

EPR ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΠΟΛΥΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ (La,Nd)-Ba-Cu-O
ΣΤΗΝ ΤΕΤΡΑΓΩΝΙΚΗ ΔΟΜΗ

- Β. Λυκοδήμος ¹, Ν. Γκούσκος ¹, Χ. Λόντος ¹, Σ. Παρασκευάς ²,
Α. Κουφουδάκης ³, Χ. Μήτρος ³, Ε. Γκάμαρη - Seale ³ και
Δ. Νιάρχος ³.
1. Φυσικό Τμήμα, Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Παν/ιο Αθηνών
 2. Χημικό Τμήμα, Τομέας Οργανικής Χημείας, Παν/ιο Αθηνών
 3. Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος", 15310 Αγία Παρασκευή Αττικής

Περίληψη: Η τετραγωνική φάση του πολυκρυσταλλικού συστήματος (La,Nd)-Ba-Cu-O που χαρακτηρίζεται από έλλειψη οξυγόνου μελετήθηκε με την μέθοδο EPR. Το EPR φάσμα σε θερμοκρασία δωματίου αποτελείται από δύο διαφορετικές γραμμές. Η πρώτη προέρχεται από ιόντα Cu^{2+} σε ορθορομβική τοπική συμμετρία ενώ η δεύτερη της οποίας η g-παράμετρος και το πλάτος είναι $g=2.70(1)$ και $\Delta H=0.060(5)$ T αντίστοιχα, αποδίδεται σε τρισθενή ιόντα Nd.

Abstract: The tetragonal phase of the polycrystalline system (La,Nd)-Ba-Cu-O have been investigated by the EPR method. The EPR spectrum at room temperature RT consists of two different lines. The more intense one is the characteristic signal arising from Cu^{2+} ions in orthorombic local symmetry while the weaker and broader one with g-factor and linewidth $g=2.70(1)$ and $\Delta H=0.060(5)$ T, respectively is attributed to Nd^{3+} ions.

Εισαγωγή

Συστηματική μελέτη με τη μέθοδο EPR των υπεραγωγών υψηλής θερμοκρασίας του τύπου $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, όπου Re=ιόντα σπανίων γαιών, έχει δείξει ότι εκτός από το ανισοτροπικό φάσμα Cu^{2+} σε ορθορομβική τοπική συμμετρία που παρατηρείται συστηματικά στην υπεραγωγίμη, ορθορομβικής δομής, φάση [1,2] και περιστασιακά στην τετραγωνική, μη υπεραγωγίμη φάση έχουν παρατηρηθεί και EPR σήματα προερχόμενα από σπάνιες γαίες όπως Nd, Gd, Tm στις αντίστοιχες ενώσεις [3-5]. Αυτά τα σήματα έχουν ανιχνευθεί στην τετραγωνική φάση με εξαίρεση το EPR φάσμα που προέρχεται από ιόντα Gd^{3+} που εμφανίζεται και στην ορθορομβική φάση. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι η διαφορετική περιεκτικότητα σε οξυγόνο που χαρακτηρίζει τις δύο φάσεις επηρεάζει σημαντικά την ηλεκτρονική κατάσταση των σπανίων γαιών που συμμετέχουν στις ενώσεις αυτές.

Στα πλαίσια αυτά παρουσιάζεται το EPR φάσμα της ένωσης $\text{La}_0.5\text{Nd}_0.5\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ τετραγωνικής δομής όπου έχει ανιχνευθεί φασματική γραμμή που αποδίδεται σε τρισθενή ιόντα Nd.

Σχ. 1. EPR φάσμα σε θερμοκρασία δωματίου του (La,Nd)-Ba-Cu-O τετραγωνικής δομής.

Πειραματικά Αποτελέσματα

Το δείγμα παρασκευάστηκε με τη μέθοδο αντιδράσεων στερεάς κατάστασης. Αρχικά παρασκευάστηκε ο υπεραγωγός (La,Nd)-Ba-Cu-O και στη συνέχεια με θερμική επεξεργασία στους 650 C με ροή He για 6 ώρες και κατόπιν γρήγορη ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου (στην αναγωγική ατμοσφαιρα) παρασκευάστηκε η τετραγωνική φάση που χαρακτηρίζεται από έλλειψη οξυγόνου. Ο προσδιορισμός της δομής έγινε με μετρήσεις ακτίνων x χρησιμοποιώντας ένα Philips περιθλασίμετρο σκόνης με ακτινοβολία CoKa. Οι πλεγματικές σταθερές που υπολογίστηκαν είναι : $a=b=3.9060(3)$ και $c=11.8175(9)$ Å.

Μαγνητικές μετρήσεις που έγιναν με ένα PAR 155 μαγνητόμετρο παλλομένου δείγματος στην περιοχή θερμοκρασιών από 4.2 ως 100 K έδειξαν χαρακτηριστική παραμαγνητική συμπεριφορά.

Για τη μελέτη των φασμάτων EPR χρησιμοποιήθηκε ένα x-band φασματόμετρο Varian E-4 που λειτουργεί με διαμόρφωση μαγνητικού πεδίου 100 KHz. Σαν αναφορά χρησιμοποιήθηκε η ένωση DPPH. Το δείγμα βρισκόταν σε κατάσταση σκόνης και ζύγιζε 30 mg.

Το EPR φάσμα σε θερμοκρασία δωματίου εμφάνισε δύο διαφορετικές φασματικές γραμμές όπως φαίνεται στο σχ.1. Η πρώτη είναι ανισοτροπική και προέρχεται από ιόντα Cu^{2+} σε ορθορομβική τοπική συμμετρία. Πρόκειται για το γνωστο σήμα δισθενούς χαλκού που συναντάται στους υπεραγωγούς 123, η προέλευση του οποίου αποτελεί αντικείμενο επιστημονικής έρευνας καθώς πολλοί υποστηρίζουν ότι προέρχεται από φάσεις προσμίξεων στις οποίες το EPR είναι ευαίσθητο [6] ενώ άλλοι, ανάμεσα στους οποίους και η ομάδα μας, ότι προέρχεται από την κανονική φάση [1]. Σε χαμηλότερα μαγνητικά πεδία εμφανίστηκε μια ασθενέστερη φασματική γραμμή μεγάλου εύρους με προσεγγιστικές τιμές λόγω επικάλυψης με το σήμα Cu, της Spin Hamiltonian παραμέτρου και του πλάτους $g=2.7$ και $\Delta H=0.060(5)$ T αντίστοιχα.

1. N. Γκουσκόσ, Χ. Τρικάλινης, Σ. Παρασκευάς, Α. Κουφουδάκης, Χ. Μητρος, Ε. Γκάμαρη-Seale και Α. Νικόχοσ, *phys. stat. sol. (b)* 142, K157 (1988)
2. N. Γκουσκόσ, Χ. Τρικάλινης, Σ. Παρασκευάς, Α. Κουφουδάκης, Χ. Μητρος, Ε. Γκάμαρη-Seale και Α. Νικόχοσ, *phys. stat. sol. (b)* 165, 249 (1990)
3. N. Γκουσκόσ, Μ. Καλαριώτου, Σ. Παρασκευάς, Α. Κουφουδάκης, Χ. Μητρος, Ε. Γκάμαρη-Seale, Α. Νικόχοσ, J. Kurjata, L. Sadlowski και M. Webia, *phys. stat. sol. (b)* 162, K101 (1989)
4. N. Γκουσκόσ, Γ. Τριμιπέρας, Μ. Καλαριώτου, Χ. Τρικάλινης, Α. Κουφουδάκης, Χ. Μητρος, Ε. Γκάμαρη-Seale και Α. Νικόχοσ, *phys. stat. sol. (b)* 162, 243 (1990), 163, K89 (1991)
5. N. Γκουσκόσ, Χ. Τρικάλινης, Σ. Παρασκευάς, Α. Κουφουδάκης, Χ. Μητρος, Ε. Γκάμαρη-Seale, Α. Νικόχοσ, J. Kurjata, L. Sadlowski, M. Webia and F. Lambicz, *Proc. Congr. AMPERE-25, Stuttgart 9-13 Sept. 1990, FRG (p. 263)*
6. D.C. Vier, S.B. Oseroff, C.T. Salling, J.F. Smyth, S. Schultz, Y. Dalichaouch, B.W. Lee and M.B. Maple, *Phys. Rev.* B36, 8888 (1987)
7. A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Solids* (p. 324)

Σχ.1. EPR φάσμα σε θερμοκρασία δωματίου του (La,Nd)-Ba-Cu-O τετραγωνικής δομής.

Σε προηγούμενη εργασία [2] όπου γίνεται μελέτη του EPR φάσματος της ένωσης Nd-Ba-Cu-O στην ορθορομβική και τετραγωνική δομή αναφέρεται η παρατήρηση δύο φασματικών γραμμών στην τετραγωνική φάση που αποδόθηκαν σε τρισθενή ιόντα Nd. Θεωρώντας ότι η τοπική συμμετρία των ιόντων Nd είναι κυβική η οποία υφίσταται κάποια παραμόρφωση υπολογίσθηκε η θεμελιώδης στάθμη

$$\alpha_1 + 9/2 > + \alpha_2 + 1/2 > + \alpha_3 + 7/2 >$$

με $\alpha_1=0.75$, $\alpha_2=-0.60$ και $\alpha_3=25$ που μπορεί να δώσει συντονισμό σε συμφωνία με τις παρατηρηθείσες πειραματικές τιμές $g = 3.60(1)$ και $g = 2.13$. Υποθέτουμε ότι η φασματική γραμμή που παρατηρούμε προέρχεται από ιόντα Nd³⁺ τα οποία σύμφωνα με τα προηγούμενα είναι δυνατόν να δώσουν EPR σήμα στις ενώσεις αυτού του τύπου. Η απόκλιση της g παραμέτρου από τις τιμές που αναφέρονται στο Nd-Ba-Cu-O μπορεί να οφείλεται σε orbital reduction που προκαλείται από τη σύζευξη των παραμαγνητικών ιόντων με τα ιόντα του περιβάλλοντός τους και με το πλέγμα. Επίσης τα ιόντα La τα οποία μπορούν να αντικαταστήσουν τα ιόντα Ba εξαιτίας των συγκρίσιμων ιοντικών τους ακτίνων είναι δυνατόν να διαταραχθούν την τοπική συμμετρία των ιόντων Nd με αποτέλεσμα συντονισμό σε διαφορετικό μαγνητικό πεδίο. Είναι χαρακτηριστικό ότι το τρισθενές Nd σε αξονική τοπική συμμετρία μπορεί να δώσει EPR σήμα με $g=2.72$ [7].

Είναι επίσης αξιοσημείωτο ότι ένα τέτοιο σήμα παρατηρείται σε θερμοκρασία δωματίου που υποδηλώνει σχετικά μεγάλο χρόνο αποκατάστασης στο πλέγμα.

Βιβλιογραφία

1. Ν. Γκούσκος, Θ. Λεβεντούρη, Χ. Τρικαλινός και Μ. Καλαμιώτου, *phys. stat. sol. (b)* **149**, K157 (1988)
2. Ν. Γκούσκος, Χ. Λόντος, Χ. Τρικαλινός, Σ. Παρασκευάς, Α. Κουφουδάκης, Χ. Μήτρος, Ε. Γκάμαρη-Seale και Δ. Νιάρχος *phys. stat. sol. (b)* **165**, 249 (1990)
3. Ν. Γκούσκος, Μ. Καλαμιώτου, Σ. Παρασκευάς, Α. Κουφουδάκης, Χ. Μήτρος, Ε. Γκάμαρη-Seale, Δ. Νιάρχος, J. Curiata, L. Sadlowski και Μ. Wabia, *phys. stat. sol. (b)* **162**, K101
4. Ν. Γκούσκος, Γ. Τριμπέρης, Μ. Καλαμιώτου, Χ. Τρικαλινός, Α. Κουφουδάκης, Χ. Μήτρος, Ε. Γκάμαρη-Seale και Δ. Νιάρχος *phys. stat. sol. (b)* **162**, 243 (1990), **163**, K89 (1991)
5. Ν. Γκούσκος, Χ. Τρικαλινός, Σ. Παρασκευάς, Α. Κουφουδάκης, Χ. Μήτρος, Ε. Γκάμαρη-Seale, Δ. Νιάρχος, J. Kuriata, L. Sadlowski, M. Wabia and F. Lembicz, *Proc. Congr. AMPERE-25, Stuttgart 9-13 Sept. 1990, FRG* (p.263)
6. D.C. Vier, S.B. Oseroff, C.T. Salling, J.F. Smyth, S. Schultz, Y. Dalichaouch, B.W. Lee and M.B. Maple, *Phys. Rev.* **B36**, 8888 (1987)
7. A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transitions Ions*, Clarendon Press, Oxford 1970 (p. 324)

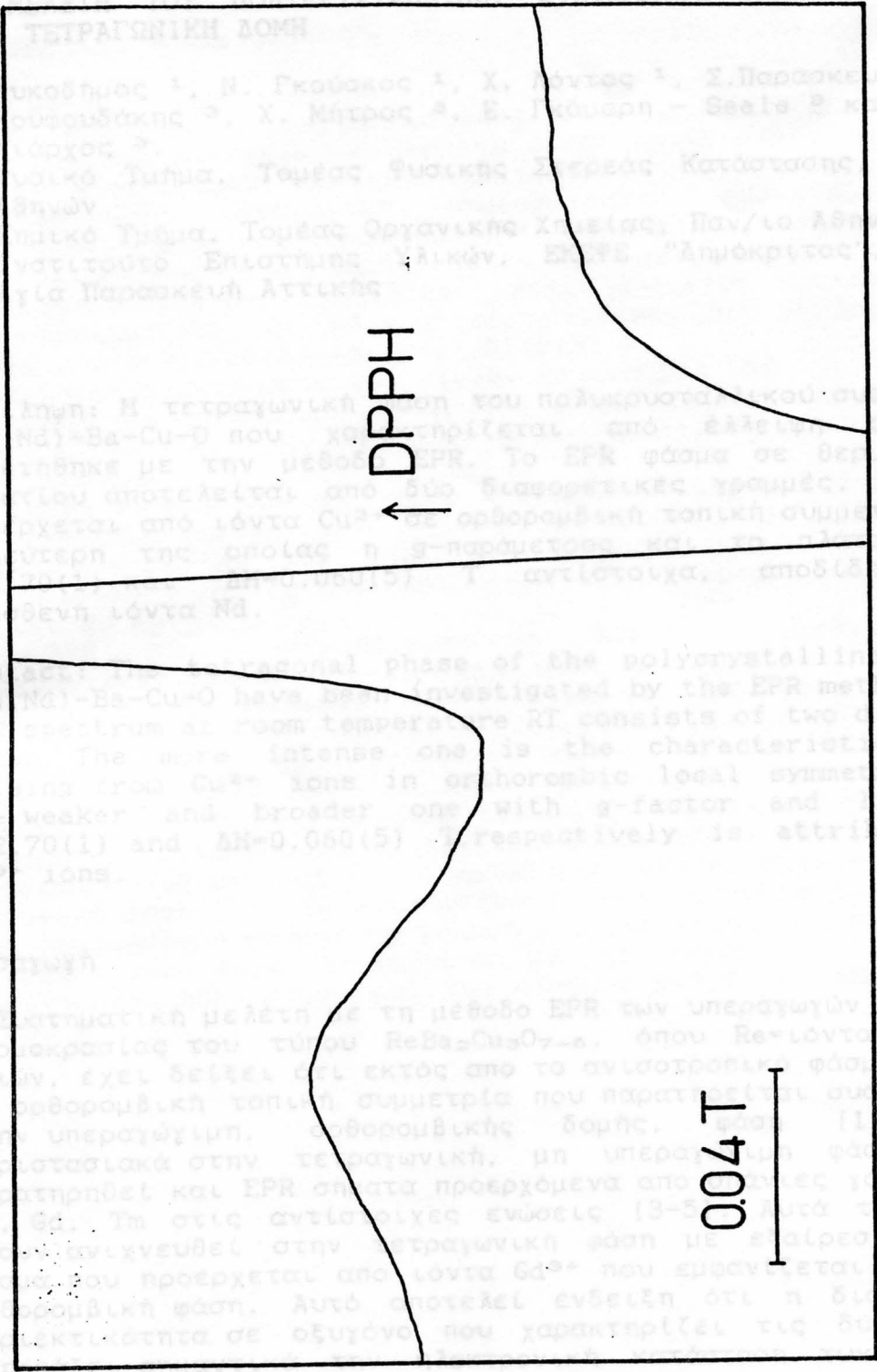
EPR ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΠΟΛΥΚΡΥΣΤΑΛΛΙΝΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ (La Nd)₂BaCuO
 ΣΤΗΝ ΤΕΤΡΑΓΩΝΙΚΗ ΔΟΜΗ

Β. Κοκοβίτς¹, Η. Γκοβάκος¹, Χ. Λόντος², Σ. Παράσκειος²,
 Α. Βουρζουδάκης³, Χ. Μήτρος³, Ε. Πλούσαρη - Seale³ κ.λ.
 1. Ινστιτούτο Φυσικής, Τμήμα Φυσικής Σερβίας Κατάστασης, Παν/κο
 Βελγίου
 2. Φυσικό Τμήμα, Τμήμα Οργανικής Χημείας, Παν/κο Αθηνών
 3. Ινστιτούτο Επιστήμης Αλάτων, ΕΠΕΣ "Απόκρίτος", 15310
 για Παράσκειη Αττικής

Περίληψη: Η τετραγωνική δομή του πολυκρυσταλλικού συστήματος
 (La Nd)₂BaCuO που χαρακτηρίζεται από ένα κενό οξυγόνου
 μελετήθηκε με την μέθοδο EPR. Το EPR φάσμα σε θερμοκρασία
 δωματίου αποτελείται από δύο διαφορετικές γραμμές. Η πρώτη
 προέρχεται από ιόντα Cu²⁺ σε ορθορρομβική τοπική συμμετρία ενώ
 η δεύτερη της οποίας η g-παράγοντας και η πλάτος είναι
 g=2.70(1) και ΔH=0.060(5) αντίστοιχα, αποδίδεται σε
 τριβή ιόντα Nd.

Abstract: Tetragonal phase of the polycrystalline system
 (La Nd)₂BaCuO have been investigated by the EPR method. The
 EPR spectrum at room temperature RT consists of two different
 lines. The more intense one is the characteristic signal
 arising from Cu²⁺ ions in orthorhombic local symmetry while
 the weaker and broader one with g-factor and linewidth
 g=2.70(1) and ΔH=0.060(5) respectively is attributed to
 Nd³⁺ ions.

Εισαγωγή
 Η συστηματική μελέτη με τη μέθοδο EPR των υπεραγωγών υψηλής
 θερμοκρασίας του τύπου ReBa₂Cu₃O_{7-x}, όπου Re=ιόντα σπανίων
 γαιών, έχει δείξει ότι εκτός από το ανισοτροπικό φάσμα Cu²⁺
 σε ορθορρομβική τοπική συμμετρία που παρατηρείται συστηματικά
 στην υπεραγωγή, παρατηρείται και φάσμα EPR [1, 2] και
 περιστασιακά στην τετραγωνική, μη υπεραγωγή φάση έχουν
 παρατηρηθεί και EPR σήματα προερχόμενα από ιόντα σπανίων
 Nd³⁺ [3]. Τα σήματα αντίστοιχες ενώσεις [3-5] είναι σήματα
 ορθορρομβικής ή τετραγωνικής δομής με ελάττωμα. Το EPR
 φάσμα που προέρχεται από ιόντα Gd³⁺ που εμπεριέχεται στην
 ορθορρομβική φάση. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι η διαφορετική
 περιεκτικότητα σε οξυγόνο που χαρακτηρίζει τις δύο φάσεις
 επηρεάζει την δομή των ιόντων σπανίων



$\frac{dX}{dH}$ (arbitrary units)

Fig 1: (LaNd) tetra

Στα πλαίσια της μελέτης της δομής της ένωσης
 (La_{0.9}Nd_{0.1})Ba₂Cu₃O_{7-x} τετραγωνική δομή, έχει αναγνωριστεί
 χαρακτηριστικό φάσμα που αποδίδεται σε τριβή ιόντα Nd.