

- [4] Müller K. A., Dalal N. S., Berlinger W. Phys. Rev. Lett., 1976, vol. 36, N 25, p. 1504—1507.
 [5] Blinc R. Ferroelectrics, 1977, vol. 16, p. 33.
 [6] Козлов Г. В. Изв. АН СССР, сер. физич., 1983, т. 47, № 3, с. 587—592.
 [7] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В., Лебедев С. П., Мальцев В. И. Электронная техника, сер. 1, 1984, № 11, с. 38—42.
 [8] Быстров В. П., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В., Куприяненко А. Ф. ЖТФ, 1986, т. 56, № 10, с. 2016—2018.
 [9] Sander L. M., Shore H. B. Phys. Rev. B., 1971, vol. 3, N 4, p. 1472—1482.
 [10] Визгин В. С. Письма в ЖТФ, 1986, т. 12, № 10, с. 586—590.

Институт общей физики АН СССР
 Москва

Поступило в Редакцию
 10 ноября 1987 г.

УДК 538.945

Физика твердого тела, том 30, в. 4, 1988
 Solid State Physics, vol. 30, № 4, 1988

ЭПР И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (R=Ho, Sm, Eu, Y)

Н. Б. Брандт, В. В. Моцалков, А. А. Гиппиус, А. Н. Тихонов,
 И. Э. Грабой, А. Р. Кауль, Ю. Д. Третьяков

Исследование спектров ЭПР высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) могут иметь важное значение для выяснения электронной структуры ВТСП и механизма их сверхпроводимости. С этой целью нами были изучены спектры ЭПР образцов сверхпроводящей керамики $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, где R=Ho, Sm, Eu, Y.

Использованы поликристаллические образцы, приготовленные методом криохимической технологии. Она включает в себя быстрое замораживание водного раствора солей керамикообразующих компонентов, сублимационное удаление льда, термическое расширение при 800 °С и спекание таблеток при 950 °С в атмосфере кислорода. Все образцы являются однофазными соединениями типа 1: 2 : 3; однофазность образцов контролировалась с помощью рентгенофазового анализа.

Образец	Относительная концентрация парамагнитных центров, %	Расстояние ΔH между пиками, Э
$\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	0.15	250—300
$\text{Ho}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	0.39	270
$\text{Sm}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	1.33	270
$\text{Eu}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	2.32	270
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100	270
$\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$	~100	600

Температура перехода в сверхпроводящее состояние у исследованных образцов керамики $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (R=Ho, Sm, Eu, Y), определенная по середине резистивного сверхпроводящего перехода, находится в диапазоне 91—97 К. Такие же значения T_c дает оценка по началу диамагнитного перехода магнитной восприимчивости, измеренной на вибрационном магнитометре. При этом степень экранировки магнитного поля у всех образцов при $T=4.2$ К составляет 80—90 % от идеального диамагнетизма. Для уменьшения влияния скин-эффекта на точность измерения концентрации парамагнитных центров образцы предварительно измельчались до размеров частиц порошка ~10 мкм. Эта величина сравнима с толщиной скин-слоя, которая на рабочей частоте спектрометра 10 ГГц (ЭПР спектрометры E-4 и E-104A фирмы «Вариан», США) для образца с удельным сопротивлением 1000 мОм·см составляет ~16 мкм. Важно подчеркнуть, что полученные после измельчения частицы порошка не являются однородными, а представляют собой сложную неоднозначную область,

состоящую из зерен керамики размером порядка 1 мкм [1, 2]. Такая структура облегчает проникновение магнитного поля в образец и позволяет пренебречь влиянием скин-слоя.

На рис. 1 приведены спектры ЭПР (первая производная спектра поглощения) исследованных нами ВТСП $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, измеренные при 293 К. Концентрацию парамагнитных центров определяли путем двойного интегрирования первой производной спектра ЭПР и сравнения интеграль-

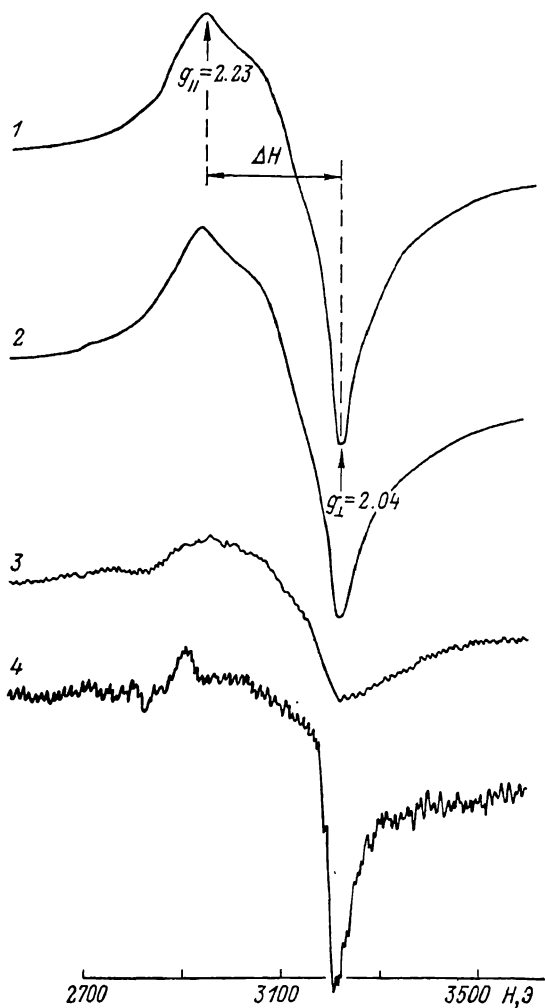


Рис. 1. Спектры ЭПР высокотемпературных сверхпроводников $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, где $R = \text{Eu}$ (1), Sm (2), Ho (3), Y (4).

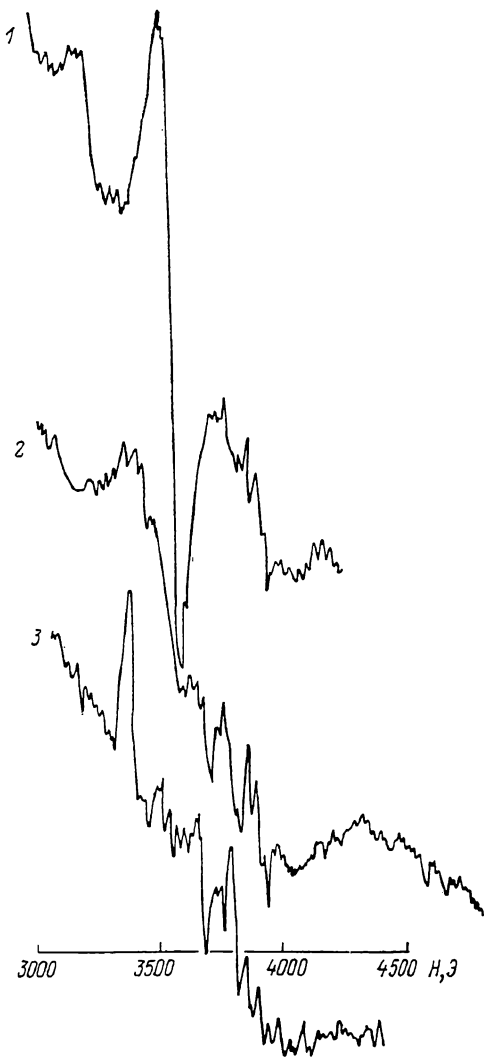
Относительные коэффициенты усиления: $K_{\gamma_0}/K_{\gamma_c}$ ($\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) соответственно равны: 1, 2, 10, 10.

ной интенсивности с соответствующей величиной для соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, используемой в качестве стандарта. Из рис. 1 видно, что во всех случаях регистрируются спектры с заметной анизотропией g -фактора ($g_{\perp} = 2.04 \pm \pm 0.01$, $g_{\parallel} = 2.23 \pm 0.01$), характерные для ионов Cu^{2+} , находящихся в тетраэдрическом или орторомбическом окружении [3]. Форма спектров для всех образцов, содержащих редкоземельные элементы, практически совпадает. Небольшое отличие наблюдается в спектре ЭПР образца $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Некоторые количественные характеристики полученных спектров приведены в таблице.

Следует обратить внимание, что во всех сверхпроводящих образцах концентрация парамагнитных центров не превышает 2—3 % от полного содержания меди в образце. Низкие наблюдаемые концентрации ионов

Cu^{2+} указывают на то, что во всех изученных образцах атомы меди находятся преимущественно в таком электронном состоянии, которое не дает характерного сигнала ионов Cu^{2+} .

Измерение спектров ЭПР при 77 К показали, что снижение температуры практически не сказывается на форме спектра ЭПР. Кроме того, были изучены зависимости спектров ЭПР от уровня СВЧ мощности в диапазоне 0.5—200 мВт при 77 и 300 К.



Варьирование мощности СВЧ не влияет на форму спектра ЭПР. Зависимость величины сигнала от СВЧ мощности для образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ приведена на вставке к рис. 3. Сигнал ЭПР не насыщается с ростом мощности, что характерно для ионов Cu^{2+} [3].

Были измерены также спектры ЭПР солей $\text{R}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{R}=\text{Ho}, \text{Eu}, \text{Y}$), CuSO_4 и несверхпроводящей парамагнитной фазы $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. Соответствующие спектры приведены на рис. 2 и 3. Во всех этих соединениях, за исключением CuSO_4 , отсутствуют сигналы ЭПР, характерные для сверхпроводящих образцов. Для солей иттрия и редкоземельных элементов наблюдались сравнительно слабые многокомпонентные спектры со сложной структурой. Для соли $\text{Ho}_2(\text{SO}_4)_3$ наблюдается довольно четкий сигнал, обусловленный, вероятно, парамагнитными ионами Ho^{2+} . Таким образом, сравнение спектров ЭПР сверхпроводящих образцов $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($\text{R}=\text{Ho}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Y}$) со спектрами соответствующих солей $\text{R}_2(\text{SO}_4)_3$, а также CuSO_4 подтверждает вывод о принадлеж-

Рис. 2. Спектры ЭПР солей $\text{R}_2(\text{SO}_4)_3$, где $\text{R}=\text{Ho}$ (1), Y (2), Eu (3), измеренные при одинаковых коэффициентах усиления.

ности сигнала ЭПР в сверхпроводящей керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ двухвалентным ионам Cu^{2+} .

Совершенно иная ситуация наблюдается в соединении $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ («зеленая фаза»). Форма и ширина сигнала существенно отличаются от сигнала ЭПР сверхпроводящей керамики, содержащей иттрий, а также соли $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ (рис. 1 и 2); при этом интегральная концентрация парамагнитных центров практически равна содержанию атомов Cu в образце. Значительное уширение спектра ЭПР соединения $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ по сравнению со спектрами сверхпроводящих керамических образцов, по нашему мнению, может быть обусловлено существованием сильного диполь-дипольного взаимодействия парамагнитных центров Cu^{2+} , находящихся в каждой элементарной ячейке $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$.

Полученные данные (рис. 1—3) свидетельствуют о том, что лишь очень незначительная часть атомов меди ($\leq 0.15\%$) дает вклад в сигнал

ЭПР в ВТСП $YBa_2Cu_3O_7$. Отметим, что из условия электронейтральности средняя валентность ионов меди в этих соединениях близка к $+2.3$, т. е. более 60 % атомов Cu должны находиться в состоянии Cu^{2+} и давать существенно более сильный сигнал ЭПР. Малая концентрация ионов Cu^{2+} , определенная из ЭПР спектров, по нашему мнению, может быть связана со следующим обстоятельством. Подавляющая часть магнитных моментов

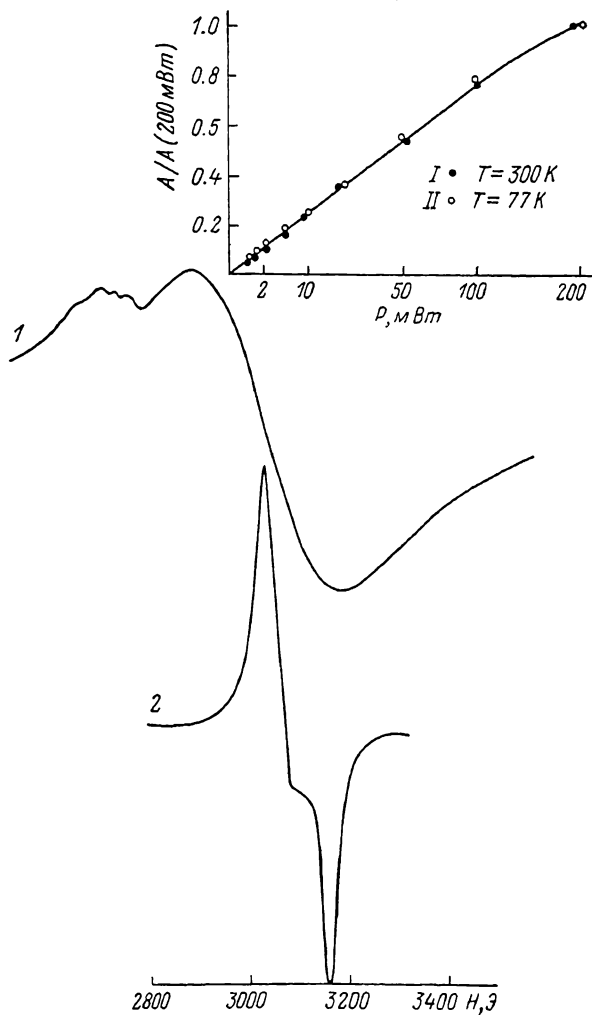


Рис. 3. Спектры ЭПР соединений: $Y_2Cu_2O_5$ (1) и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (2).

Относительные коэффициенты усиления: K_{yc}/K_{yc} ($CuSO_4$) соответственно равны: 80 и 1. На вставке приведены зависимости амплитуды сигнала ЭПР от СВЧ мощности для образца $YBa_2Cu_3O_7$ при $T=300$ К (I) и $T=77$ К (II).

ионов меди Cu^{2+} за счет взаимодействия друг с другом не дает вклада в сигнал ЭПР. Лишь незначительная часть атомов меди (≤ 0.15 %) дает вклад в сигнал ЭПР в ВТСП $YBa_2Cu_3O_7$. Одним из возможных механизмов этого взаимодействия может быть резонирование электронных спинов, предложенное Андерсоном в рамках модели RVB (Resonating Valence Bonds) [4, 5].

В заключение авторы выражают благодарность В. Ф. Ануфриенко за интересную и полезную дискуссию.

Л и т е р а т у р а

- [1] Yamada Y., Fukushima N. et al. JJAP, 1987, vol. 26, N 5, p. L865—866.
 [2] Авдеев Л. З., Брандт Н. Б. и др. Письма в ЖЭТФ, 1987, т. 46 (Приложение), с. 86—87.

- [3] Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1974. 651 с.
 [4] Anderson P. W. Science, 1987, vol. 235, p. 1196—1200.
 [5] Bowden G. J., Elliston P. R. et al. J. Phys. C, 1987, vol. 20, N 23, p. L545—551.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
 Москва

Поступило в Редакцию
 10 ноября 1987 г.

УДК 548.0 : 537

Физика твердого тела, том 30, в. 4, 1988
 Solid State Physics, vol. 30, № 4, 1988

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ФАЗ И ДИНАМИКА РЕШЕТКИ В Cs_2HgCl_4

В. П. Дмитриев, Ю. И. Юзюк, А. В. Трегубченко, Е. С. Ларин,
 В. В. Кириленко, В. И. Пахомов

Комплексные меркуроаты Cs_2HgX_4 , где X — ион галогена, при нормальных условиях имеют структуру типа $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ (пр. гр. D_{2h}^{16}) [1, 2] и претерпевают при понижении температуры ряд фазовых переходов. О последовательности этих переходов известно только то, что у наиболее изученного из них Cs_2HgBr_4 фаза с несоизмерной модуляцией кристаллической решетки сменяется центросимметричной моноклинной C_{2h}^5 [1]. Данные о температурах этого и последующих переходов, имеющиеся

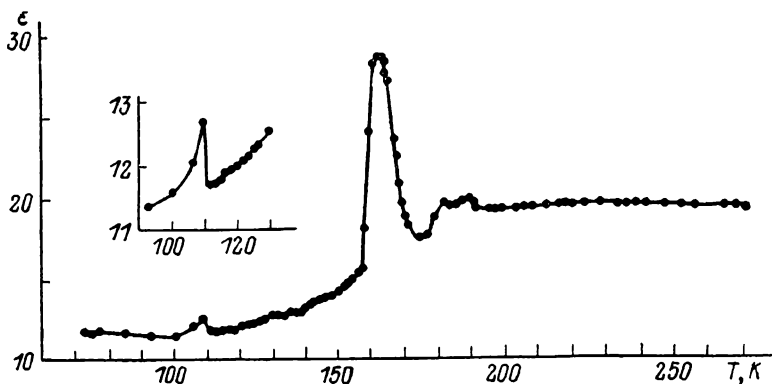


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической [восприимчивости Cs_2HgCl_4 («b»-срез, $f_{\text{изм}}=10$ кГц).

в литературе, противоречивы. В настоящей работе сообщаются наиболее существенные результаты исследования электрических свойств и динамики решетки одного из представителей семейства — кристалла Cs_2HgCl_4 .

Исследования проводились на монокристаллических образцах, вырезанных перпендикулярно кристаллографическим осям ромбической ячейки ($a=9.798$, $b=7.585$, $c=13.384$ Å [2]). Заметные аномалии диэлектрической восприимчивости ϵ наблюдались на «b»-срезах (рис. 1) при температурах $T_1=110$ и $T_2=163$ К. Переход при T_2 является переходом I рода, на что указывает обнаруженный температурный гистерезис $\Delta T \approx \approx 5$ К. Следует отметить, что при указанных температурах ранее уже наблюдались аномалии в поведении интенсивностей линий спектра ЯКР Cs_2HgCl_4 , причем T_1 интерпретировалась как точка перехода из несоизмерной фазы в соизмерную [3].