

EPR ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ Eu-Ba-Cu-O ΣΤΗΝ ΤΕΤΡΑΓΩΝΙΚΗ ΔΟΜΗ

Ν.Γκούσκος¹, Β.Λυκοδήμος¹, Χ.Λόγγος¹,
Ε.Γκάμπαρη-Seale², Α.Κουφουδάκης², Χ.Μήτρος², Δ.Νιάρχος²

¹Φυσικό Τμήμα, Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης,
Παν/ιο Αθηνών
²Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος"

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μεταξύ των ενώσεων του τύπου $ReBa_2Cu_3O_{7-δ}$ (Re=σπάνια γαία) ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν αυτές που περιέχουν άτομα Eu καθώς υπάρχει η δυνατότητα διοσθενή ιόντα Eu να αντικαταστήσουν τα ιόντα Ba^{2+} [1]. Προηγούμενη EPR μελέτη της ένωσης αυτής στην τετραγωνική της φάση έδειξε την παρουσία φασματικής γραμμής η οποία αποδόθηκε στην αλληλεπίδραση ανταλλαγής μέσω γεφυρωμάτων οξυγόνου μεταξύ ιόντων Eu^{2+} που καταλαμβάνουν τη θέση του βαρίου.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η ένωση $EuBa_2Cu_3O_{7-δ}$ στην τετραγωνική της φάση (ελλειπής οξυγόνου), που έχει υποστεί ιδιαίτερη θερμική επεξεργασία, με τη μέθοδο EPR και μαγνητικές μετρήσεις. Η περαιτέρω θερμική επεξεργασία των δειγμάτων φαίνεται να καταστρέφει τη σύζευξη ανταλλαγής μεταξύ των ιόντων Eu^{2+} και δίνει τη δυνατότητα ανίχνευσής τους με τη μέθοδο EPR καθώς και μελέτης της επίδρασης του κρυσταλλικού πεδίου.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Δείγματα με αρχική σύνθεση $EuBa_2Cu_3O_{7-δ}$ παρασκευάστηκαν με τη γνωστή μέθοδο αντίδρασης στερεάς κατάστασης. Κατόπιν των αρχικών XRD και EPR μετρήσεων [2] τα δείγματα υπέστησαν περαιτέρω θερμική επεξεργασία σε ροή οξυγόνου. Η τετραγωνική φάση παρασκευάστηκε με θερμική επεξεργασία σε αναγωγική ατμόσφαιρα He.

Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-x έδειξαν ότι οι πλεγματικές σταθερές της τετραγωνικής κυψελίδας παρέμειναν αμετάβλητες [2]. Το σχ.1 παρουσιάζει την αντίστροφη μαγνητική επιδεκτικότητα σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για διάφορα μαγνητικά πεδία. Είναι γνωστό ότι τα τρισθενή ιόντα Eu παρά την F_0 θεμελιώδη κατάστασή τους που έχει

μαγνητική ροπή $\mu = g\sqrt{J(J+1)}$ εμφανίζουν μια ενεργό μαγνητική ροπή $\mu_{eff} = 3.4\mu_B$ εξαιτίας της συνεισφοράς των θερμικά διεγερμένων σταθμών που βρίσκονται ενεργειακά κοντά στην θεμελιώδη κατάσταση. Στην παρούσα περίπτωση η ενεργός μαγνητική ροπή που υπολογίζεται απο την περιοχή υψηλών θερμοκρασιών είναι $\mu_{eff} = 4.1\mu_B$ /f.u. και είναι αρκετά

μεγαλύτερη της αναμενόμενης για ιόντα Eu^{3+} . Η απόκλιση αποδίδεται στην παρουσία σε μικρό ποσοστό ιόντων Eu^{2+} στη θέση του βαρίου οπότε η ένωση παίρνει τη μορφή $EuBa_{2-x}Eu_xCu_3O_{7-δ}$. Μια προσεγγιστική εκτίμηση του x απο τη συνεισφορά των ιόντων Eu^{2+} στην μαγνητική επιδεκτικότητα είναι $x \approx 0.07$.

πεδίου με βάση το μοντέλο υπέρβρεσης του Newman. Σύμφωνα με αυτό οι παράμετροι του κρυσταλλικού πεδίου b_m^m εκφράζονται ως εξής :

$$b_2^m = \sum_i K(\theta_i, \psi_i) \bar{b}_2(R_i) \quad (3)$$

όπου R_i , θ_i , ψ_i οι σφαιρικές συντεταγμένες του i -γειτονικού ιόντος [5]. Ειδικότερα :

$$b_2^o = \sum_i 1/2 (3\cos^2\theta - 1) \bar{b}_2(R_i) \quad (3a)$$

$$\text{όπου } \bar{b}(R_i) = \bar{b}(R_o) (R_i/R_o)^{t_2} \quad (3b)$$

Η \bar{b}_2 είναι παράμετρος που εξαρτάται από τη φύση του γειτονικού ιόντος και την αλληλεπίδρασή του με το κεντρικό ιόν ενώ R_i είναι η μεταξύ τους απόσταση. Οι αποστάσεις και οι γωνίες του Eu^{2+} στη θέση του βαρίου από τα γειτονικά O^{2-} υπολογίσθηκαν με βάση τα δεδομένα της [6]

$$R_1 = 2.787 \text{ \AA}, R_2 = 2.98 \text{ \AA}, R_3 = 2.94 \text{ \AA}$$

$$\theta_1 = 100^\circ, \theta_2 = 139.4^\circ, \theta_3 = 41.3^\circ$$

Σύμφωνα με την (3a) υπολογίζεται :

$$b_2^o = -1.8b_{2(1)} + 1.44b_{2(2)} + 1.4b_{2(3)}$$

Οι τιμές των \bar{b}_2 υπολογίσθηκαν με

βάση την ακτινική του εξάρτηση για

ιόντα O^{2-} [6], δίνοντας τελικά $b_2 \approx$

$-5 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, που συμφωνεί πολύ καλά

με την πειραματική τιμή. Η τιμή

αυτή θα πρέπει να θεωρηθεί ελαφρά

μειωμένη λόγω της μερικής κατάληψης

της θέσης O(1).

Το ίδιο μοντέλο χρησιμοποιήθηκε για

να εκτιμηθεί η b_4 παράμετρος.

Λαμβάνοντας υπόψη τις τρεις ομάδες

οξυγόνων υπολογίσθηκε $b_4 \approx 0.3b_4$ και

με βάση την τάξη μεγέθους της \bar{b}_4

για τις αντίστοιχες αποστάσεις [6]

βρέθηκε $b_4 \approx 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ δικαιολογώντας την αρχική υπόθεση να μη ληφθεί

υπόψη στον υπολογισμό του φάσματος.

Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 17 K εμφανίζεται η φασματική γραμμή

η οποία προέρχεται από την αλληλεπίδραση ανταλλαγής μεταξύ ιόντων

διοξειδίου Cu. Η έντασή της μπορεί να περιγραφεί από τη σχέση [7] :

$$I \approx 1/T [3 + \exp(J/kT)] \quad (5)$$

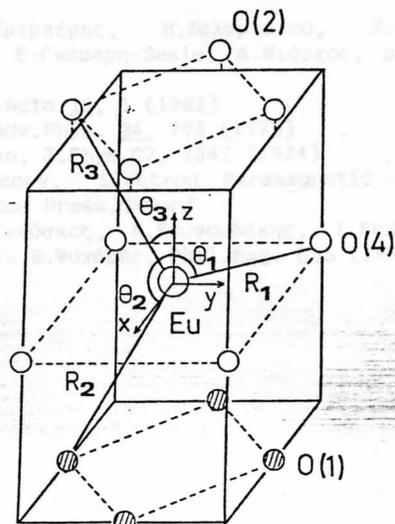
όπου J η σταθερά της αλληλεπίδρασης ανταλλαγής. Η τιμή της

υπολογίζεται προσεγγιστικά σε 29 cm⁻¹ και συμφωνεί ικανοποιητικά με

τις τιμές που έχουν βρεθεί για άλλα μέλη της σειράς $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ στην

τετραγωνική φάση [8]. Η g παράμετρος εμφανίζει αύξηση σε θερμοκρασίες

χαμηλότερες των 10 K ενώ το πλάτος παρουσιάζει κάποια ελάχιστη τιμή



σχ.3

στην ίδια περιοχή θερμοκρασίας. Αυτή η ολίσθηση της γραμμής και η ανώμαλη συμπεριφορά του πλάτους υποδηλώνουν την ύπαρξη μαγνητικής μετάβασης φάσης γύρω στους 10K σε συμφωνία με προηγούμενη μελέτη [8].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. N.E.Alekseevski, A.V. Mitin, V.I.Nizhanovskii, I.A.Garifullin, N.N.Garifyanov, G.G.Khallin, E.P.Khylbov, B.I.Kochalaeu, L.R.Tagirov, *J.Low-Temp.Phys.* **77**, 87 (1989)
2. Ν.Γκούσκος, Μ.Καλαμιώτου, Χ.Λόντος, Β.Λυκοδήμος, Α.Κουφουδάκης, Χ.Μήτρος, Ε.Γκάμαρη-Seale και Δ.Νιάρχος, *J.Phys.Chem.Solids* **53**, 211 (1992)
3. Ν.Γκούσκος, Γ.Π.Τριμπέρης, Μ.Καλαμιώτου, Χ.Τρικαλινός, Α.Κουφουδάκης, Χ.Μήτρος, Ε.Γκάμαρη-Seale, Δ.Νιάρχος, *phys.stat.sol. (b)* **162**, 243 (1990)
4. R.Odermatt, *Helv.Phys.Acta* **15**, 1 (1981)
5. D.J.Newman, W.Urban, *Adv.Phys.* **24**, 793 (1975)
6. E.J.Stedman, D.J.Newman, *J.Phys.C7*, 2347 (1974)
7. A.Abraham and B.Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", Clarendon Press, Oxford
8. Ε.Γκάμαρη-Seale, Ν.Γκούσκος, Α.Κουφουδάκης, Ι.Κρυκ, Χ.Μήτρος, Β.Λυκοδήμος, Δ.Νιάρχος και Β.Ψυχάρης, *Phil.Mag.* **B65** (1992)

**ΕΡΡ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΕΠΙΔΕ-
ΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ**

$\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\gamma}$

Ν. Γκούσκος¹, Β. Λυκόδημος¹, Χ. Λόγτος¹,
Ε. Γκάμαρη-Seale², Α. Κουφοθάκης², Χ.
Μήτρος².

1. Φυσικό Τμήμα, Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Παν/ο Αθηνών.
2. ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος", Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών.

Μελετάται η οξειδοτική κατάσταση του Eu στην ένωση $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\gamma}$ στην αποξυγωνωμένη τετραγωνική φάση. Στη θερμοκρασία υγρού ηλίου υπάρχουν δύο γραμμές συντονισμού ΕΡΡ προερχόμενες από δύο διαφορετικά κέντρα. Η εντονότερη φασματική γραμμή με $g=2.268(5)$ και πλάτος $\Delta H=0.051(1)\text{T}$ προέρχεται από την αλληλεπίδραση των ιόντων Cu ενώ η μικρότερης έντασης γραμμή προέρχεται από την διάσπαση της βασικής ενεργειακής στάθμης $S_{7/2}$ των ιόντων Eu^{2+} από το κρυσταλλικό πεδίο με παράμετρο της Χαμιλτονιανής του $S_{7/2}$ $b_0^2=1/4 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$. Η διάσπαση από το κρυσταλλικό πεδίο περιγράφεται ικανοποιητικά από τη πρότυπο της υπέρθεσης του Newman. Οι μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας δείχνουν την πιθανή ύπαρξη δύο βαθμίδων οξείδωσης του Eu, Eu^{2+} και Eu^{3+} σε μικρή αναλογία.

VIII Πανελλήνιο Συνέδριο
Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως
Ιωάννινα 22-25 Σεπτεμβρίου 1992

ΤΟΜΟΣ ΠΡΑΚΤΙΚΩΝ
Ιωάννινα, 22-25 Σεπτεμβρίου '92