AF2 структура^{/30/} (рис.15б). При концентрациях железа, больших 10%, между подрешетками Cu1 и Cu2 возникает сильное обменное взаимодействие, приводящее к переходу всей системы спинов в антиферромагнитное состояние с $T_N \geq 400$ К (460 К при $x=0.23$), причем отличная от нуля симметричная часть системы спинов формируется только при $x \geq 0.20$. Неясным остается магнитное состояние в области малых, $x \approx 0.05$, концентраций Fe. Из наших нейтроно-

графических данных следует, что при $y \approx 0.5$ дальний порядок в ней отсутствует, что можно интерпретировать как переход от AF1 к AF2 структуре через состояние спинового стекла. На такую возможность указывают мессбауэровские данные, но желательна проверка с помощью квазиупругого рассеяния нейтронов, так, как это было сделано в^{12/} для $x=0.06$, $y \geq 1$. Изложенные соображения по возможной магнитной фазовой диаграмме Y123-Cu/Fe для областей $y \geq 1$ и $y \leq 0.5$ схематично представлены на рис.15.

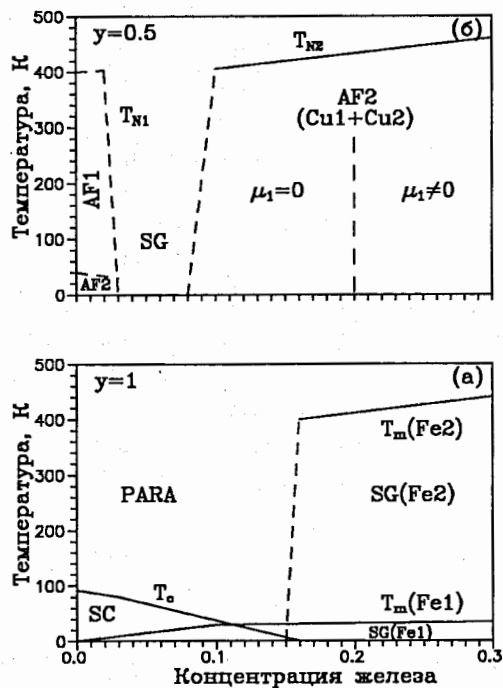


Рис.15. Магнитные фазовые диаграммы для насыщенной ($y \approx 1$) и обедненной ($y \approx 0.5$) системы Y123-Cu/Fe. При $y \approx 1$ линия T_c - температура перехода в сверхпроводящее состояние, $T_m(Fe1)$, $T_m(Fe2)$ - температуры перехода магнитных моментов железа в состояние спинового стекла в узлах Cu1 и Cu2 соответственно. При $y \approx 0.5$ линии T_{N1} и T_{N2} - температуры Нееля антиферромагнитного упорядочения моментов атомов в узлах Cu2 и, дополнительно, Cu1. В области AF1 период магнитной структуры вдоль оси с совпадает с ядерным, в областях AF2 он удваивается.

В области с $\mu_1=0$ (μ_1 - симметричная часть среднего упорядоченного магнитного момента в узлах Cu2) наблюдаются магнитные пики с полуцелым l , в области с $\mu_1 \neq 0$ появляются пики с целым l

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведение нейтронографических исследований на изотопически контрастированных образцах позволило внести ясность в вопрос о распределении ионов Fe по Cu1 и Cu2 узлам. Достоверно установлено, что предпочтительным местом замещения меди на железо являются цепочки Cu-O, но в отличие от системы с Co, заметная часть Fe может попасть и в узлы Cu2.

Механизм подавления сверхпроводимости в Y123 при замещении меди на другие катионы пока остается неясным. В работе^{11/} проведена аналогия между эффектами, проявляющимися при отгонке кислорода и при замещении Cu на Co в этом соединении. В обоих случаях характерным образом увеличивается длина связи Cu2-O1, что приводит к переносу добавочного отрицательного заряда в плоскости и разрушению сверхпроводимости. Согласно нашим данным в системе Y123-Cu/Fe нет явной корреляции между длиной связи Cu2-O1 и значением T_c .

Одним из основных результатов настоящей работы является подробное исследование магнитных состояний системы в широком диапазоне концентраций железа в обогащенных вплоть до $y \approx 1.2$ и обедненных до $y \approx 0.5$ по кислороду образцах. Зафиксированы явные отличия магнитных свойств Y123-Cu/Fe от свойств как "чистого" Y123, так и Y123 с Co. Интересным представляется факт отсутствия дальнего магнитного порядка в Y123 с Fe в обогащенных кислородом образцах вплоть до максимально достижимых концентраций $x=0.3$, который, однако, наблюдался в системе Y123-Cu/Co. Возможно, причина связана с отсутствием сильного обменного взаимодействия между атомами железа, находящимися в узлах Cu1 и Cu2. Дальний магнитный порядок, возникающий при отгонке кислорода, имеет, как выяснилось, сложный характер. Для уточнения возникших вопросов необходимы дальнейшие комбинированные, нейтронографические и мессбауэровские исследования областей магнитной фазовой диаграммы как промежуточных по содержанию кислорода между $y=0.5$ и $y=1.2$, так и обедненных до $y \leq 0.2$.

Авторы благодарны А.Я.Шалиро, приготовившему образцы, Г.А.Бонч-Осмоловскому и В.Г.Терзиеву за помощь в проведении экспериментов и обработке данных, В.Л.Аксенову за поддержку и полезные обсуждения результатов.

Работа выполнена в рамках проектов N 646 и N 90287 Государственной программы "Высокотемпературная сверхпроводимость".

ЛИТЕРАТУРА

1. Sonntag R. et al. - Physica C, 1989, 159, p.141
2. Roth G. et al. - Z.Phys., 1988, B71, p.43
3. Balagurov A.M. et al. - Z.Phys.B, 1989, 76, p.153
4. Trounov V.A. et al. - Physica C, 1992, 195, p.383
5. Miceli P.F. et al. - Phys.Rev., 1989, B39, p.12375
6. Miceli P.F. et al. - Phys.Rev., 1988, B38, p.9209
7. Qiu Z.Q. et al. - J.M.M.Mat., 1987, 69, p.L221
8. Любутин И.С. и др. - Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, с.238
9. Nowik I. et al. - Phys.Rev., 1988, B38, p.6677
10. Любутин И.С. и др. - Письма в ЖЭТФ, 1990, 52 с.1146
11. Pang W., Kimball C.W., Dunlap B.D. - Physica C, 1990, 169, p.23
12. Katano S. et al. - Phys.Rev., 1990, B41, p.2009
13. Mirebeau I. et al. - J.Appl.Phys., 1990, 67, p.4521
14. Xu Y. et al. - Phys.Rev., 1989, B39, p.6667
15. Балагуров А.М. и др. - Письма в ЖЭТФ, 1989, 50, с.366
16. Балагуров А.М. и др. - СФХТ, 1990, 3, с.615
17. Er-Rakho L. et al. - J.Sol.St.Chem., 1988, 73, p.531
18. Lyubutin I.S. et al. - Physica C, 1992, 195, p.383
19. Lyubutin I.S. et al. - Physica C, 1992, 199, p.296
20. Любутин и др. - СФХТ, 1992, 5, с.1842
21. Balagurov A.M. - Physica B, 1991, 174, p.542
22. Глазков В.П. и др. - СФХТ, 1988, 1, с.5
23. Mirebeau I. et al. - Physica C, 1991, 184, p.299
24. Smith M.G. et al. - Phys.Rev., 1990, B42, p.4202
25. Meyer C. et al. - Sol.St.Comm., 1990, 76, p.163
26. Lyubutin I.S. et al. - Physica C, 1990, 169, p.361
27. Miceli P.F. et al. - Phys.Rev., 1988, B37, p.5932
28. Zolliker P. et al. - Phys.Rev., 1988, 38, p.6575
29. Bordet B. et al. - Sol.St.Comm., 1988, 66, p.435
30. Kadowaki H. et al. - Phys.Rev., 1988, 37, p.7932

Рукопись поступила в издательский отдел

30 декабря 1992 года.