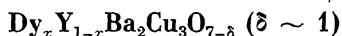


УДК 537.312.62+538.945+548:537.611.45

© 1991

СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В СИСТЕМЕ

В. П. Дьяконов, Г. Г. Левченко, В. И. Маркович,
Ю. Ф. Ревенко, И. М. Фита

В системе $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \sim 1$) при $x=0.7 \div 1.0$ исследованы температурные зависимости магнитной восприимчивости в постоянном магнитном поле $0 < H < 20$ кЭ в области температур 0.4–4.2 К. Для всех концентраций иона Dy^{3+} на зависимости $\chi(T)_H$ ($H \neq 0$) присутствует особенность в виде скачка. Получены зависимости температуры скачка T_H и его величины от магнитного поля. На зависимостях электросопротивления от температуры также обнаружены особенности, характерные для структурного фазового перехода. Присутствие гистерезиса на $\chi(T)_H$ в окрестности T_H и особенностей на термограммах свидетельствует о первом роде фазового перехода, с которым связаны скачки магнитной восприимчивости.

В работе [1] сообщаются результаты измерения магнитной восприимчивости $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \sim 1$) в зависимости от температуры и магнитного поля. На зависимостях $\chi(T)_H$ в районе температур 2.2–2.3 К обнаружен скачок восприимчивости, который с ростом магнитного поля становится более четко выраженным, сдвигается в сторону высоких температур и возрастает по величине, достигая максимального значения при $H \sim 8$ кЭ, а затем начинает уменьшаться. В полях $H \geq 20$ кЭ зависимости $\chi(T)_H$ не проявляют заметных особенностей.

Анализируя эти результаты, мы обратили внимание на аналогичность поведения температурной зависимости восприимчивости в постоянном магнитном поле у $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \sim 1$) и соединений DyAsO_4 и DyVO_4 [2], в которых скачок восприимчивости в магнитном поле связан со структурным фазовым переходом (СФП), обусловленным кооперативным эффектом Яна—Теллера (КЭЯТ) [3, 4]. При этом представлялась существенной схожесть локального окружения ионов Dy^{3+} в соединениях DyAsO_4 , DyVO_4 , $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \sim 1$), что, так же как и поведение $\chi(T)_H$, свидетельствовало в пользу предположения об одинаковой природе аномального поведения восприимчивости в магнитном поле.

Известны работы [5, 6], в которых КЭЯТ исследован в твердых растворах $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$, $\text{Dy}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4$. Установлено, что в области больших концентраций иона Dy^{3+} температура КЭЯТ этих соединений пропорциональна концентрации (до $x=0.8$ для $\text{Dy}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4$ и до $x=0.6$ для $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$); при более низких значениях x температура перехода T_H резко падает, что удовлетворительно описывается модифицированной теорией молекулярного поля [5, 6]. Поэтому представляет интерес выяснение влияния концентрации редкоземельного (РЗ) иона на характер магнитного поведения системы $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \sim 1$), температуру фазового перехода T_H , а также воздействие этого перехода на транспортные характеристики металлооксидов.

Измерение магнитной восприимчивости несверхпроводящих образцов $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \sim 1$) проведено в области температур 0.4–4.2 К и магнитных полей $0 < H < 20$ кЭ для концентраций РЗ иона $x=1.0, 0.9, 0.8, 0.7$. Применялся индукционный метод на переменном токе ($f=$

$\approx 30 \div 3000$ Гц, ~ 5 Э). Постоянное магнитное и модулирующее поля, создаваемые сверхпроводящим соленоидом и модуляционной катушкой, направлены вдоль оси цилиндрического образца ($\varnothing \approx 2$ мм, $l \approx 6$ мм, $m \sim 0.15$ г). Снятие температурных зависимостей электропроводности и магнитосопротивления осуществлялось на установке туннельного спектрометра на переменном токе ($f=2$ кГц) с использованием вожженных в образец серебряных контактов. ВТСП-керамики состава $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ изготавливалась по стандартной технологии [7].

Результаты измерений показывают, что зависимости $\chi(T)_H$ соединений $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \sim 1$) ($x=0.9, 0.7$) проявляют те же особенности, какие были обнаружены у $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \sim 1$). Это видно из рис. 1, где представлены зависимости $\chi(T)_H$ для $x=0.9$. Однако если в поле $H=3$ кЭ в $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ $T_n \approx 2.3$ К, то скачок на зависимости магнитной восприимчивости для $x=0.7, 0.9$ при этом значении магнитного поля реализуется лишь при $T_n \approx 2.4$ К. По особенностям на кривых $\chi(T)_H$ были построены полевые зависимости температуры скачка T_n (рис. 2). Эти зави-

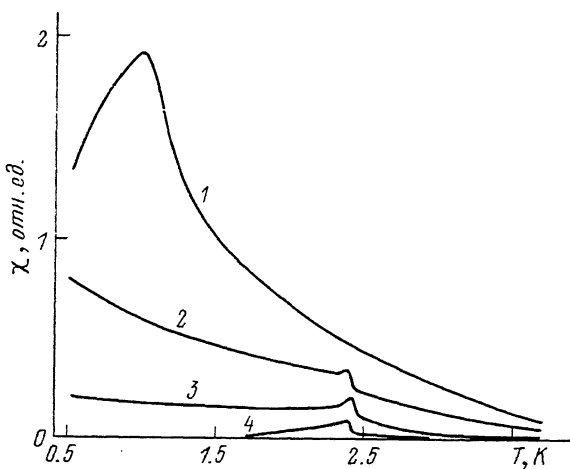


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости $\text{Dy}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \sim 1$) от температуры в постоянном магнитном поле. $H=0$ (1), 3.5 (2), 9.0 (3), 15 кЭ (4).

симости $T_n(H)_x$ различны для разных концентраций РЗ иона. Так, при $x=1.0$ T_n монотонно возрастает с ростом магнитного поля ($T_n \approx 2.23$ К при $H=0$ и $T_n \approx 2.44$ К при $H=18$ кЭ), а при $x=0.9, 0.7$ T_n слабо зависит от магнитного поля, причем при $H > 15$ кЭ T_n для образцов с $x=0.9, 0.7$ даже несколько уменьшается с ростом поля. Такое поведение T_n при разбавлении существенно отличается от наблюдаемого в системах $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$, $\text{Dy}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4$ [5, 6].

Сравнивая поведение парамагнитной восприимчивости $\chi(T)_H$ для $x=1.0, 0.9, 0.7$, отмечаем идентичность изменения скачка восприимчивости $\Delta\chi$ с ростом магнитного поля для всех исследованных концентраций Dy^{3+} (поэтому на рис. 3 представлена зависимость лишь для $x=0.7$): $\Delta\chi$ растет, достигая максимального значения при $H \approx 8$ кЭ, а затем уменьшается.

Были проведены измерения $\chi(T)_H$ на различных частотах модулирующего поля, так как для КЭЯТ характерна частотная зависимость T_n . Однако в наших измерениях какой-либо частотной зависимости в интервале $30 \text{ Гц} \leq f \leq 3000 \text{ Гц}$ обнаружено не было.

Важную информацию о природе СФП могли бы дать тепловые измерения. Известен целый ряд измерений теплоемкости $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [8-11] в температурном интервале, включающем T_n , однако на полученных температурных зависимостях теплоемкости $C(T)$ отсутствуют особенности в районе T_n .

Это может быть связано с тем, что в большинстве работ измерения теплоемкости проводились на сверхпроводящих образцах (за исключением [9]), а также с проведением измерений в отсутствие магнитного поля. Дело в том, что и на зависимости $\chi(T)_H$ для концентрации Dy^{3+} $x = 0.9, 0.7$ скачки $\Delta\chi$ не удается наблюдать в нулевом магнитном поле, а при $x = 1.0$ зависимость $\chi(T)_{H=0}$ имеет точку перегиба в районе T_n , которая с ростом

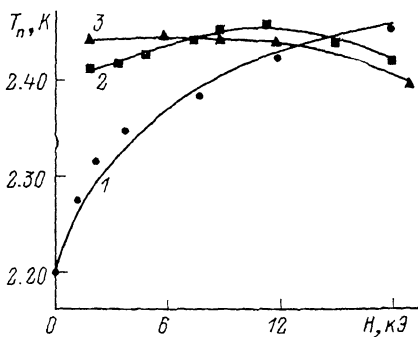


Рис. 2. Зависимость температуры перехода T_n от магнитного поля в системе $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \sim 1$). $x=1$ (1), 0.9 (2), 0.7 (3).

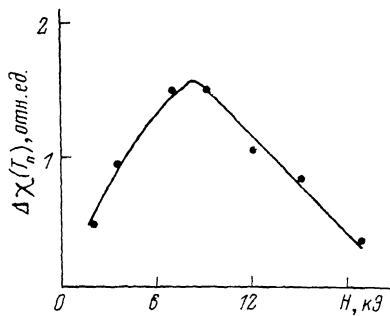


Рис. 3. Зависимость величины скачка восприимчивости при T_n от магнитного поля в $\text{Dy}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \sim 1$).

поля трансформируется в скачок магнитной восприимчивости. К сожалению, нам неизвестны измерения теплоемкости $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ для образцов тетрафазы ($\delta \sim 1$) в магнитном поле в этой области температур, результаты которых могли бы дать независимую информацию о предполагаемом структурном превращении в $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \sim 1$).

Характерным для исследованных соединений диспрозия является ярко выраженный гистерезис температурной зависимости магнитной

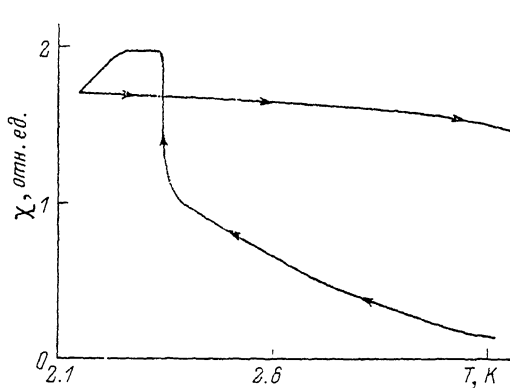


Рис. 4. Зависимость $\chi(T)$ $\text{Dy}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при понижении и росте температуры в магнитном поле 7.2 кЭ.

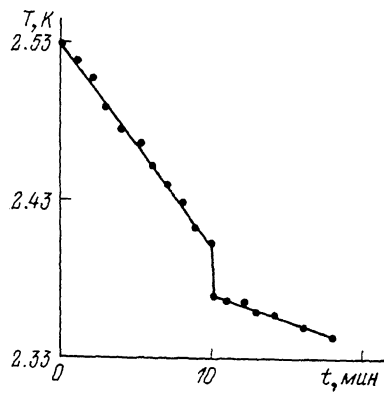


Рис. 5. Характерная термограмма $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \sim 1$) в магнитном поле 7.8 кЭ.

восприимчивости в магнитном поле в окрестности T_n (на рис. 4 представлена $\chi(T)_H$ $\text{Dy}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при понижении и росте температуры в магнитном поле $H = 7.2$ кЭ).

Результаты измерения термограмм показывают, что при T_n имеет место скачкообразное понижение температуры (рис. 5), которое свидетельствует о сильном поглощении тепла системой. Эксперимент проводился следующим образом: при температуре, существенно большей, чем T_n , устанавливался линейный температурный ход, т. е. небольшая скорость охлаждения катушки с образцом и находящегося рядом с ним термометра (~ 0.01 К/мин), который сохранялся до T_n , а при $T \approx T_n$ температура, регистрируе-

мая термометром, резко уменьшалась на $\Delta T \approx 0.02 \div 0.03$ К в течение 10–20 с, затем снова восстанавливалась линейный температурный ход. Эффект удивительно сильный с учетом того, что масса образца существенно меньше массы катушек и термометра (для измерения температуры использовался угольный термометр сопротивления ТСУ-2, изготовленный во ВНИИФТРИ). Различие в величине температурных ходов выше и ниже T_c (рис. 5), по-видимому, связано с отличием теплоемкостей системы до и после перехода.

На рис. 6 показано влияние исследуемого фазового перехода на электро-сопротивление несверхпроводящей керамики $\text{Dy}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \sim 1$), температурная зависимость которого представлена в координатах, свойственных для андерсоновской локализации. Кривые, соответствующие одному и тому же образцу, сняты до (кривая 1) и после (кривая 2) некото-

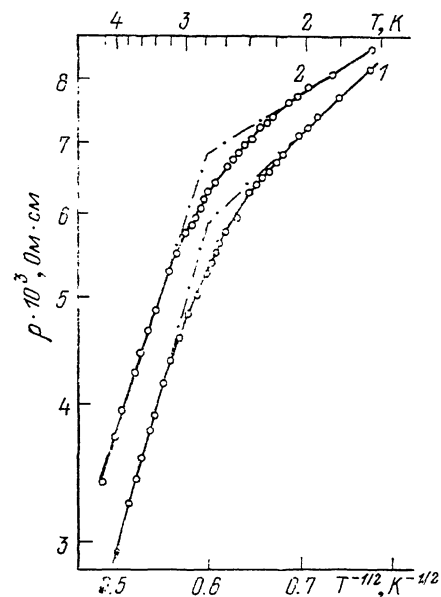


Рис. 6. Температурная зависимость сопротивления керамики $\text{Dy}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \sim 1$) в области структурного перехода.

Кривые 1 и 2 сняты на одном образце до и после старения.

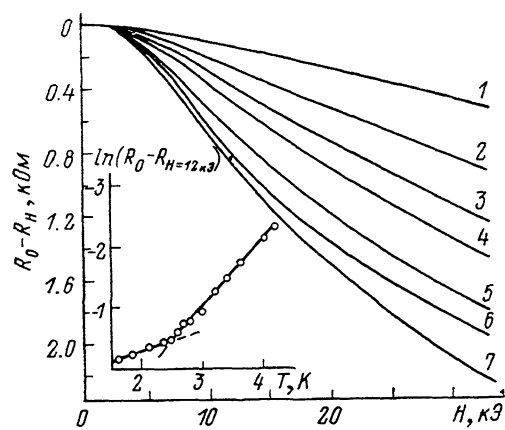


Рис. 7. Кривые магнитосопротивления $\text{Dy}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \sim 1$) в области низкотемпературного фазового перехода и его проявление (см. вставку) в проводимости в магнитном поле. $T=4.0$ (1), 3.4 (2), 3.0 (3), 2.7 (4), 2.5 (5), 2.3 (6), 1.65 К (7).

рого временного цикла старения. Общий ход изменения сопротивления подчиняется закону $\rho(T) \sim \exp(T_0/T)^{1/2}$, описывающему поведение систем с сильной локализацией носителей заряда с учетом электронного взаимодействия. В области фазового превращения наблюдается широкий плавный переход с одной на другую экспоненциальную зависимость $\rho(T)$ с меньшей величиной T_0 для более низких температур.

Воздействие структурного перехода на проводимость керамики в магнитном поле продемонстрировано в измерениях магнитосопротивления, семейство кривых которого для разных температур представлено на рис. 7. Наблюдаемое отрицательное магнитосопротивление объясняется делокализацией носителей заряда в магнитном поле в рамках модели сильно локализованных электронных систем [12]. Обнаружена различная скорость изменения $\rho(T)_H$ до и после фазового перехода, как это показано на вставке рис. 7 для случая $H=12$ кЭ.

Полученные результаты указывают на заметное влияние происходящих фазовых изменений в диспрозиевых металлооксидах на транспортные характеристики. Проводимость этих слоистых материалов обусловлена дырками в $\text{Cu}(2)\text{O}$ -слоях, между которыми расположены редкоземельные ионы. Поэтому любые изменения, происходящие с этими ионами под внешним воздействием (будь то температура или магнитное поле), должны влиять

на их ближайшее окружение. В первую очередь этому влиянию, по-видимому, должны подвергнуться ионы O_3 , уже изначально смещенные из плоскости в сторону Y - или R_3 -иона. И как следствие этих структурных искажений должны появиться изменения в кинетических характеристиках. Особенно заметный эффект должен быть в поведении оптически активных мод колебаний A_g и B_{2g} в области частот 340 и 440 см^{-1} в экспериментах по комбинационному рассеянию света.

Таким образом, данные измерений магнитной восприимчивости, электросопротивления, магнитосопротивления показывают наличие СФП в системе $Dy_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($\delta \sim 1$), а результаты измерения термограмм (рис. 5) и присутствие сильного гистерезиса на $\chi(T)_H$ однозначно свидетельствуют о том, что при T_H происходит фазовый переход первого рода с сильным поглощением тепла.

Работа поддерживается Научным советом по проблеме ВТСП и выполняется в рамках проекта № 619 Государственной программы «Высокотемпературная сверхпроводимость».

Список литературы

- [1] Дьяконов В. П., Левченко Г. Г., Маркович В. И., Свистунов В. М., Фита И. М. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 7. С. 90—96.
- [2] Hudson R. P., Magnum B. W. // Phys. Lett. 1971. V. 36A. N 3. P. 157—158.
- [3] Pytte E. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. N 3. P. 932—941.
- [4] Elliott R. J., Harley R. T., Hayes W., Smith S. R. P. // Proc. Roy. Soc. 1972. V. A328. N 1573. P. 217—266.
- [5] Harley R. T., Hayes W., Perry A. M., Smith S. R. P., Elliott R. J., Saville I. D. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1974. V. 7. N 17. P. 3145—3160.
- [6] Bingham D., Morgan M. J., Gashion J. D. // Solid State Commun. 1982. V. 44. N 4. P. 517—520.
- [7] Дробязин В. И., Дорошенко Н. А., Иванченко Ю. М., Половнева С. П., Шахов А. П., Ефимов Ю. В., Мясникова Е. А. // Препринт ДонФТИ АН УССР. Донецк, 1989. № 89-5. С. 1—7.
- [8] Maple M. B., Dallichaouch Y., Ferreira J. M., Hake R. R., Lee B. W., Neumeier J. J., Torikachvili M. S., Yang K. N., Zhov H. // Physica. 1987. V. 148B. P. 155—162.
- [9] Nakazama Y., Ishikawa M., Takalatane T. // Physica. 1987. V. 148B. P. 404—407.
- [10] Ramirez A. P., Shneemeyer L. F., Waszczak J. V. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 13. P. 7145—7147.
- [11] Dunlap B. D., Slaski M., Hinks D. G., Soderholm L., Beno M., Zhang K., Segre C., Grabtree G. W., Kwok W. K., Malik S. K., Schuller J. K., Jorgensen J. D., Sugai Z. // J. Magn. Magn. Mater. 1987. V. 68. N 2. P. L139—L144.
- [12] Lee P. A., Ramakrishnan T. V. // Rev. Mod. Physics. 1985. V. 57. N 2. P. 287—337.

Донецкий физико-технический
институт АН УССР

Поступило в Редакцию
29 декабря 1990 г.