

ЭПР В СИСТЕМЕ $Y_{1-x}Gd_xBa_2Cu_3O_y$

*Н.Е.Алексеевский¹⁾, И.А.Гарифуллин, Н.Н.Гарифьянов,
Б.И.Кочелаев²⁾, А.В.Митин¹⁾, В.И.Нижанковский¹⁾,
Л.Р.Тагиров²⁾, Е.П.Хлыбов³⁾*

Обнаружен и идентифицирован спектр ЭПР ионов Cu^{2+} и Gd^{3+} в сверхпроводящей системе $Y_{1-x}Gd_xBa_2Cu_3O_y$. Найден интеграл обменного взаимодействия ионов Gd^{3+} с электронами проводимости $J_{sf} = 7,4 \cdot 10^{-3}$ эВ и получена оценка энергетической щели $2\Delta_0/k_B T_c \approx 6,5$. Оценен интеграл обменного взаимодействия между ионами $Gd^{3+}J_{GdGd} = 0,12$ К.

После обнаружения сверхпроводимости в системе La – Ba – Cu – O при температурах выше 30 К¹⁾ вскоре было установлено, что в системе Y – Ba – Cu – O сверхпроводимость возникает при температурах выше 90 К²⁾. Выяснилось, что при замене иттрия на другие редкоземельные атомы температура сверхпроводящего перехода слабо зависит как от их атомного номера, так и магнитного состояния³⁾. Для изучения электронной и кристаллической микроструктуры парамагнитных центров и их влияния на сверхпроводящие свойства вещества весьма информативным является метод ЭПР (см., например, ⁴⁾). В данной работе сообщаются результаты предварительных исследований ЭПР в системе $Y_{1-x}Gd_xBa_2Cu_3O_y$.

Образцы для измерений были приготовлены по известной методике из окислов элементов, взятых в стехиометрической пропорции, соответствующей формуле $RBa_2Cu_3O_7$. Рентгеновский фазовый анализ показал, что наряду с основной фазой в образцах присутствует небольшое количество (< 10 %) фазы R_2BaCuO_5 . Других посторонних фаз обнаружено не было. Измерения ЭПР были проведены на частоте 9400 МГц в интервале температур 1,5 – 300 К. Образцы представляли собой порошок с размером частиц 50 мкм, запечатанный в парафин.

$YBa_2Cu_3O_y$. Производная кривая поглощения, приведенная на рис. 1, a, имеет вид, характерный для спектра ЭПР порошковых образцов, содержащих парамагнитные ионы с анизотропным g -фактором. Удовлетворительного численного моделирования этого спектра удавалось добиться только смешиванием мнимой и действительной частей высокочастотной

¹⁾ Институт физических проблем АН СССР, г. Москва.

²⁾ Казанский госуниверситет.

³⁾ Институт физики высоких давлений АН СССР, г. Троицк

магнитной восприимчивости, как это обычно бывает в случае проводящих образцов. При этом оказалось, что $g_{\parallel} = 2,20$, а $g_{\perp} = 2,06$. Эти значения характерны для сигнала ЭПР ионов Cu^{2+} с основным состоянием, описываемым преимущественно волновой функцией $d_{x^2-y^2}$. Грубые оценки показывают, что в резонансе участвуют 10% ионов меди, имеющихся в образце.

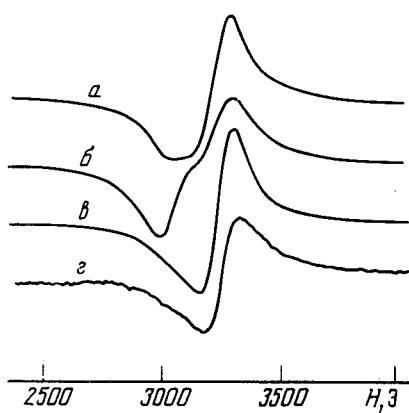


Рис. 1

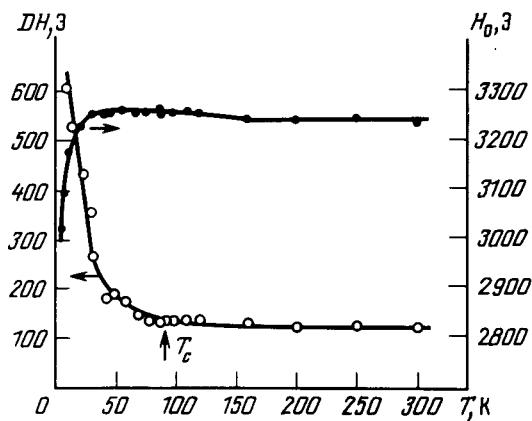


Рис. 2

Рис. 1. *a* – Спектр ЭПР на Cu^{2+} при $T = 130$ К в порошковом образце $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$; *b* – в ориентированном порошке при $c \parallel H_0$, $T = 130$ К; $c \perp H_0$, *c* – $T = 130$ К; $c \perp H_0$, *g* – $T = 80$ К

Рис. 2. Температурная зависимость ширины линий ЭПР и резонансного поля Cu^{2+} для ориентации $c \perp H_0$

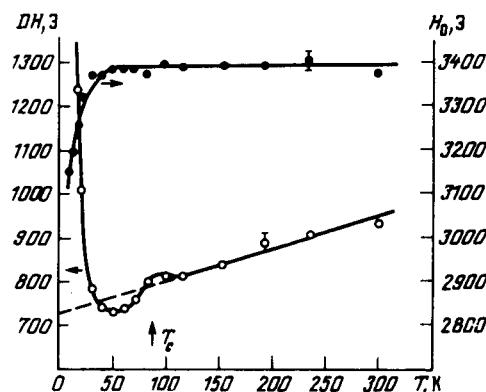


Рис. 3. Температурная зависимость ширины линии ЭПР и резонансного поля в образце $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. Стрелкой помечено значение T_c , измеренное индуктивным методом

Для выяснения месторасположения локализованных моментов Cu^{2+} был приготовлен ориентированный с помощью магнитного поля порошок. По данным рентгеновского анализа параллельными ориентирующему полю оказались кристаллографические оси c порошников, а из угловой зависимости спектра ЭПР этих образцов (см. рис. 1, *b* и 1, *c*) также ось симметрии z локального окружения ионов Cu^{2+} . Наиболее вероятно, что парамагнитные центры Cu^{2+} находятся в плоскостях между ионами Ва, содержащих цепочки ионов меди и кислорода. На это указывает неустойчивость ионов кислорода в этих плоскостях по результатам рентгеноструктурного анализа⁵ и наши данные о корреляции количества локализованных состояний с режимом термообработки образцов. Перераспределение атомов кисло-

рода в плоскости xy приводит к возникновению двух типов локального окружения ионов меди. При заполнении атомами кислорода пустых мест между цепочками ионы Cu^{2+} оказываются в окружении, близком к октаэдрическому, а экспериментально установленное соотношение $g_{\parallel} > g_{\perp}$ указывает на вытянутость октаэдров вдоль оси $z \parallel c$, хотя в идеальной структуре расстояние $Cu - O$ вдоль оси z меньше длин связей $Cu - O$ в плоскости xy . Если в цепочках теряются атомы кислорода, то основным состоянием иона Cu^{2+} можно считать d_{2z^2} , спектр ЭПР которого не наблюдается нами.

На рис. 2 приведена температурная зависимость ширины линии и резонансного поля для ориентированного образца с осью $c \perp H_0$. При $T > T_c$ ширина линии ЭПР не зависит от температуры, что указывает на отсутствие контакта наблюдавшихся ионов Cu^{2+} с зонными электронами.

С переходом образца в сверхпроводящее состояние уровень шумов резко возрастал (см. рис. 1, г), интегральная интенсивность уменьшалась, как это наблюдалось нами ранее в обычных сверхпроводниках⁶. Вместе с тем нет оснований утверждать, что сверхпроводящие области образца и области, от которых наблюдается сигнал ЭПР, не разделены пространственно. При $T < 40$ К линия ЭПР начинает резко уширяться и смещаться в сторону меньших магнитных полей (см. рис. 2), как бывает при приближении к точке магнитного упорядочения. Отметим, что на фоне этой широкой линии начинал регистрироваться сигнал от ионов Cu^{2+} "зеленой" фазы.

$GdBa_2Cu_3O_y$. При $T > T_c$ наблюдалась одиночная изотропная линия с $g = 2,03 \pm 0,02$, которую мы связываем с сигналом ЭПР ионов Gd^{3+} . Наблюданная линейная зависимость ширины линии DH от температуры с $dDH/dT = 0,82$ Э/К (см. рис. 3), по-видимому, обусловлена корринговской релаксацией локализованных моментов гадолиния к электронам проводимости

$$DH_K(T) = \pi k_B (\rho_F J_{sf})^2 T/g\mu_B . \quad (1)$$

Здесь ρ_F — плотность состояний электронов проводимости на уровне Ферми, J_{sf} — обменный интеграл взаимодействия локализованных f -электронов с электронами проводимости. ρ_F в (1) можно оценить, используя значение электронной теплоемкости $\gamma = 4,6 \cdot 10^{-3}$ Дж/моль Си·К², полученное из наших измерений верхнего критического поля и удельного электросопротивления. Это позволяет по ширине DH_K найти $J_{sf} = 7,4 \cdot 10^{-3}$ эВ. Ранее подобные малые значения J_{sf} наблюдались для редкоземельных ионов в халькогенидах молибдена⁷.

Используя полученные значения J_{sf} и ρ_F , можно оценить понижение температуры сверхпроводящего перехода, обусловленное наличием локализованных моментов ионов гадолиния⁸

$$\delta T_c = - \pi^2 c S(S+1) \rho_F J_{sf}^2 / 8k_B . \quad (2)$$

Здесь S — спин локализованных состояний, а c — их концентрация. Для $GdBa_2Cu_3O_y$ выражение (2) дает $\delta T_c = -0,75$ К. Это хорошо согласуется с обнаруженной экспериментально слабой зависимостью T_c от магнитного состояния редкоземельного иона в таких системах.

Независящая от температуры остаточная ширина линии, которую можно получить линейной экстраполяцией $DH(T)$ к $T = 0$ К, оказывается равной 720 Э. Оценка вклада магнитных диполь-дипольных взаимодействий в ширину дает величину порядка 2500 Э. Для оценки вклада неразрешенной тонкой структуры мы провели измерения ЭПР на образце $Y_{0,98}Gd_{0,02}Ba_2Cu_3O_y$, из которых получили величину полного размаха тонкой структуры порядка 3000 Э. Таким образом, наблюдаемая остаточная ширина линии 720 Э меньше рассмотренных вкладов в

DH , что указывает на наличие обменного сужения линии ЭПР. Оценка с помощью метода моментов приводит к величине обменного интеграла между ближайшими ионами гадолиния $\zeta_{\text{GdGd}} = 0,12 \text{ К}$. Это значение позволяет оценить парамагнитную температуру Кюри $\Theta_p = S(S+1)J_{\text{GdGd}} \cdot z / 3 = 2,4 \text{ К}$ для числа ближайших соседей $z = 4$, что согласуется с величиной $\Theta_p = -5 \text{ К}$, полученной нами из прямых измерений восприимчивости в нормальной фазе.

После некоторого уширения вблизи температуры сверхпроводящего перехода линия ЭПР сужается примерно на 75 Э в интервале температур $80 \div 50 \text{ К}$ (см. рис. 3). Качественно это напоминает температурную зависимость скорости корринговской релаксации в обычных сверхпроводниках (см., например, ⁹), где такое немонотонное поведение связано с возникновением щели в спектре элементарных возбуждений. Это указывает на то, что ионы гадолиния взаимодействуют со сверхпроводящими электронами. Наблюденный температурный ход DH позволяет построить зависимость щели от температуры. Вблизи T_c щель растет значительно быстрее, чем в модели слабой связи БКШ, а $2 \Delta_0 / k_B T_c$ оказывается равным 6,5.

При температурах ниже 50 К линия ЭПР начинает уширяться и смещаться в сторону меньших значений магнитного поля. Это, по-видимому, указывает на замораживание обменных флуктуаций и снятие обменного сужения, связанные с приближением к точке магнитного упорядочения. Поскольку линия ЭПР становится ненаблюдаемой ниже 7 К, не достигая максимального значения ширины, то можно ожидать, что температура магнитного упорядочения $T_m < 7 \text{ К}$. Последнее согласуется с результатом работы ¹⁰, в которой на основании данных по теплоемкости $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ сделан вывод о том, что $T_m = 2,24 \text{ К}$.

Литература

1. Bednorz J.G., Muller K.A. Z. Phys., 1986, 64, 189.
2. Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J., Hor P.H., Meng R.L., Gao L., Huang Z., Wang Y.O., Chu C.W. Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 908.
3. Алексеевский Н.Е., Хлыбов Е.П., Евдокимова В.В., Кузьмичева Г.М., Митин А.В., Нижанковский В.И., Харьковский А.И. Приложение к Письмам в ЖЭТФ, 1987, 11.
4. Алексеевский Н.Е., Гарибуллин И.А., Кочелаев Б.И., Харахашян Э.Г. ЖЭТФ, 1977, 72, 1523.
5. Hazen R.M., Funger L.W., Angel R.J., Prewitt C.T., Ross N.L., Mao H.K., Hadidiacos C.G., Hor P.H., Meng R.L., Chu C.W. Phys. Rev. B, 1987, 35, 7238.
6. Kochelaiyev B.I., Kharakhashyan E.G., Garifullin I.A., Alekseevsky N.E. Proceedings of the XVIII-th AMPERE Congress, Nottingham, 1974, 23.
7. Ödermatt R. Helv. Phys. Acta, 1981, 54, 1.
8. Абрикосов А.А., Горьков Л.П. ЖЭТФ, 1960, 39, 1781.
9. Алексеевский Н.Е., Гарибуллин И.А., Кочелаев Б.И., Халиуллин Г.Г., Харахашян Э.Г. ЖЭТФ, 1982, 82, 1979.
10. Willis J.O., Fisk Z., Thompson J.D., Cheong S.-W., Aikin R.M., Smith J.L., Zirngiebel E. JMMM, 1987, 67, L139.