

УДК 537.312.8-538.113

©1994

МАГНИТНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В СВЕРХПРОВОДНИКАХ Y-СИСТЕМЫ, ЛЕГИРОВАННЫХ Ga И La, ПО ДАННЫМ ЭПР

*В.Ф.Мастеров, И.Л.Лихолит, И.Б.Патрина, М.В.Разумеевко,
Н.П.Баранская, О.А.Красная, В.В.Исаев-Иванов*

Исследованы спектры ЭПР керамических образцов в системах $YBa_{2-x}La_xCu_3O_y$ и $Y_{1-x}Ga_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$ при $0 \leq x \leq 0.5$ в широком температурном интервале 3–300 К в диапазоне $\lambda \sim 3$ см. Анализ параметров и температурно-концентрированных зависимостей спектров ЭПР твердых растворов и возможных Cu-содержащих примесных фаз показал, что в основной фазе твердых растворов присутствуют ЭПР-активные ионы Cu^{2+} . Наблюдается корреляция между интегральной интенсивностью спектра этих ионов и содержанием кислорода в образце. ЭПР-активные ионы Cu^{2+} отнесены к плоскостям CuO_2 структуры. Локализация спинов обусловлена, по-видимому, изменением кристаллических полей локального окружения атомов меди вследствие изменения заселенности кислородных позиций в плоскости CuO_x . Резкое увеличение интегральной интенсивности линии ЭПР в области $T < 12$ К по закону $J \sim (T - T_c^*)^{-n}$ с $n = 1.3$, $T_c^* \approx 3$ К соответствует температурной зависимости статической магнитной восприимчивости χ_c в области магнитного фазового перехода.

Основным состоянием меди в ее сложных оксидах является состояние Cu^{2+} . Для Y-системы (123) это состояние однозначно определено для атомов меди в плоскости CuO_2 (см., например, [1]). Тем не менее ЭПР меди в соединении $YBa_2Cu_3O_7$ не наблюдается, что, очевидно, объясняется образованием d -состояниями меди энергетической зоны и как следствие высокой скоростью спин-решеточной релаксации электронных спинов.

Дефицит кислорода в Y-системе (123) приводит к появлению сильно анизотропного сигнала магнитного резонанса при температурах ниже 40 К, который объясняется возникновением областей магнитного упорядочения (см., например, [2] и цитированную там литературу).

В настоящей работе приведены результаты исследования ЭПР Cu^{2+} в соединениях Y-системы, содержащих избыток кислорода ($YBa_{2-x}La_xCu_3O_{7+\delta}$ и $Y_{1-x}Ga_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_{7+\delta}$), и показано, что в этих соединениях также наблюдается магнитный фазовый переход при температуре ниже 10 К. При этом имеет место резкое уменьшение сигнала микроволнового поглощения.

При исследовании ЭПР в сверхпроводящих оксидах меди и в Y-системе, в частности, необходимо обращать внимание на возможное присутствие других фаз, в которых медь находится в двухвалентном состоянии (Y_2BaCuO_5 , $BaCuO_2$ и реже $Y_2Cu_2O_5$). К сожалению,

имеющиеся в литературе данные по ЭПР-спектрам этих соединений противоречивы (например, [3,4]). Поэтому нами синтезировались фазы Y_2BaCuO_5 и $BaCuO_2$ в тех же технологических условиях, что и Y-система, и исследовались формы линии и температурные зависимости интенсивностей спектров ЭПР Cu^{2+} в этих соединениях. В соответствии с литературными данными магнитный фазовый переход в области $T \sim 12$ К наблюдается только в Y_2BaCuO_5 (зеленая фаза). При этом происходит антиферромагнитное упорядочение, сопровождающееся исчезновением спектра ЭПР Cu^{2+} . В то же время в образцах Y-системы при температурах $T < 10$ К интенсивность спектра ЭПР резко возрастает, что свидетельствует о ферромагнитном характере упорядочения. Кроме того, при высоких температурах (~ 200 К) параметры и форма спектра ЭПР Cu^{2+} в указанных соединениях и в Y-системе значительно отличаются. Все это позволило нам считать, что наблюдаемый в Y-системе спектр ЭПР Cu^{2+} по крайней мере при $T < 10$ К обусловлен центрами Cu^{2+} основной решетки сверхпроводника.

1. Синтез образцов и методика эксперимента

Керамические образцы систем твердых растворов $YBa_{2-x}La_xCu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) и $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) получались по стандартной технологии методом твердофазового синтеза из оксидов иттрия, лантана и меди, $BaCO_3$ и $CaCO_3$ с последующим отжигом в атмосфере O_2 при $T = 400 \div 450^\circ C$ в течение 8–10 ч. Однофазность образцов контролировалась методами рентгенофазового анализа и визуальной микроскопии с точностью не ниже 1%. Параметры решетки твердых растворов определялись методом рентгеноструктурного анализа. Содержание кислорода в образцах определялось методом иодометрического титрования, точность определения кислородного индекса $\pm(0.02 \div 0.03)$.

Измерение спектров ЭПР проводилось на спектрометре RE-220D фирмы «Bruker» в интервале температур 3–300 К. Перед измерениями образцы измельчались в порошок с размером зерен не более 10 мкм и помещались в запаянную кварцевую ампулу. Интегральная интенсивность линии определялась в соответствии с отношением $J_{int} \sim I_{pp}(\Delta H_{pp})^2$. Температура перехода в сверхпроводящее состояние измерялась по температурной зависимости сигнала микроволнового поглощения на частоте $\nu \sim 10$ СМЗ.

Контрольные спектры ЭПР-фаз Y_2BaCuO_5 и $BaCuO_2$ также исследовались в интервале температур 3–300 К.

2. Результаты эксперимента

Зависимость параметров элементарной ячейки кристаллической решетки твердых растворов $YBa_{2-x}La_xCu_3O_y$ (система I) и $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$ (система II) от состава приведена на рис. 1.

Для системы I наблюдается плавное изменение параметров элементарной ячейки при изменении x от 0 до 0.3 с небольшим максимумом ромбичности в области $x \sim 0.05 \div 0.1$. При $x > 0.3$ структура твердого

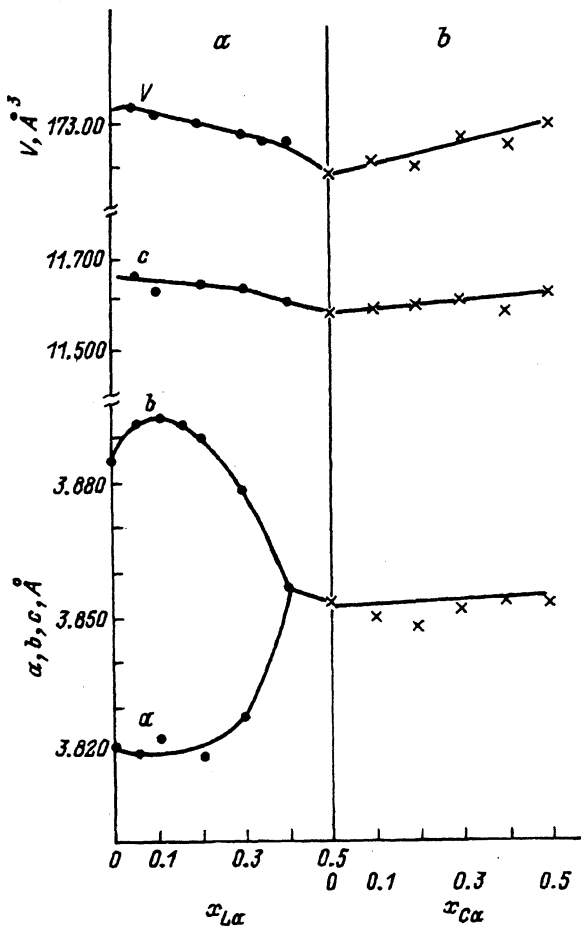


Рис. 1. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки твердых растворов $YBa_{2-x}La_xCu_3O_y$ (а) и $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$ (б) от состава.

раствора становится тетрагональной. Как показано на рис. 2,а (линия 1), с увеличением содержания La в системе I растет кислородный индекс, зависимость имеет линейный характер.

Параметры $a = b$ элементарной ячейки системы II остаются практически неизменными во всем исследованном интервале концентраций Ca, параметр c возрастает с увеличением x (рис. 1), кислородный индекс при этом линейно уменьшается (рис. 2,б, кривая 1).

Зависимости температуры перехода T_c от содержания La в системе I и Ca в системе II приведены на рис. 2,а и б (кривые 2 и 2') соответственно.

Знак изменения параметра c в системах, а также уменьшение T_c с ростом концентрации лантана и восстановление T_c при введении Ca в совокупности с соответствующим изменением кислородного индекса свидетельствуют о замещении бария лантаном и иттрия кальцием. Действительно, 1) при изовалентном замещении ($Y^{3+} \rightarrow La^{3+}$, $Ba^{2+} \rightarrow Ga^{2+}$) нет причин для изменения содержания кислорода и 2) за-

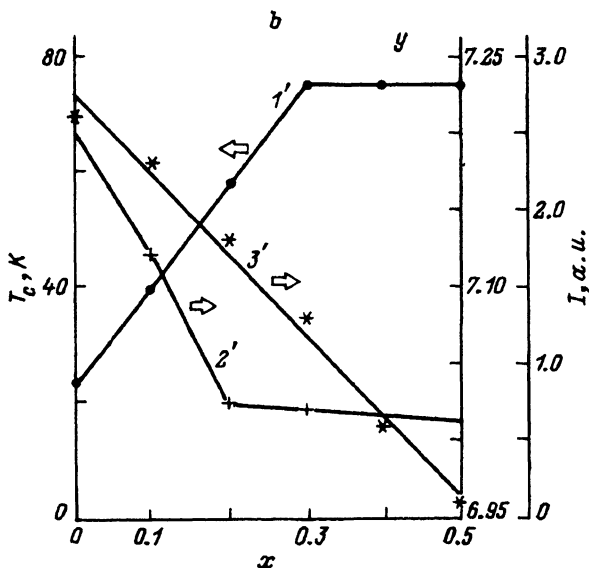
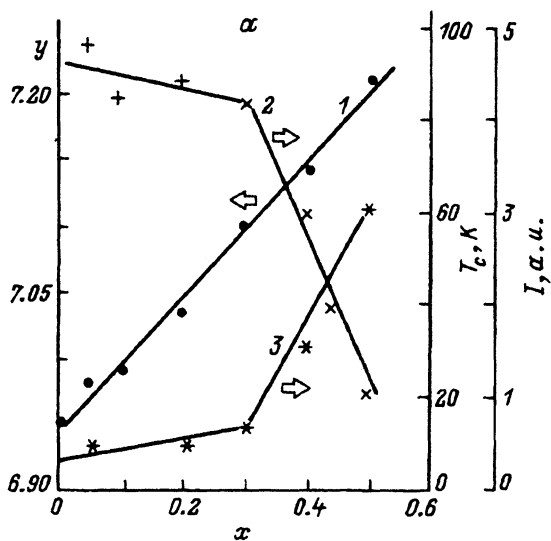


Рис. 2. Концентрационная зависимость кислородного индекса, (1,1'), температуры сверхпроводящего перехода (2,2') и интегральной интенсивности спектра ЭПР (3,3') для систем I (a) и II (b).

мена $Y^3 \rightarrow La^{3+}$ не должна приводить к катастрофическому падению T_c .

Как видно из рис. 2, a (кривая 2), при увеличении концентрации La в системе I происходит медленное понижение T_c в области $x < 0.3$, а затем резкое падение T_c до ~ 20 K при увеличении x до 0.5. Для системы I точка перелома на зависимости $T_c(x)$ соответствует переходу структуры твердого раствора из орторомбической в тетрагональную. Однако в системе II структурный переход при замещении иттрия кальцием отсутствует (рис. 1), тем не менее перелом при $x \approx 0.3$ также на-

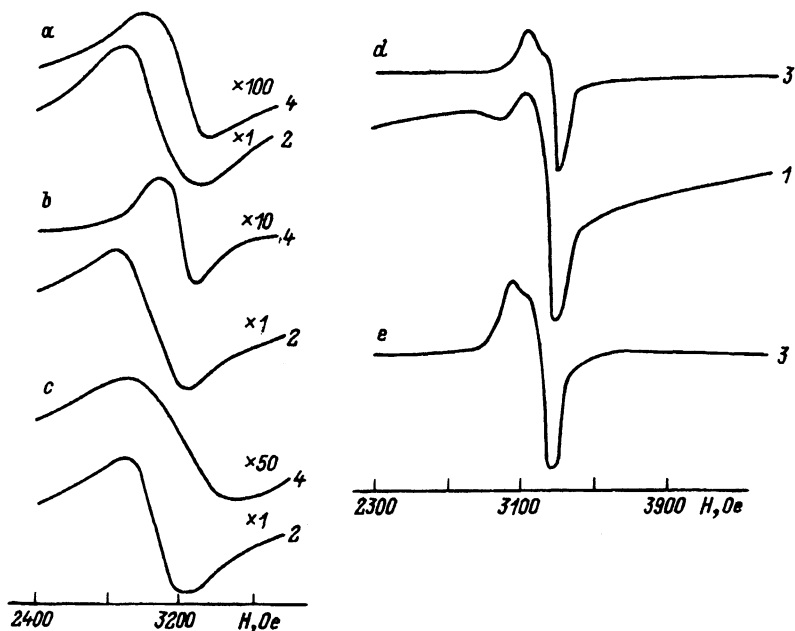


Рис. 3. Вид спектров ЭПР $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ (а), $\text{YBa}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{Cu}_3\text{O}_{7.1}$ (б), $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7.1}$ (с), BaCuO_2 (д) и Y_2BaCuO_5 (е).

блюдается на зависимости $T_c(x)$, правда; в этом случае при изменении x в интервале $0.3-0.5 T_c$ остается постоянной $\sim 78 \text{ K}$ (рис. 2, б, кривая 2'). Таким образом, изменение температуры перехода к сверхпроводимости при частичном замещении бария лантаном нельзя однозначно приписать переходу структуры твердого раствора из орторомбической в тетрагональную. Очевидно, существуют другие причины, предмет выяснения которых должно быть самостоятельное исследование.

Следует отметить, что существует определенная корреляция между резким падением (повышением) T_c в системах I (II) и столь же резким увеличением (уменьшением) парамагнетизма твердых растворов (рис. 2, а, б, кривые 3 и 3') с изменением их составов, определяемого интенсивностью линии ЭПР.

На рис. 3 приведены спектры ЭПР отдельных образцов (систем I и II, а также соединений Y_2BaCuO_5 и BaCuO_2) при различных температурах, а на рис. 4 приведена температурная зависимость их интегральной интенсивности. Как видно из этих рисунков, форма линии и температурная зависимость ее интенсивности свидетельствуют о том, что в сверхпроводящих системах I и II спектр ЭПР обусловлен не ионами Cu^{2+} в фазах Y_2BaCuO_5 и BaCuO_2 . Мы не исследовали соединение $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, но, согласно [3], в нем при низких температурах, как и в зеленой фазе, наблюдается антиферромагнитный переход. Наши результаты по ЭПР в BaCuO_2 несколько отличаются от результатов, изложенных в работе [3]; в частности, при $T \approx 3.6 \text{ K}$ авторы [3] наблюдали только широкую линию с $g = 2.17$ и $\Delta H_{pp} = 1100 \text{ Gs}$, в то время как в наших образцах этого соединения при $T = 3 \text{ K}$ основной линией оставалась

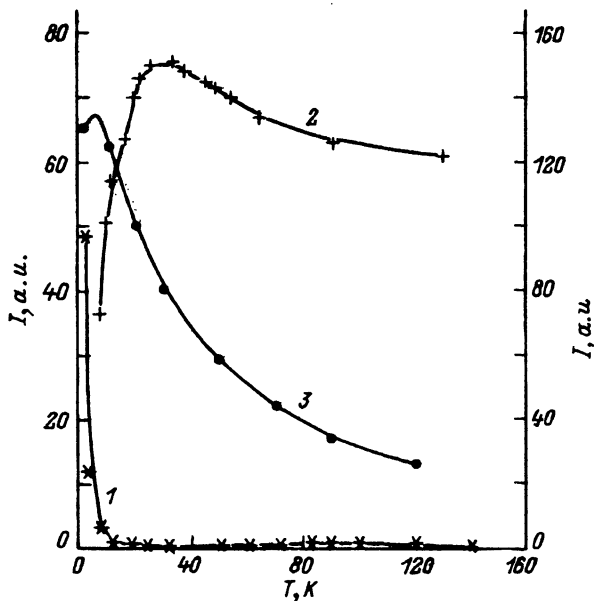


Рис. 4. Температурные зависимости интегральной интенсивности линий ЭПР Cu^{2+} в $\text{Y}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7.01}$ (1), Y_2BaCuO_5 (2) и BaCuO_2 (3).

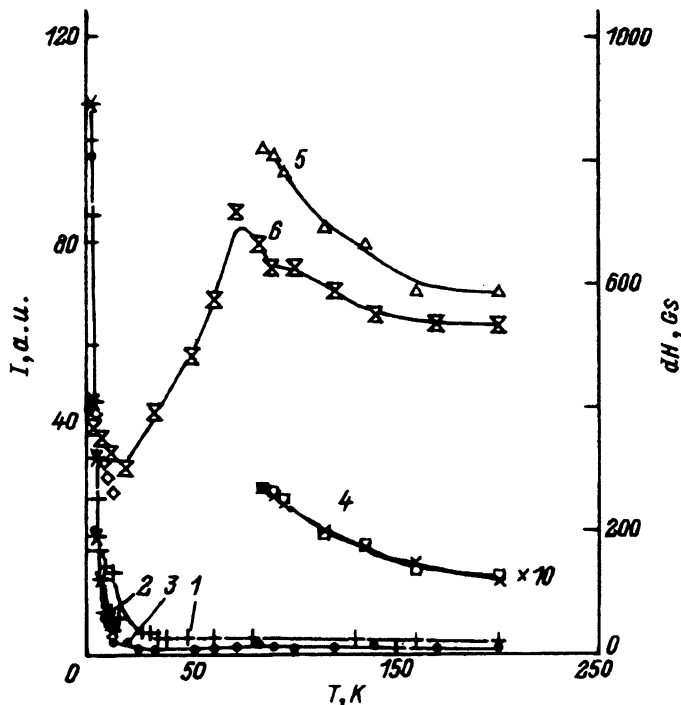


Рис. 5. Температурная зависимость интегральной интенсивности J (1-4), ширины ΔH_{pp} линии ЭПР (5,6) в системе $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$. $x = 0.2$ (1), 0.3 (2,5), 0.4 (3,6). 4 — кривая 2 в увеличенном масштабе в области высоких температур, сплошная кривая — зависимость $J \sim T^n$ при $n = -1$.

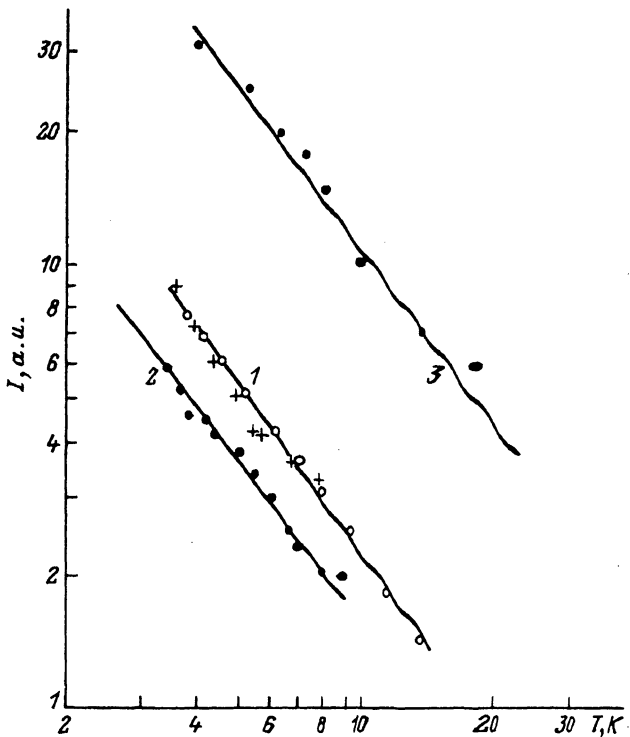


Рис. 6. Температурные зависимости интенсивности линий ЭПР в системах $\text{YBa}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ при $x = 0$ (1) и 0.4 (2) и $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$ при $x = 0.2$ (3) в области низких температур.

«узкая» линия в области $g \sim 2$ (рис. 3, d). Это, по-видимому, связано с конкретными технологическими условиями, при которых проводился синтез соединения. Сильное влияние парамагнитных ионов на температуру фазового перехода позволяет предположить, что спектр ЭПР в сверхпроводящих твердых растворах по крайней мере при низких температурах обусловлен ионами Cu^{2+} из плоскости CuO_2 Y-системы. Это предположение подтверждается также возникновением магнитного порядка в системах I и II, которое будет обсуждаться ниже.

В качестве примера на рис. 5 приведены температурные зависимости интегральной интенсивности и ширины линии ЭПР для ряда образцов системы II. Обращают на себя внимание сужение линии при понижении температуры в области сверхпроводящего состояния и резкое возрастание интенсивности при понижении температуры в области $T < 10$ К, сопровождающееся смещением линии ЭПР в область слабых полей. Более подробно температурные зависимости интенсивности для ряда образцов систем I и II представлены на рис. 6. Как видно из этого рисунка, во всех образцах в интервале температур 4–10 К интегральная интенсивность зависит от температуры по закону

$$J \sim (T - T_c^*)^{-n}, \quad (1)$$

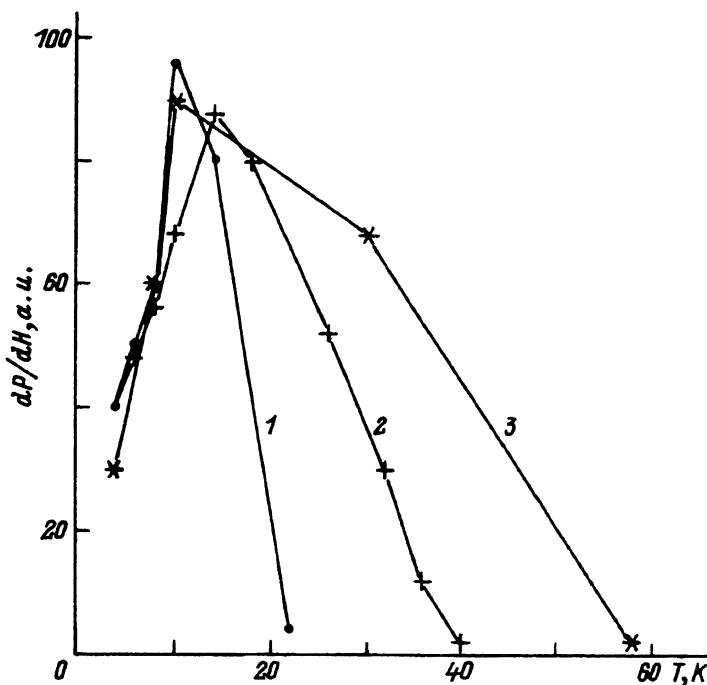


Рис. 7. Температурная зависимость микроволнового поглощения в системе $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$.

$x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3).

где $T_c^* \sim 3$ K, $n = 1.3$. Уменьшение температуры ниже 4 K приводит к увеличению значения показателя n . Характерно, что в этой же области температур резко падает мощность микроволнового поглощения (рис. 7).

3. Обсуждение

Прежде всего необходимо обсудить причины появления ЭПР-активных центров Cu^{2+} в системах I и II. С одной стороны, интенсивность ЭПР линий коррелирует с содержанием кислорода в образцах: чем выше кислородный индекс, тем интенсивнее линия ЭПР (рис. 2). Поэтому можно было бы предположить, что при $y > 7$ кислород дополнительно занимает свободные позиции в плоскости CuO_x элементарной ячейки. Это приводит к изменению расстояний между апикальным кислородом и атомом меди в плоскости CuO_2 , в результате чего энергетические уровни d -состояний этих атомов выталкиваются из d -зоны, при этом d -уровни части ионов $Cu(2)^{2+}$ становятся локализованными. В пользу такого предположения свидетельствует уменьшение параметра s с увеличением кислородного индекса (рис. 1).

Однако и кислородный индекс, и параметр s элементарной ячейки твердых растворов меняются монотонно, а интенсивность линии ЭПР претерпевает излом при значении кислородного индекса 7.10–7.13 (рис. 2). При этом если в системе I такой перелом можно было бы связать со структурным переходом, который наблюдается при этих

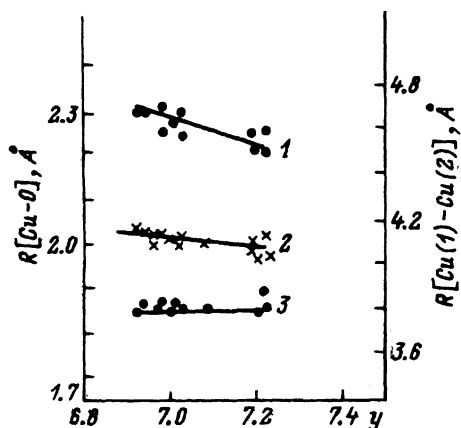


Рис. 8. Зависимость расстояний Cu-O в решетке 1-2-3 от кислородного индекса при различных замещениях в Y- и Ba-подрешетках, по данным нейтрографии [6-11]. Cu(2)-O (1), Cu(1)-Cu(2) (2), Cu(1)-O (3).

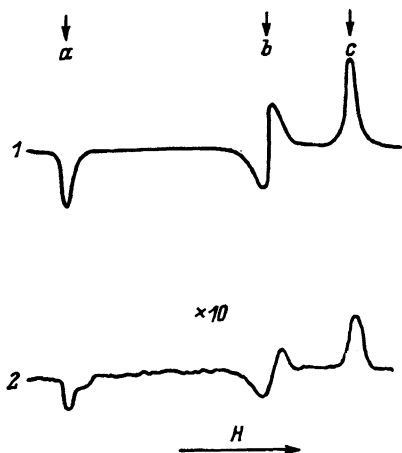


Рис. 9. Спектр ЭПР образца $\text{YBa}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7.14}$ в диапазоне $\lambda \approx 2 \text{ mm}$. H(Oe): a — 45 516, b — 48 235, c — 49 495.

же значениях y , то в системе II структурного перехода нет, а излом на зависимости $J(x)$ существует при значении кислородного индекса, близком к его значению в системе I.

Кроме того, как видно из рис. 5, параметры линий ЭПР при высоких температурах отличаются для двух систем твердых растворов. Можно предположить, что в системе II двухвалентный кальций, частично замещающий трехвалентный иттрий, находясь между слоями, изменяет кристаллическое поле в узлах Cu(2), что и приводит к изменению параметров линии ЭПР. Действительно, в системе I лантан, замещающий барий, находится достаточно далеко от позиций Cu(2) и не оказывает заметного влияния на спектр ЭПР ионов $\text{Cu}^{2+}(2)$. Тем не менее вопрос о природе излома на зависимости $J(x)$ при $y \approx 7.1$ остается открытым. Эта проблема, равно как и конкретный ход зависимости $\Delta H(T)$ (рис. 5), является предметом дальнейшего изучения и анализа. Здесь же отметим, что по предварительным измерениям в образцах системы $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7+\delta}$ также с высоким индексом кислорода ЭПР Cu^{2+} не наблюдался вообще, а в системе $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ наблюдается ЭПР-спектр, который исчезает при $T \sim 38 \text{ K}$, что, очевидно, связано с антиферромагнитным упорядочением, возможно, в Eu-содержащей примесной фазе. При этом в области низких температур ЭПР-сигнал отсутствует. В первом случае, т.е. при частичном замещении меди кобальтом, одновременно с ростом кислородного индекса увеличивается расстояние между апикальным кислородом и Cu(2) [5], в то время как при замещениях в подрешетке бария (случай, исследованный в данной работе) при увеличении кислородного индекса расстояние Cu(2)-O_{ap} уменьшается [6,7].

Однако, как показано на рис. 8, это уменьшение имеет монотонный характер и может объяснить линейный рост $J(x)$ при $x \leq 0.3$ в систе-

ме I и $x \geq 0.3$ в системе II. Поскольку на рис. 2 приведены концентрационные зависимости при $T = 200$ К, то одной из возможных причин излома на этих зависимостях может служить появление при более высоких значениях x в системе I и малых значениях x в системе II предвыделений зеленой фазы. Для ряда образцов системы I при $x = 0.4, 0.5$ это предположение было подтверждено при предварительных исследованиях ЭПР в 2-м диапазоне длин волн при $T > T_c$ (рис. 9). Как видно из рис. 9, основной вклад в ЭПР-спектр образца состава $\text{YBa}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7.14}$ дает зеленая фаза. Присутствие другого спектра Cu^{2+} , который мы относим к центрам $\text{Cu}(2)^{2+}$, проявляется только в низкополевой компоненте с $g_3 < g'_3$ (зеленая фаза), что согласуется с результатами работы [12]. Авторы [12] рассчитали значения компонент g -тензора для комплекса CuO_5^{8-} из зеленой фазы и фазы 123 и показали, что они близки и наибольшее отличие в константах g -тензоров наблюдается именно для низкополевой компоненты g_3 , при этом $g_3(123) < g'_3$ (зеленая фаза).

Резкое возрастание интенсивности линии ЭПР во всех образцах систем I и II в области температур $T < 10$ К (рис. 6) обусловлено, с нашей точки зрения, магнитным упорядочением парамагнитных центров $\text{Cu}^{2+}(2)$. Действительно, вблизи ферромагнитного перехода статическая магнитная восприимчивость меняется с температурой по закону [13]

$$\chi \sim (T - T_c^M)^{-1.3}, \quad (2)$$

где T_c^M — температура магнитного фазового перехода.

Интенсивность линии ЭПР пропорциональна мнимой части комплексной восприимчивости

$$J \sim \chi'' = \chi\omega\tau / (1 + \omega^2\tau^2), \quad (3)$$

где τ — время релаксации, ω — частота измерений, χ — статическая восприимчивость. Поскольку для локального состояния Cu^{2+} с замороженным орбитальным моментом при низких температурах $\tau^{-1} \ll \omega$, то температурная зависимость χ'' в основном определяется температурной зависимостью статической магнитной восприимчивости. Как видно из рис. 6 и формулы (1), в интервале температур 4–10 К $J(T)$ описывается степенной зависимостью вида (2) и, таким образом, определяется флуктуационными процессами, имеющими место вблизи магнитного фазового перехода. Оценка T_c^M для исследованных образцов твердых растворов дает значение 2–3 К.

В пользу процессов магнитного упорядочения центров Cu^{2+} в плоскости CuO_2 в системах I и II свидетельствует также температурная зависимость микроволнового поглощения (рис. 7). Из рис. 7 видно, что при температурах ниже 10 К происходит резкое уменьшение мощности микроволнового поглощения, что, очевидно, связано с ухудшением сверхпроводящих свойств систем вследствие резкого возрастания парамагнетизма вблизи магнитного фазового перехода.

Данная работа поддержана Научным советом по проблеме «Высокотемпературная сверхпроводимость» в рамках проекта № 91139 «Резонанс».

Список литературы

- [1] Seregin N.P., Nasredinov F.S., Masterov V.S., Daribaeva G.T. // *Supercond. Sci. Technol.* 1991. V. 4. N 2. P. 283-287.
- [2] Baranov P.G., Badalyan A.G. // *Sol. St. Commun.* 1993. V. 85. N 5. P. 990-996.
- [3] Jiang-Tsu Yu, Jong-Gem Hwang, Chrong-Chu Tsai // *Sol. St. Commun.* 1989. V. 70. N 2. P. 167-171.
- [4] Genossar J. et al. // *J. Phys.: Cond. Matter.* 1989. V. 1. N 6. P. 9471-9474.
- [5] Miceli P.F., Tarascon I.M., Greene L.H. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. N 37. P. 5932-5935.
- [6] Mazumber S., Rajagopalt H., Sequeira A. et al. // *J. Phys. C. Sol. St. Phys.* 1988. V. 21. N 11. P. 5967-5976.
- [7] Grasmeder I.A., Weller M.T., Lanchester P.C., Meats C.E. // *Sol. St. Ionics.* 1989. V. 32-33. P. 1115-1124.
- [8] Andersson M., Rapp O., Tellgren R. // *Sol. St. Commun.* 1992. V. 81. N. 2. P.425-429.
- [9] Sunshine S.A., Schneemeyer L.F., Waszczak I.V. et al. // *J. Cryst. Growth.* 1987. V. 85. N 3. P. 632-638.
- [10] Izumi, Eiji Takayama-Miromachi, Michiko Kobayashi et al. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1988. V. 27. N 5. P. L824-L826.
- [11] Mochiku T., Asano H., Akinaga H. et al. // *Physica C.* 1990. N 2. P. 560-566.
- [12] Черанев А.И., Розов С.П., Миронов В.С., Барсова Л.И. // *СФХТ.* 1990. Т. 3. № 6. С. 1009-1014.
- [13] Бонсовский С.В. *Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.*

Санкт-Петербургский

государственный технический университет

Поступило в Редакцию
28 декабря 1993 г.