

©1995

**ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ  
В КУПРАТНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ:  
ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

*П.Г.Баранов, А.Г.Бадалян, И.В.Ильин*

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Поступила в Редакцию 17 марта 1995 г.)

Методами магнитного резонанса и микроволновой спектроскопии исследованы процессы фазового разделения в керамиках и кристаллах купратных сверхпроводников соединений типа 1-2-3. Изучались сигналы магнитного резонанса, наблюдаемые в этих соединениях после закалки. Интенсивность сигналов магнитного резонанса антикоррелирует с количеством сверхпроводящей фазы в образце. После закалки на воздухе образцов купратных сверхпроводников типа 123 от температуры выше 1000 K появляется интенсивный сигнал магнитного резонанса и практически полностью исчезает сверхпроводящая фаза. В процессе кратковременного отжига этих образцов на воздухе при температуре выше 300 K сигнал магнитного резонанса исчезает и происходит восстановление сверхпроводящей фазы. Предполагается, что сигнал магнитного резонанса связан с магнитными кластерами, образующимися в областях локализации дырок. Кластеры имеют квазиодномерную структуру с магнитным упорядочением в плоскости  $\text{CuO}_2$ . В процессе отжига кластеры дифундируют и начинают соединяться в агрегаты при температурах выше комнатной с последующим образованием фрактальных сетей протекания, приводящих к сверхпроводимости.

Одной из наиболее важных особенностей купратных сверхпроводников является то, что исходное соединение является антиферромагнитным диэлектриком, который при увеличении содержания кислорода становится сверхпроводником. Добавление кислорода в антиферромагнитно-упорядоченные первовскитоподобные соединения  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  приводит к введению дырок в плоскости  $\text{CuO}_2$ . Динамика носителей заряда определяется сильными корреляционными эффектами, которые вызывают перераспределение спиновой и зарядовой плотностей вблизи избыточной дырки. Вследствие этого антиферромагнитный порядок в  $\text{CuO}_2$ -плоскостях быстро исчезает с увеличением концентрации дырок и затем при температуре ниже критической устанавливается сверхпроводящее состояние.

Самая высокая критическая температура  $T_c$  наблюдалась до сих пор в высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП), допированных дырками (а не электронами). Было установлено (см. [1] и ссылки там), что дырки в основном локализуются на  $p$ -орбиталах кислорода, образуя ионы типа  $\text{O}^-$ , а не  $\text{Cu}^{3+}$  ( $3d^8$ ). Итак, носители проводимости находятся главным образом на халькогенидах, а не на ионах металла, что редко случается в конденсированных средах. Причиной является очень высокая энергия кулоновского отталкивания для иона переходного металла, достигающая 5–10 eV (Hubbard energy  $U$ ).

Главная проблема заключается в понимании процессов, происходящих на микроскопическом уровне при введении дырок в двумерный ( $2D$ ) антиферромагнитный материал. Предполагается, что при добавлении одной дырки образуется  $^1A_1$  синглет (Zhang-Rice singlet) со спином  $Cu^{2+} S = 1/2$ , антишаралльным спину дырки с  $S = 1/2$ , вследствие большой обменной энергии. При этом имеются две основные точки зрения на процессы, происходящие в материале при большой концентрации дырок. Первая заключается в том, что существует высококоррелированная многочастичная фаза, приводящая к сверхпроводящему состоянию. Согласно второй точке зрения, происходит фазовое разделение на металлические области и антиферромагнитные домены. В этом случае альтернативой образованию синглетных состояний при додировании плоскостей  $CuO_2$  дырками является появление особого вида магнитных поляронов — малых ферромагнитно-упорядоченных кластеров (ферронов — ferrons) [<sup>2,3</sup>]. Такие кластеры имеют низкую подвижность, тогда как дырки внутри кластеров могут двигаться свободно. В результате при увеличении концентрации дырок и благодаря диффузии кластеров последние начинают перекрываться, и строится фрактальная сеть протекания (fractal percolation network). Это приводит к разрушению антиферромагнитного порядка и к появлению металлически-подобной проводимости или (ниже  $T_c$ ) к сверхпроводимости внутри сети протекания. При этом процессе устанавливается сильно-неоднородное электронное состояние (по крайней мере, при режиме низкого додирования) с характеристической микроскопической длиной. Различают электронное фазовое разделение, т.е. индуцированное электронными процессами, связанными с движением дырок, и химическое фазовое разделение, обусловленное диффузией кислорода. Очевидно, что оба процесса фазового разделения могут происходить одновременно.

Имеются свидетельства того, что сверхпроводимость стимулируется этим типом электронных неоднородных состояний, позволяющим осуществлять спаривающее взаимодействие через фононы (продольные оптические фононы) и спиновые возбуждения в непроводящей субфазе. Представленная модель фазового разделения дает возможность объяснить фазовые диаграммы ВТСП в количественном согласии с экспериментом, что поддерживает идею образования спиновых кластеров в этих материалах.

Отрицательные результаты в наблюдении электронного парамагнитного резонанса ионов  $Cu^{2+}$  в купратных ВТСП и их изолирующих исходных материалах являются предметом многочисленных дискуссий [<sup>4</sup>], так как имеющиеся теории в большинстве своем подразумевают, что ионы меди в этих соединениях двухвалентны. Существуют две основные точки зрения на эту проблему. Согласно одной из них, ионы меди в плоскостях  $CuO_2$  образуют пары с суммарным спином  $S = 0$ ; согласно другой, довольно высокая проводимость этих материалов приводит к укорачиванию времени спин-спиновой релаксации и как следствие к значительному уширению линии (по оценкам, до полутора килогаусс). Наша основная идея несколько лет назад заключалась в поисках магнитного резонанса (MR) в купратных сверхпроводниках в переходной области концентраций кислорода, т.е. в соединениях  $RBa_2Cu_3O_x$  (123, или R-Ba-Cu-O) в области изменения  $x$  в

диапазоне 6.4–6.7. В этом случае дырки, введенные в слои  $\text{CuO}_2$  путем додирования кислородом, локально разрушают антиферромагнитный порядок между спинами ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , и реализуется режим спинового стекла. В этом режиме, с одной стороны (большие величины  $x$ ), локальный магнитный порядок ограничен малыми размерами; с другой стороны, при низком додировании кислородом (малые величины  $x$ ) антиферромагнитная корреляция только локально разрушена и появляется возможность создавать и исследовать отдельные квазичастицы, индуцированные додированием.

Нам удалось наблюдать очень интенсивные сигналы МР сначала в керамиках [5], а затем в кристаллах  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Nd}$ ) [6–10]. Сигналы МР появлялись при закалке на воздухе от температур 800–1050 К соединений типа 123 с  $x = 6.9–7.0$ , т.е. являющихся до закалки ВТСП с  $T_c$  порядка 90 К. Оценка интенсивности сигналов МР дала концентрацию центров больше  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , и, таким образом, сигнал мог быть связан только с ионами матрицы, т.е. с ионами меди и кислорода. Сигналы МР отличались значительной анизотропией  $g$ -факторов, а также были обнаружены необычно сильные температурные зависимости  $g$ -факторов, причем эти зависимости существенно различались при регистрации МР в  $X$ -диапазоне (9.3 GHz) и  $Q$ -диапазоне (35 GHz).

Мы полагаем, что эти сигналы МР принадлежат магнитно-упорядоченным кластерам, свойства которых частично соответствуют ферронам, предсказанным теоретически в [2,3]. Следует добавить, что эти магнитные кластеры, как показано в [8–10], являются центрами пиннинга для вихревого магнитного потока.

Целью настоящей публикации является исследование процессов фазового разделения в соединениях типа 123 методами МР. При этом использовались некоторые результаты наших предыдущих исследований МР в свете новых идей и экспериментов, появившихся в этой области в последнее время. Были проведены эксперименты с различными термическими обработками образцов (закалкой и отжигом на воздухе и в вакууме). Как результат таких обработок наблюдались существенные изменения сигналов микроволнового поглощения, характерных для сверхпроводящего состояния (флуктуации микроволнового поглощения и низкополевой сигнал), и сигналов МР.

## 1. Методика эксперимента

Были использованы керамики и монокристаллы купратных сверхпроводников  $\text{R}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Sm}$ ), приготовленные в различных лабораториях. Исходные образцы, как правило, являлись чистыми однофазными сверхпроводниками с  $T_c$  порядка 90 К, в них наблюдались только характерные для сверхпроводящей фазы микроволновое поглощение в области низких магнитных полей (низкополевой сигнал) и сильные флуктуации микроволнового поглощения. В процессе закалки образцы нагревались до разных температур (вплоть до 1050 К) на воздухе и затем быстро охлаждались путем помещения в воду или жидкий азот. В процессе отжига образцы нагревались и выдерживались при разных температурах на воздухе или в вакууме, а затем медленно охлаждались (в течение 1–5 min).

В настоящей работе исследованы два типа керамики Y-Ba-Cu-O: более плотная (образец № 1) и менее плотная (образец № 2). Кристаллы Y-Ba-Cu-O, Gd-Ba-Cu-O и Nd-Ba-Cu-O были выращены методом прямого радиочастотного плавления в холодном контейнере [5-7] и представляли собой «сэндвич», состоящий из тонких пластин толщиной порядка 1 мкм. Общая толщина образца составляла примерно 50-100 мкм. Ось с была направлена перпендикулярно плоскости пластины.

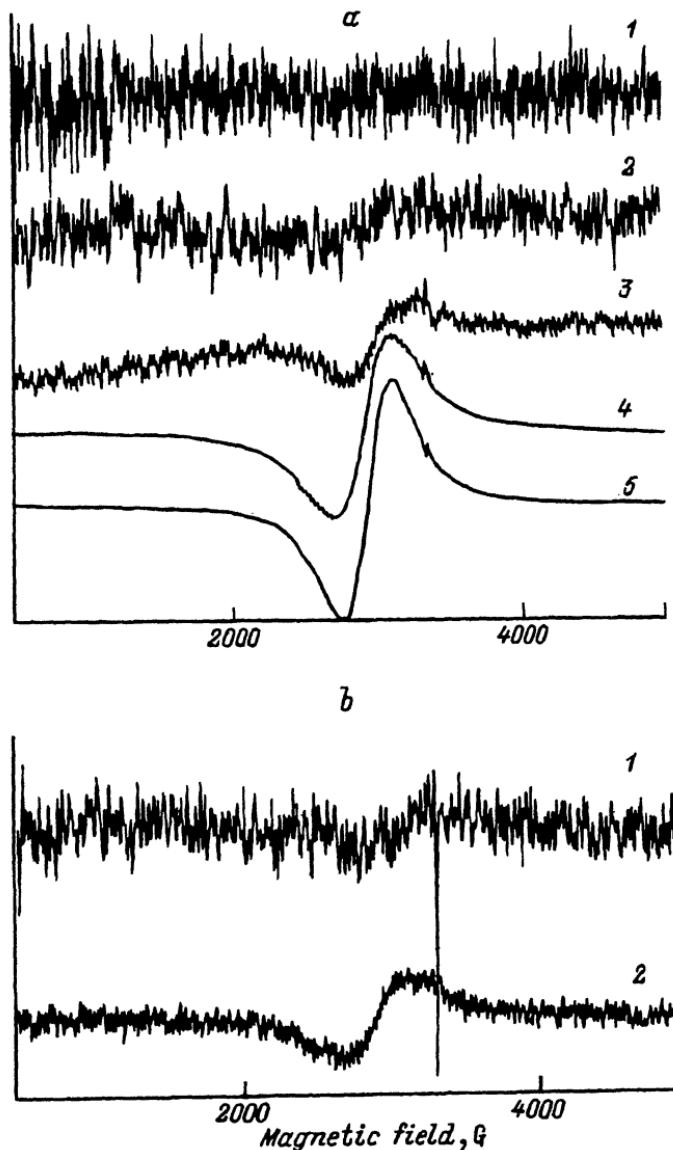


Рис. 1. Спектры микроволнового поглощения, зарегистрированные в керамике Y-Ba-Cu-O (№ 2) при температуре 5 К в X-диапазоне.

*a* — исходная керамика с  $T_c = 95$  К (1); после закалки на воздухе при температурах 950 (2), 1030 (3), 1070 (4), 1100 К (5). *b* — после отжига в вакууме в течение 30 мин при 770 К (1) и еще дополнительно 30 мин при той же температуре (2); исходный спектр до отжига соответствовал спектру (1) на рис. 1, *a*. Узкая линия принадлежит ДФПГ.

Использовался стандартный спектрометр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) фирмы JEOL, работающий в  $X$ - и  $Q$ -диапазонах на частотах 9.3 и 35 GHz соответственно. Температура образца при ЭПР-исследованиях могла плавно изменяться в диапазоне 4–300 K путем прокачки паров He. Для измерений МР в  $Q$ -диапазоне при температуре 1.6 K использовался лабораторный прибор с модуляцией микроволновой мощности в резонаторе.

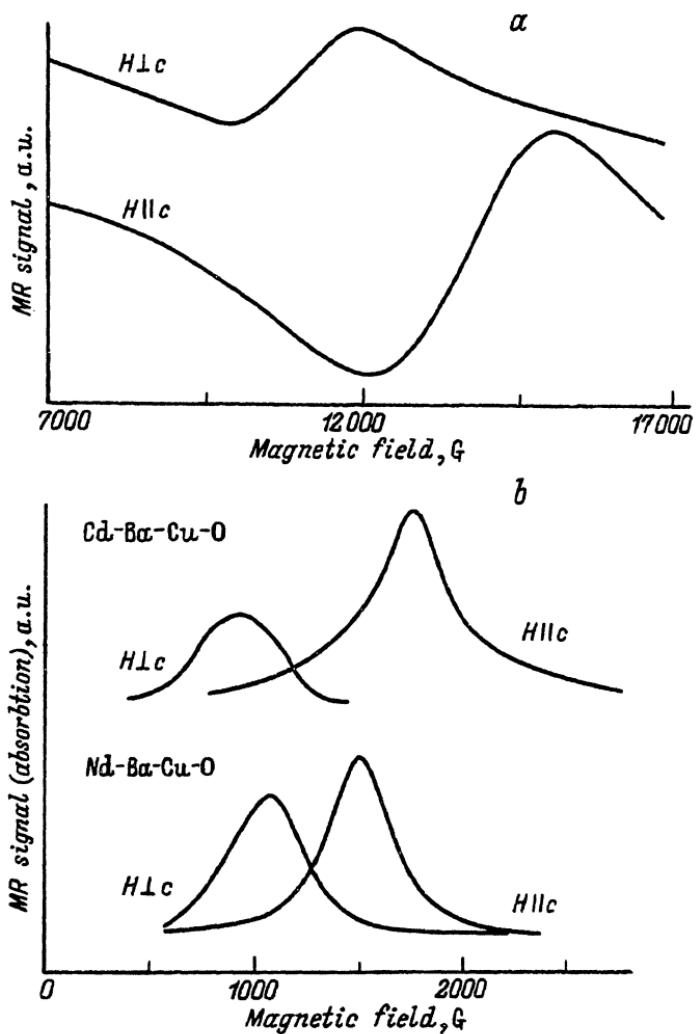
## 2. Результаты эксперимента

Известно, что закалка купратных сверхпроводников R–Ba–Cu–O от температур выше 750 K [11] приводит к дефициту кислорода (уменьшению параметра  $x$ ) и в свою очередь к уменьшению  $T_c$ . На графике зависимости критической температуры  $T_c$  от содержания кислорода  $x$  имеются два плато вблизи 90 ( $x \sim 6.9$ ) и 50 K ( $x \sim 6.5$ ). При закалке керамик и кристаллов соединений типа 123 на воздухе от температуры выше 1000 K сверхпроводящая фаза в этих образцах практически исчезает и появляются интенсивные сигналы МР.

На рис. 1, а представлены спектры микроволнового поглощения, зарегистрированные при температуре 5 K в керамике Y–Ba–Cu–O (№ 2) после закалки на воздухе от различных температур. Спектр (1) наблюдался в исходной керамике с  $T_c = 95$  K до закалки. Видны флуктуации микроволнового поглощения, типичные для сверхпроводящего состояния. В этом образце также наблюдался сильный низкополевой сигнал (на рисунке он не показан). Спектры (2)–(5) зарегистрированы в той же керамике после закалок на воздухе от температур 950, 1030, 1070 и 1100 K соответственно. Видно резкое снижение амплитуды флуктуаций микроволнового поглощения из-за уменьшения доли сверхпроводящей фазы в керамике и появление сигнала МР с  $g$ -фактором 2.20 и шириной линии порядка 400 Gs.

Такой же сигнал можно получить также при отжиге исходной керамики в вакууме. На рис. 1, б показаны сигналы микроволнового поглощения, зарегистрированные в керамике Y–Ba–Cu–O (№ 2) при температуре 5 K в  $X$ -диапазоне после отжига в вакууме в течение 30 min при 770 K (1) и еще дополнительно 30 min при той же температуре 770 K (2); исходный спектр до отжига соответствовал (1) на рис. 1, а. Узкая линия принадлежит ДФПГ.

Подобные сигналы МР наблюдались также в кристаллах соединений типа 123, выращенных методом прямого радиочастотного плавления в холодном контейнере, представлявших собой «сэндвич», состоящий из пластин толщиной порядка 1 μm. На рис. 2, а показаны спектры МР, зарегистрированные на частоте 35 GHz в кристаллах Gd–Ba–Cu–O, подвергнутых закалке от температуры 1020 K. Спектры приводятся для двух ориентаций кристалла в магнитном поле  $H \parallel c$  и  $H \perp c$ . Температура регистрации составляла 8 K. Использовалась обычная методика записи спектров ЭПР с модуляцией магнитного поля (амплитуда модуляции 5 Gs) на частоте 100 kHz, поэтому сигнал имеет форму производной. Этот же сигнал был зарегистрирован без модуляции магнитного поля, но с модуляцией микроволновой мощности на частоте 200 Hz. Такой сигнал в форме линии поглощения, зарегистрированный при температуре 1.6 K, представлен на рис. 2, б для двух кристаллов (Gd–Ba–Cu–O и Nd–Ba–Cu–O), подвергнутых закалке при температуре 1020 K на воздухе.



**Рис. 2. а)** Спектры МР (производная сигнала), зарегистрированные в кристаллах Gd-Ba-Cu-O при двух ориентациях кристалла в магнитном поле ( $\mathbf{H} \parallel c$  и  $\mathbf{H} \perp c$ ); температура регистрации 8 К, частота регистрации 35 GHz; использовалась обычная методика регистрации спектров ЭПР с модуляцией магнитного поля 5 Gs на частоте 100 kHz. **б)** Сигналы МР (поглощение), зарегистрированные в кристаллах Gd-Ba-Cu-O и Nd-Ba-Cu-O при температуре 1.6 K с модуляцией микроволновой мощности на частоте 200 Hz; образцы Gd-Ba-Cu-O и Nd-Ba-Cu-O были закалены от температуры 1020 K на воздухе.

Обращают на себя внимание следующие особенности спектров МР.

1) Сигналы МР появляются при температуре ниже 40 K, и затем их интенсивность растет существенно быстрее, чем следует из закона Кюри.

2) Оценки показывают, что интенсивность сигналов МР соответствует концентрациям спинов более  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

3) Сигналы МР резко анизотропны, и для ориентации магнитного поля параллельной оси с кристаллом резонанс наблюдается в более высоких магнитных полях, т.е. линии соответствуют меньшим *g*-факторам.

4) В кристаллах Nd-Ba-Cu-O анизотропия меньше, чем в Gd-Cu-Ba-O.

5) Как показали исследования, проведенные в  $X$ - и  $Q$ -диапазонах, с понижением микроволновой частоты анизотропия сигналов МР уменьшается и линии существенно сужаются.

На рис. 3 показаны температурные зависимости  $g$ -фактора сигналов МР в кристаллах Gd-Ba-Cu-O (*a*) и Nd-Ba-Cu-O (*b*). МР зарегистрирован в  $X$ -диапазоне (кривые 1) и  $Q$ -диапазоне (кривые 2) в ориентациях  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  (темные значки) и  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$  (светлые значки). Для Nd-Ba-Cu-O в  $Q$ -диапазоне приведены только данные для температуры 1.6 К.

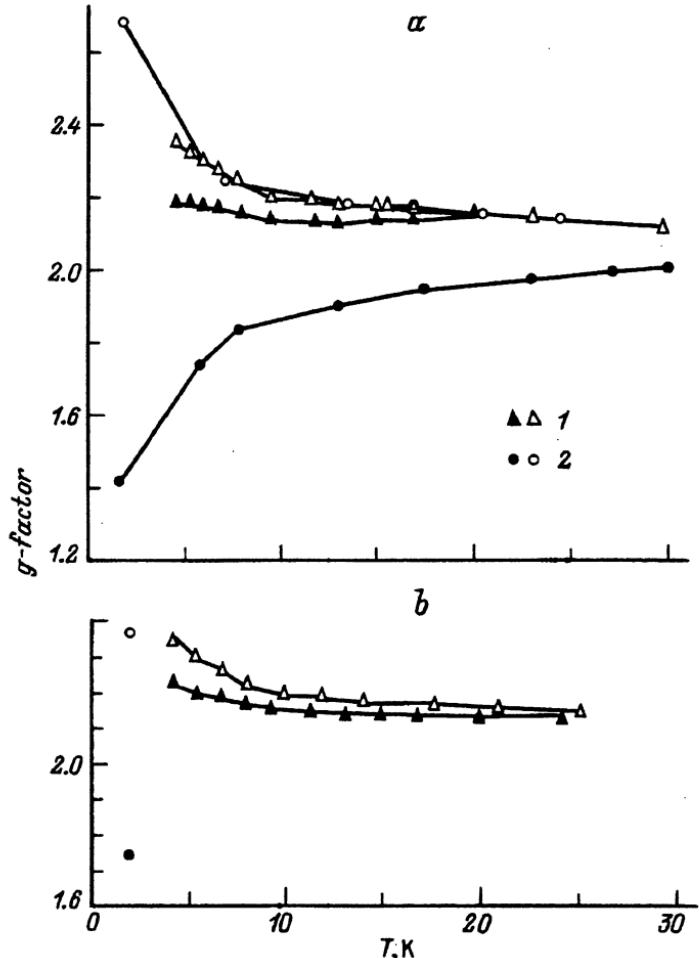


Рис. 3. *a*) Температурные зависимости  $g$ -фактора сигналов МР в кристалле Gd-Ba-Cu-O, зарегистрированные в  $X$ - (1) и  $Q$ - (2) диапазонах в ориентациях  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  (темные значки) и  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$  (светлые значки) при 9.3 (1) и 35 GHz (2).  
*b*) Температурные зависимости  $g$ -фактора сигналов МР в кристалле Nd-Ba-Cu-O, зарегистрированных в  $X$ -диапазоне (треугольники);  $g$ -факторы для сигнала МР в  $Q$ -диапазоне (кружки) при одной температуре 1.6 К; данные приведены для ориентаций  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  (темные значки) и  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$  (светлые значки).

Образцы Gd-Ba-Cu-O и Nd-Ba-Cu-O были закалены от температуры 1020 К на воздухе.

Важным результатом этих исследований является существенное различие температурных зависимостей *g*-факторов в *X*- и *Q*-диапазонах. Поскольку *g*-факторы являются мерой внутренних магнитных полей в месте нахождения электронного спина, это различие прямо свидетельствует о том, что имеет место магнитное упорядочение спинов. Как видно из рис. 3, в *X*-диапазоне *g*-фактор увеличивается с понижением температуры сначала слабо, а затем, ниже 10 К, более резко. При этом для обеих ориентаций магнитного поля относительно оси с понижением температуры *g*-фактор увеличивается.

Совершенно иная картина наблюдается в *Q*-диапазоне. Как видно из рис. 3, в ориентации  $\mathbf{H} \perp$  с *g*-фактором резко увеличивается с понижением температуры, тогда как для ориентации  $\mathbf{H} \parallel$  с видно существенное уменьшение *g*-фактора с понижением температуры. Для выяснения природы наблюдавшихся сигналов МР были проведены специальные эксперименты по отжигу образцов соединений 1-2-3 при различных температурах, подобно тому как это было сделано для керамик La-Cu-O [12,13].

На рис. 4 представлены спектры МР, зарегистрированные в керамике Y-Ba-Cu-O (№ 2) при температуре 5 К в *X*-диапазоне после закалки на воздухе от 1050 К (1), после 5 min отжига на воздухе при 355 (2), 450 (3), 500 (4), 550 (5), 615 К (6). Флуктуации микроволнового погло-

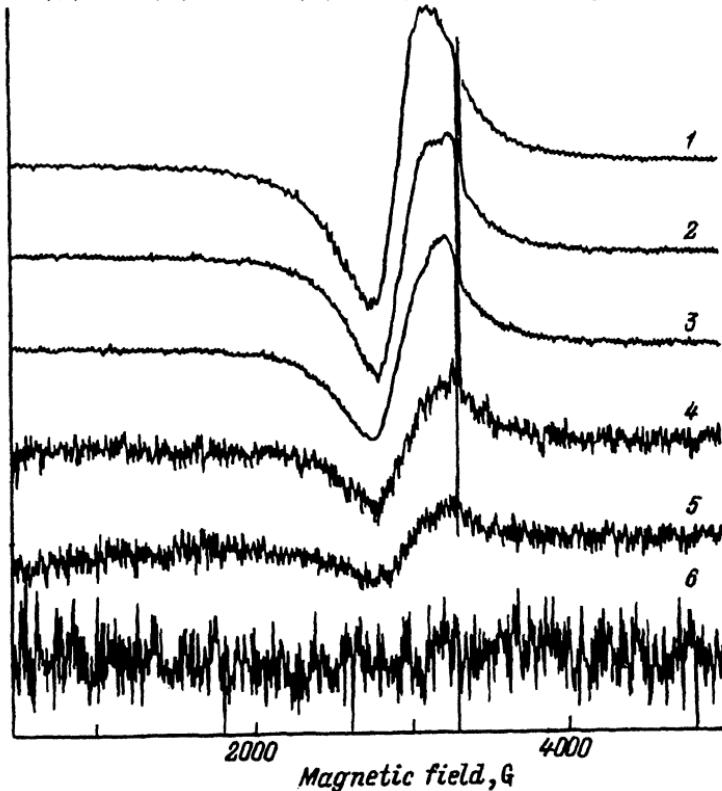


Рис. 4. Спектры МР, зарегистрированные в керамике Y-Ba-Cu-O (№ 2) при температуре 5 К в *X*-диапазоне после закалки на воздухе от 1050 до 77 К (1), после 5 min отжига на воздухе при 355 (2), 450 (3), 500 (4), 550 (5), 615 К (6). Узкая линия принадлежит ДФПГ.

щения, которые появляются после отжига при температуре выше 500 К, являются прямым доказательством того, что в образце восстанавливается сверхпроводящая фаза. Об этом также свидетельствует восстановление низкополевого сигнала. Одновременно происходит уменьшение и исчезновение сигнала МР.

На рис. 5 показаны результаты экспериментов по отжигу различных образцов соединений 1–2–3. Показаны зависимости интенсивности сигнала МР образцов R–Ba–Cu–O, от температуры отжига в течение 5 min: керамики Y–Ba–Cu–O № 1 (1), керамики Y–Ba–Cu–O № 2 (2), кристалла Nd–Ba–Cu–O (3). Для сравнения приведены результаты в керамике La–Cu–O (4) по данным работы [13].

Для керамики Y–Ba–Cu–O № 2 показана зависимость средней амплитуды флуктуаций микроволнового поглощения в сверхпроводящей фазе от температуры отжига (5). За единицу принята максимальная величина флуктуаций. Этой же зависимости следует интенсивность низкополевой линии микроволнового поглощения. При отжиге происходит восстановление сверхпроводящей фазы с  $T_c$  приблизительно 50 K.

Следует отметить, что в результате отжига происходят некоторые изменения сигнала МР: происходит сдвиг  $g$ -фактора, т.е. изменяется внутреннее магнитное поле на спиновых кластерах. Такая зависимость  $g$ -фактора (кривая 2) в образцах керамики Y–Ba–Cu–O (№ 2) от температуры отжига в течение 5 min на воздухе представлена на рис. 6,

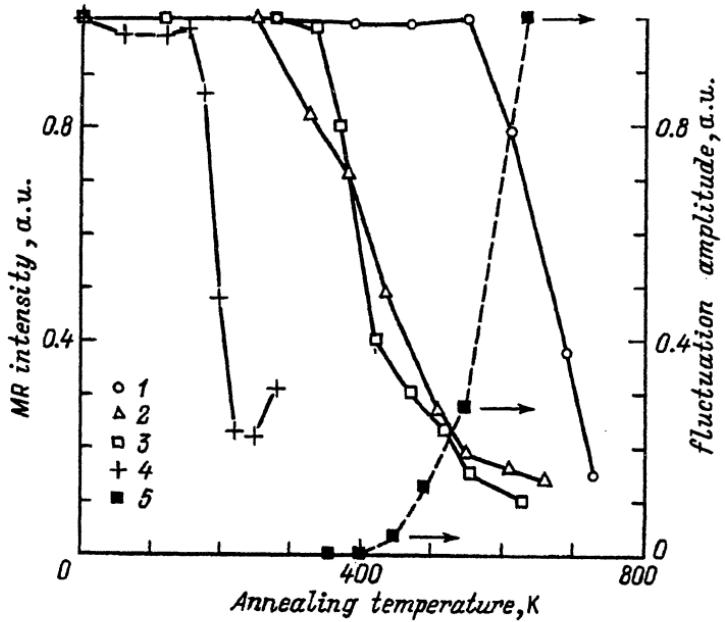


Рис. 5. Зависимости интенсивности сигнала МР образцов R–Ba–Cu–O от температуры отжига в течение 5 min: керамики Y–Ba–Cu–O № 1 (1), керамики Y–Ba–Cu–O № 2 (2), кристалла Nd–Ba–Cu–O (3).

Для сравнения приведены результаты в керамике La–Cu–O (4) по данным работы [13]. Для керамики Y–Ba–Cu–O № 2 показана зависимость величины флуктуаций микроволнового поглощения в сверхпроводящей фазе от температуры отжига (5). За единицу принята максимальная величина флуктуаций. Этой же зависимости следует интенсивность низкополевой линии микроволнового поглощения.

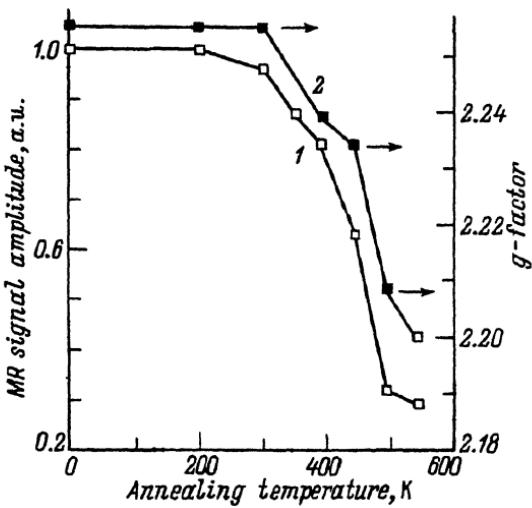


Рис. 6. Зависимости интенсивности сигнала МР (1) и  $g$ -фактора (2) в образцах керамики Y-Ba-Cu-O (№ 2) от температуры отжига.

Длительность отжига при каждой температуре составляла 5 min.

где  $g$ -фактор уменьшается после отжига, т.е. линия МР сдвигается в высокие поля. Это также можно видеть на рис. 4. На рис. 6 для сравнения приведена зависимость интенсивности сигнала МР (кривая 1) от температуры отжига. Видна корреляция между уменьшением интенсивности сигнала МР и сдвигом  $g$ -фактора.

### 3. Обсуждение результатов

Мы полагаем, что сигналы МР, наблюдаемые в настоящей работе, обусловлены изолированными кластерами с магнитным упорядочением, в состав которых входит определенное количество ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , связанных обменными взаимодействиями через ионы кислорода. В принципе результаты наших экспериментов подтверждают модель, предложенную в [2,3].

Температурные зависимости резонансных магнитных полей или  $g$ -факторов для разных ориентаций кристалла в магнитном поле, представленные на рис. 3, по своему виду напоминают аналогичные зависимости, наблюдавшиеся, в квазидномерных ( $1D$ ) антиферромагнетиках и ферромагнетиках [14–16]. Было показано, что для таких квазидномерных систем с упорядочением спинов в малой области положение резонансных магнитных полей должно сильно зависеть от температуры. Резонансное поле уменьшается в направлении легкой оси намагничивания, т.е. из наших экспериментальных данных следует, что легкая ось намагничивания в магнитных кластерах лежит в плоскости  $\text{CuO}_2$ .

Изолированные магнитные кластеры, полученные в результате закалки образцов ВТСП, находятся в метастабильном состоянии и при нагреве начинают диффундировать и перекрываться, создавая фрактальные сети протекания, приводящие к сверхпроводимости. Ранее нами было показано [8–10], что возможна ситуация, когда сверхпроводящая фаза существует с МР, и тогда эти кластеры служат центрами пиннинга вихревого магнитного потока. В результате линии МР резко уширяются и наблюдаются релаксационные эффекты, проявляющиеся в изменении ширин линий при повороте образца с последующим восстановлением со временем первоначальной ширины и формы.

Результаты наших экспериментов подтверждают точку зрения о том, что фазовое разделение играет существенную роль в ВТСП. Однако только электронным фазовым разделением не удается объяснить экспериментальные результаты. С одной стороны, сверхпроводимость начинает восстанавливаться при температурах порядка 400 К, при которых эффективность диффузии кислорода за время 10 min незначительна; с другой стороны, это восстановление не происходит в вакууме, что непосредственно свидетельствует об участии кислорода в этом процессе. Таким образом, мы полагаем, что имеют место электронное и химическое фазовые разделения. Это тем более вероятно в соединениях 123, в которых концентрация кислорода очень легко изменяется и обычно сопровождается изменением количества дырок в плоскостях  $\text{CuO}_2$ . Следует отметить, что уменьшение интенсивности сигнала МР наблюдалось нами при более низких температурах отжига (300 К), чем восстановление сверхпроводящей фазы (рис. 5). В связи с этим весьма вероятно, что магнитные кластеры начинают дифундировать и объединяться в соединениях 123 уже при комнатной температуре (электронное фазовое разделение), однако для построения фрактальных цепей протекания, приводящих к сверхпроводимости, необходимо введение дополнительных дырок (кислорода).

Наши исследования показывают, что в менее плотных керамиках все процессы идут значительно легче. Например, исследования под микроскопом керамик показали, что в менее плотных керамиках имеются большие полости, которые стимулируют все процессы, происходящие при закалке и при отжиге. Более того, в случае плотных керамик обычно необходимо проводить несколько последовательных закалок, которые приводят к «растескиванию» образца и появлению дополнительных микропор (это видно на микрофотограммах). По-видимому, микропоры стимулируют процессы, связанные с диффузией кислорода, т.е. химического фазового разделения. Кристаллические образцы, которые использовались в наших экспериментах, также имели слоистую структуру с толщиной слоев порядка 1  $\mu\text{m}$  и порами между слоями.

Для прояснения картины относительных вкладов в этот процесс электронного и химического фазовых разделений необходимо проведение тщательных количественных измерений относительных интенсивностей сигналов МР и флуктуаций микроволнового поглощения (или интенсивности низкочастотного сигнала) при разных температурах отжига.

Следует отметить, что наряду с термостимулированными процессами образования цепей протекания должен идти процесс их термического разрушения. Эффективность этих процессов и равновесное состояние зависят от температуры, и для количественного их описания необходимо использовать кинетические уравнения. Такие уравнения использовались, например, для описания процессов, протекающих в ионных кристаллах при диффузии центров окраски с последующим объединением их в коллоиды при нагревании (см., например, [17]). Этот процесс напоминает электронное фазовое разделение, однако, если проводить нагревание ионных кристаллов, находящихся непосредственно в поле ионизирующего излучения, при котором вводятся дополнительные центры окраски, появится аналогия и с химическим фазовым разделением. Следовательно, вероятно, в некотором приближении фазовое разделение в купратных сверхпроводниках можно моделировать процессом коллоидообразования в щелочно-галоидных кристаллах.

Сдвиг  $g$ -фактора магнитных кластеров при отжиге (рис. 6) свидетельствует о том, что структура кластеров зависит от условий («истории») температурных процедур. По-видимому, изменяются размеры и форма кластеров. Не исключено, что определенные воздействия на  $g$ -факторы (на внутренние магнитные поля) могут оказывать вихревые магнитные поля, величина которых зависит от доли сверхпроводящей фазы в образце, которая увеличивается с ростом температуры отжига.

Мы выражаем благодарность Международному научному фонду (фонду Дж. Сороса) (проект NU 1000) за частичное финансирование настоящей работы.

### Список литературы

- [1] Müller K.A. In: Phase Separation in Cuprate Superconductors / Ed. E.Sigmund and K.A.Müller. Berlin-Heidelberg (1994). P. 1.
- [2] Hizhnyakov V., Sigmund E. Physica C **156**, 655 (1988); Hizhnyakov V., Sigmund E. Mat. Lett. **9**, 425 (1990).
- [3] Seibold G., Sigmund E., Hizhnyakov V. Phys. Rev. B**48**, 7537 (1993).
- [4] Mehran F., Anderson P.M. Solid State Commun. **71**, 29 (1991); Janes R., Singh K.K., Burnside S.D., Edwards P.P. Solid State Commun. **79**, 3, 241 (1991); Simon P., Bassat J.M., Oseroff S.B., Fisk Z., Cheong S.-W., Wattiaux A., Schultz Sh. Phys. Rev. B**48**, 4216 (1993).
- [5] Александров В.И., Бадалян А.Г., Баранов П.Г., Вихнин В.С., Осико В.В., Удовенчик В.Т. ФТТ **29**, 12, 3710 (1987).
- [6] Александров В.И., Бадалян А.Г., Баранов П.Г., Вихнин В.С., Осико В.В., Удовенчик В.Т. Письма в ЖЭТФ **47**, 3, 169 (1988).
- [7] Бадалян А.Г., Баранов П.Г., Александров В.И., Борик М.А., Осико В.В. Письма в ЖЭТФ **49**, 11, 606 (1989).
- [8] Badalyan A.G., Baranov P.G. Extended Abstracts 25 Congress AMPERE on Magnetic Resonance / Ed. M.Mehring, J.H.von Schutz and H.C.Wolf. Stuttgart (1990). P. 255.
- [9] Baranov P.G., Badalyan A.G. Solid State Commun. **85**, 987 (1993).
- [10] Baranov P.G., Badalyan A.G. In: Phase Separation in Cuprate Superconductors / Ed. E.Sigmund and K.A.Müller. Berlin-Heidelberg (1994). P. 118.
- [11] Nakahigashi K., Nakanishi S., Kogachi M., Kawano R., Inoue J., Noguchi S., Okuda K. Inter. J. Mod. Phys. B **2**, 1431 (1988).
- [12] Kremer R.K., Sigmund E., Hizhnyakov V., Hentsch F., Simon A. Müller K.A., Mehling M.Z. Phys. B. Cond. Matter. **86**, 319 (1992).
- [13] Wübbeler G. and Schirmer O.F. Phys. Stat. Sol. (b) **174**, K21 (1992).
- [14] Nagata K., Tazuke Y. J. Phys. Soc. Jpn. **32**, 337 (1972).
- [15] Karasudani T., Okamoto H. J. Phys. Soc. Jpn. **43**, 1131 (1977).
- [16] Hoogerbeet R., van Duyneveldt A.J. Physica B**121**, 233 (1983).
- [17] Shvarts K.K., Ekmanis Y.A. In: Defects in Insulating Crystals / Ed. V.M.Tuchkevich and K.K.Shvarts. Berlin-Heidelberg-N.Y. (1982). P. 364.