

ΧΡΗΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ EPR ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΟΙΟΤΙΚΟ ΕΛΕΓΧΟ
ΥΠΕΡΑΓΩΓΩΝ Gd-Ba-Cu-O

Ν.Γκούσκος (*), Χ.Λόντος(*), Β.Λυκοδήμος (*), Σ.
Παρασκευάς (+), Α.Κουφουδάκης (#), Χ.Μίτρος (#),
Ε.Γκάμπαρη-Seale (#) και Δ.Νιάρχος (#)

- (*) Φυσικό Τμήμα, Τομέας Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως
- (+) Χημικό Τμήμα, Τομέας Οργανικής Χημείας
Πανεπιστήμιο Αθηνών
- (#) Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος",
153-10 Αγία Παρασκευή, Αττικής

Περίληψη. Μελετήθηκαν με XRD (x-ray diffraction), μαγνητικές και EPR (electron paramagnetic resonance) μεθόδους πολυκρυσταλικά υλικά Gd-Ba-Cu-O στην ορθορομβική (υπεραγωγίμη) και τετραγωνική (μη-υπεραγωγίμη) φάση. Τα υλικά αυτά παρασκευάστηκαν κάτω από διαφορετικές συνθηκές θερμικής επεξεργασίας. Διαπιστώθηκε ότι οι υπεραγωγοί υψηλών θερμοκρασιών του τύπου 123 παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία στις μεταβολές των συνθηκών παρασκευής τους.

Abstract. The polycrystalline Gd-Ba-Cu-O compounds in the orthorhombic (superconducting) and the tetragonal (non-superconducting) phases have been studied by XRD, magnetic and EPR methods. These materials have been prepared by different thermal treatment. The conditions of sample preparation have influenced substantially on the physical properties of high temperature 123 superconductors

1. Εισαγωγή

Ενώσεις του τύπου $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, που παρασκευάστηκαν κάτω από διαφορετικές συνθήκες θερμικής επεξεργασίας, μελετήθηκαν στην υπεραγωγίμη και μη-υπεραγωγίμη (εξαιτίας έλλειψης οξυγόνου) κατάσταση με ακτίνες-X, μαγνητικές και EPR μεθόδους. Η αύξηση του αριθμού των κύκλων απόθεσης σε ατμόσφαιρα οξυγόνου ή ατμόσφαιρα ηλίου (He) (για την παρασκευή της μη-υπεραγωγίμης τετραγωνικής φάσης) είχε σαν αποτέλεσμα την ελάττωση του ποσοστού ξένων φάσεων και κατά συνέπεια την βελτίωση

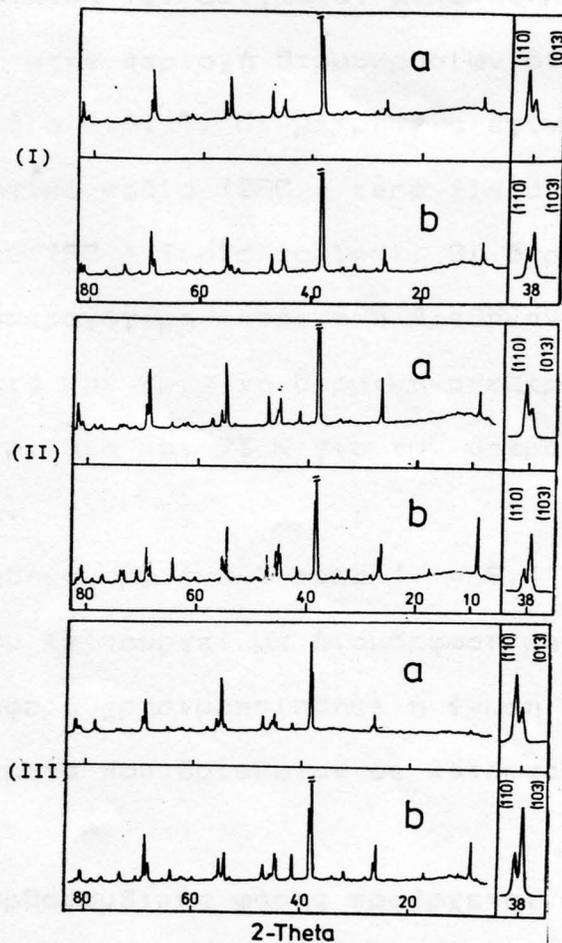
της ποιότητας του τελικού προϊόντος. Κάθε επιπρόσθετος κύκλος θερμικής επεξεργασίας προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας μετάβασης (T_c) στην υπεραγώγιμη κατάσταση, της οποίας η μέγιστη τιμή ήταν $T_c = 93$ K για υπεραγωγό $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Παράλληλα, οι διαφορετικές συνθήκες παρασκευής των δειγμάτων επηρεάζουν σημαντικά και το EPR φάσμα τους.

2. Πείραμα - Αποτελέσματα

Τρία δείγματα $Gd-Ba-Cu-O$ (I, II και III) παρασκευάσθηκαν με τη μέθοδο αντιδράσεων στερεάς κατάστασης. Σαν πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν στοιχειομετρικές ποσότητες των οξειδίων Gd_2O_3 , CuO και $BaCO_3$. Για την παρασκευή του δείγματος (I), ύστερα από την ανάμιξη των αρχικών υλικών, σχηματίσθηκαν ταμπλέτες που υπέστησαν ανόπτηση σε ατμόσφαιρα οξυγόνου σε τέσσερα στάδια διάρκειας 20 ωρών το καθένα και σε θερμοκρασίες 920, 925, 930 και 940 C αντίστοιχα. Ανάμεσα σε δύο διαδοχικά στάδια γινόταν άλεση του δείγματος και σχηματισμός καινούργιας ταμπλέτας. Το δείγμα II, σε κατάσταση σκόνης, υπέστη ανόπτηση σε ατμόσφαιρα οξυγόνου σε δύο στάδια, διάρκειας 20 ωρών το καθένα, σε θερμοκρασία 920 C και κατόπιν ψύχθηκε βραδέως σε θερμοκρασία δωματίου. Κατόπιν έγινε θερμική επεξεργασία του δείγματος πάλι σε κατάσταση σκόνης, σε ατμόσφαιρα οξυγόνου στους 940 C σε δύο διαδοχικά στάδια διάρκειας 12 ωρών το καθένα. Στη συνέχεια για να αυξηθεί η περιεκτικότητα του δείγματος σε οξυγόνο έγινε ανόπτηση σε ατμόσφαιρα οξυγόνου αρχικά για 6 ώρες στους 450 C και κατόπιν για άλλες 6 ώρες στους 400 C ενώ ακολούθησε βραδεία ψύξη στην θερμοκρασία δωματίου. Για την παρασκευή της τετραγωνικής φάσης των δειγμά-

των, έγινε θερμική επεξεργασία μέρους των στους 650 C με ροή He, για 6 ώρες και κατόπιν γρήγορη ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου (στην αναγωγική ατμόσφαιρα). Για την παρασκευή του δείγματος (III) τα δύο τελευταία στάδια της παραπάνω διαδικασίας επαναλήφθηκαν ^{χρ} μια φορά ένα κομμάτι του δείγματος (II).

Ο χαρακτηρισμός της δομής των δειγμάτων έγινε με ακτίνες-X χρησιμοποιώντας ένα Philips περιθλασίμετρο σκόνης με ακτινοβολία CoKα. Τα XRD φάσματα των δειγμάτων φαίνονται στο Σχ.1 ενώ



Σχ.1 XRD φάσματα των δειγμάτων (I), (II) και (III) σε ορθορομβική (a) και τετραγωνική φάση (b)

στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες πλεγματικές σταθερές.

Πίνακας 1

Δείγμα	ορθορομβική			τετραγωνική	
	a [Å]	b [Å]	c [Å]	a=b [Å]	c [Å]
(I)	3.8325(3)	3.8953(3)	11.6964(9)	3.8798(3)	11.7979(9)
(II)	3.8409(3)	3.9006(3)	11.6864(9)	3.8796(3)	11.8194(9)
(III)	3.8395(3)	3.8969(3)	11.6895(9)	3.8798(3)	11.8101(9)

Οι μαγνητικές ιδιότητες των δειγμάτων μελετήθηκαν με ένα PAR 155 μαγνητόμετρο, στην περιοχή θερμοκρασιών από 4.2 ως 100 K και σε μαγνητικό πεδίο 0.01 T. Οι μετρήσεις έγιναν ψύχοντας το δείγμα χωρίς μαγνητικό πεδίο (ZFC - zero field cooled) και με την παρουσία πεδίου (FC - field cooled). Οι θερμοκρασίες μετάβασης (T_c) στην υπεραγώγιμη κατάσταση βρέθηκαν: 83 K για το δείγμα με προσμίξεις και πριν τη θερμική επεξεργασία, 89 K μετά τη θερμική επεξεργασία και 93 K για τον υπεραγώγο που δεν περιείχε ξένες φάσεις.

Τα EPR φάσματα λήφθηκαν με ένα X-band ($\nu = 9.4$ GHz) φασματόμετρο Varian E-4 που λειτουργεί με διαμόρφωση μαγνητικού πεδίου 100 kHz. Σαν αναφορά χρησιμοποιήθηκε η ένωση DPPH. Οι μετρήσεις έγιναν σε δείγματα που βρίσκονταν σε κατάσταση σκόνης και ζυγίζαν 50 mg.

Το φάσμα EPR της ορθορομβικής φάσης προέρχεται από την υπέρθεση δύο φασματικών γραμμών με διαφορετικά πλάτη. Οι τιμές της g-παραμέτρου και του πλάτους (ΔH) αυτής της γραμμής για τα τρία δείγματα παρουσιάζονται στο Πίνακα 2. Το δείγμα καλύτερης ποιότητας δίνει $g = 1.999(10)$ που αντιστοιχεί με αρκετή ακρίβεια στην $S = 3/2$ θεμελιώδη κατάσταση των ιόντων Gd^{3+} . Για τα δύο άλλα

Πίνακας 2

Δείγμα	g	ΔH [T]
(I)	1.999(10)	0.2420(50)
(II)	2.018(10)	0.2790(50)
(III)	2.010(10)	0.2680(50)

Δείγματα η g-παράμετρος διαφέρει από την προηγούμενη τιμή. Επίσης διαφορά υπάρχει και στο πλάτος ΔH που φάνηκε να επηρεάζεται από την παρουσία ξένων φάσεων στα δύο δείγματα και που πιθανότατα είναι η αιτία για την παρατηρούμενη απόκλιση την g-τιμών. Οι προσμίξεις που υπάρχουν στα δύο δείγματα φαίνεται να επηρεάζουν τον χρόνο αποκατάστασης με το πλέγμα αλλά με τρόπο που δεν είναι δυνατό να ερμηνευθεί μόνο με τα συγκεκριμένα δεδομένα.

Η δεύτερη φασματική γραμμή έχει g, παράμετρο με τιμές $g = 2.216(5)$, $g = 2.031(5)$ και $g = 2.096(5)$ που αντιστοιχούν στο χαρακτηριστικό σήμα Cu^{2+} σε ορθορομβική τοπική συμμετρία. Στην μη-υπεραγώγιμη κατάσταση το EPR φάσμα των δειγμάτων αποτελείται από μια φαρδιά φασματική γραμμή. Η ένταση της γραμμής αυτής μεταβάλλεται για τα διαφορά δείγματα. Φαίνεται δε να εξαρτάται από την καθαρότητα τους.

Σε μια προηγούμενη εργασία [1] δείξαμε πώς η ποιότητα του δείγματος επηρεάζει σημαντικά και άλλες φυσικές ιδιοότητες όπως στο επιθερμικό φαινόμενο και αλληλεπίδραση ανταλλαγής.

Βιβλιογραφία

1. N. Guskos, G.P. Tribenris, M. Calamiotou, Ch. Trikalinos, A. Koufoudakis, C. Mitros, H. Samari-Seale, and D. Niarchos, *phys.stat.sol.(b)* 162, 243 (1990); 163, K69 (1991)