

УДК 537.312.62

© 1991

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КЕРАМИКЕ $YBa_2Cu_3O_y$ ($6.0 < y \leq 7.0$)

*Ф. Н. Буханько, Н. А. Дорошенко, В. И. Каменев,
Л. В. Лукьяненко, В. А. Мишин, Л. Т. Цымбал,
С. Н. Кудряшова*

Экспериментально исследованы зависимости параметров решетки, температуры перехода в сверхпроводящее состояние, СВЧ диэлектрической проницаемости и спектров ЭПР от кислородного индекса в керамике $YBa_2Cu_3O_y$ ($6.0 < y \leq 7.0$). При критических значениях $y=6.3$, 6.45 и 6.65 наблюдались резкие изменения свойств, связанные с образованием упорядоченных структур кислорода в CuO слоях. Рассмотрены микроскопические модели структурных, электронных и магнитных фазовых превращений в системе $YBa_2Cu_3O_y$, вызванных интеркалированием кислорода.

Известно, что изменение содержания кислорода в соединениях $YBa_2Cu_3O_y$, вызванное термообработкой, приводит к структурным фазовым превращениям, тесно связанным с изменениями электронных и магнитных свойств. Увеличение кислородного индекса y в основном обусловлено ростом концентрации интеркалированного кислорода в CuO базисных плоскостях. Для описания процесса заполнения CuO слоев кислородом и образования упорядоченных структур в ряде работ была использована двумерная модель Изинга, что позволило произвести строгий расчет фазовой диаграммы $YBa_2Cu_3O_y$ [1-3]. Предполагалось, что при заполнении кислородных вакансий в CuO слоях возникают пары соседних ионов кислорода, отличающиеся по величине и знаку взаимодействия друг с другом. В парах $O-Cu-O$ соседние ионы кислорода разделены медью и притягиваются, что способствует формированию кластеров в виде $Cu-O$ цепочек по мере заполнения базисных плоскостей. В парах $O-O$ ближайших и дальних соседей анионы кислорода отталкиваются друг от друга вследствие кулоновского взаимодействия, что препятствует образованию пар ближайших соседей кислорода и вызывает расталкивание $Cu-O$ цепочек, возникающих при заполнении базисных CuO плоскостей. Учет сил притяжения и отталкивания в кислородных парах позволил объяснить существование нескольких упорядоченных структур интеркалированного кислорода в модели квадратной решетки Изинга и рассчитать фазовую диаграмму $YBa_2Cu_3O_y$, во многом согласующуюся с экспериментальными результатами [2]. Недостатком рассмотренных моделей фазовых переходов является отсутствие учета изменений электронной и магнитной структур при интеркаляции кислорода. Дальнейшее развитие микроскопической теории фазовых превращений в соединениях $YBa_2Cu_3O_y$ нуждается в комплексном экспериментальном исследовании.

Целью данной работы являются установление взаимосвязи между структурными фазовыми переходами и изменением электронных и магнитных свойств в $YBa_2Cu_3O_y$ ($6.0 < y \leq 7.0$), а также изучение природы концентрационных фазовых переходов в этих соединениях. Для этого проведено детальное экспериментальное исследование зависимостей параметров решетки, СВЧ диэлектрической проницаемости и парамагнит-

ной восприимчивости, измеренных при 300 К, а также температуры перехода в сверхпроводящее состояние от концентрации интеркалированного кислорода в нескольких партиях образцов иттриевой керамики.

1. Методика приготовления образцов

Исходные образцы керамики $YBa_2Cu_3O_y$ были синтезированы взаимодействием в интервале температур 750—900 °С нитрата бария (ч. д. а.) окислов меди (ч. д. а.) и Y_2O_3 (марки МГР), взятых в мольном соотношении 2 : 3 : 0.5 соответственно. Синтезированный порошкообразный продукт прессовался под давлением 3.7 т/см² в диски размером 15×2 мм и спекался при температуре 950—970 °С в течение 5 ч с последующим охлаждением со скоростью 150 °С/ч до комнатной температуры с промежуточными выдержками по 2—3 ч при температурах 900 и 550 °С. Полученные таблетки представляли собой однофазную, по рентгеновским данным, сверхпроводящую керамику с ромбической симметрией решетки и $T_c \approx 90$ К. Чтобы избежать влияния возможного разброса свойств в различных таблетках на результаты эксперимента, мы использовали для получения каждой партии образцов одну из таблеток, разделив ее на десять равных частей-сегментов. Для получения образцов с различным значением кислородного индекса использовался общепринятый метод закалки образцов в жидком азоте после достижения равновесия между кислородом в образце и атмосфере при выбранных температурах отжига T_a в интервале 400—950 °С. Закаленные сегменты керамики растирались в мелкий порошок в агатовой ступке, который в дальнейшем являлся объектом исследования с помощью различных методов.

2. Методы исследования

Определение кислородного индекса производилось методом термогравиметрии с помощью лабораторных аналитических весов ВЛР-200, позволяющих определять массу образца с точностью не хуже $\pm 1.5 \cdot 10^{-4}$ г. На основе гравиметрических данных были рассчитаны и построены кривые относительного изменения кислородного индекса, калибровка которых проводилась с помощью рентгена.

Метод дифракции рентгеновских лучей использовался в данной работе для контроля гомогенности образцов, калибровки кривых $y(T_a)$, а также для установления особенностей в изменениях параметров решетки, вызванных изменением стехиометрии образцов. Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре ДРОН-1.5 в медном излучении. Определение параметров a , b и c кристаллической решетки производилось по рефлексам рентгенограмм (200), (020) и (006) соответственно.

Для измерения температуры перехода в сверхпроводящее состояние использовался общепринятый метод диамагнитного отклика. Запись диамагнитного отклика производилась на частоте 1 МГц в интервале температур 4.2—100 К. За температуру T_c принималась температура, соответствующая началу перехода в сверхпроводящее состояние.

Измерения диэлектрической проницаемости $\epsilon_{свч}$ проводились на частоте $f=9.2$ ГГц резонансным методом по изменению частоты нагруженного образцом резонатора [4]. Для измерений использовался высокодобротный цилиндрический резонатор, в котором возбуждалось колебание H_{011} . В этом случае возможно исследование материалов с относительно высокими значениями поляризуемости и потерь. Образец в виде порошка засыпался в тонкую стеклянную ампулу, расположенную вдоль оси цилиндрического резонатора. Сдвиг частоты резонатора, пропорциональный действительной части комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$, происходил за счет взаимодействия образца с азимутальной компонентой электрического поля. Измерение изменений частоты колебания резонатора δf производилось с помощью электронно-счетного

частотомера ЧЗ-46; при этом использовалась автоматическая подстройка частоты задающего СВЧ генератора по рабочему резонатору.

Метод ЭПР в данной работе использовался с целью обнаружения и изучения свойств локализованных магнитных моментов. Запись спектров ЭПР производилась на промышленной установке SE/X-2544 фирмы «Радиопан» на частоте $f=9.4$ ГГц. Использование образцов в виде порошков позволило уменьшить влияние экранирования микроволнового поля и формы образца на результаты эксперимента и повысить чувствительность записи спектров ЭПР.

3. Результаты и обсуждение

Исходные таблетки исследованных нами образцов иттриевой керамики имели кислородный индекс, близкий к семерке. Термогравиметрические кривые, построенные для различных партий, мало отличались. Значительный выход кислорода из образцов при изобарическом отжиге в воздушной атмосфере наблюдался лишь при температурах выше 400°C . Вблизи 700°C имело место резкое ускорение выхода кислорода, отмеченное нами также при проверочной термообработке образцов в равновесных условиях без последующей их закалки в жидком азоте. Согласно

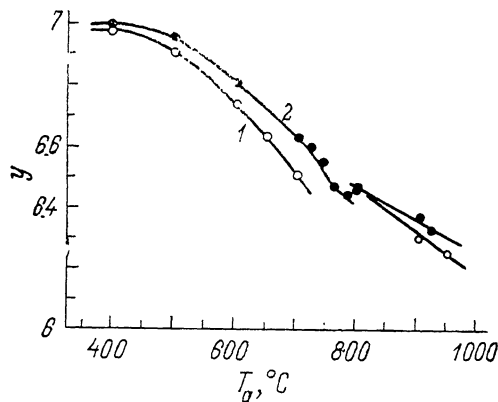


Рис. 1. Зависимости кислородного индекса от температуры отжига.

1, 2 — первая и третья партии иттриевой керамики.

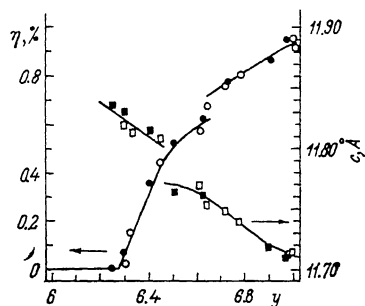


Рис. 2. Зависимости параметров кристаллической решетки от кислородного индекса.

Светлые и темные точки — первая и вторая партии иттриевой керамики.

рассчитанным зависимостям кислородного индекса от температуры отжига (рис. 1), вблизи $y \approx 6.45$ наблюдался аномальный излом графиков. Аномалия скорости выхода кислорода более детально исследована нами для третьей партии керамики. Из рис. 1 видно, что при температуре отжига $T_a \approx 700^\circ\text{C}$, соответствующей индексу $y \approx 6.5$, происходит непрерывное ускорение выхода кислорода, которое по мере роста температуры замедляется с выходом на плато и сопровождается небольшим скачком содержания кислорода вблизи $y \approx 6.45$ при температуре отжига 800°C в сторону роста кислородного индекса. Значительно больший скачок кислородного индекса при той же температуре отжига наблюдался нами в диспрозиевой керамике. При температурах отжига выше 800°C скорость выхода кислорода значительно меньше, чем при промежуточных температурах. При этом зависимость y от температуры отжига близка к линейной.

Зависимости параметров решетки a , b и c от содержания интеркалированного кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ также носят немонотонный характер. Как видно из рис. 2, при значениях $6.0 < y < 6.3$ решетка имеет тетрагональную симметрию. Ромбические искажения, определяемые параметром ромбичности $\eta = (b-a)/(b+a)$, появляются вблизи $y \approx 6.3$ и линейно

растут с ростом кислородного индекса. Вблизи $y \approx 6.5$ наблюдается замедление роста T_c , что приводит к образованию плато в интервале $6.45 < y < 6.65$. Вблизи критического значения $y = 6.65$ происходит скачкообразное увеличение ромбичности решетки. В интервале значений $6.65 < y \leq 7.0$ ромбические искажения линейно растут с ростом концентрации кислорода в CuO слоях со скоростью, значительно меньшей, чем в интервале $6.3 < y < 6.45$. Концентрационная зависимость параметра c в исследованном нами интервале значений y близка к линейной, но также содержит две особенности — скачок вблизи $y \approx 6.45$ и плато в интервале $6.45 < y < 6.65$ (рис. 2). Следует отметить, что аналогичные скачки и плато структурных параметров наблюдались нами также и в диспрозиевой керамике.

Как видно из рис. 2, 3, сверхпроводимость и ромбические искажения решетки в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ появляются одновременно вблизи $y \approx 6.3$. Особо следует отметить наличие плато в зависимостях структурных параметров

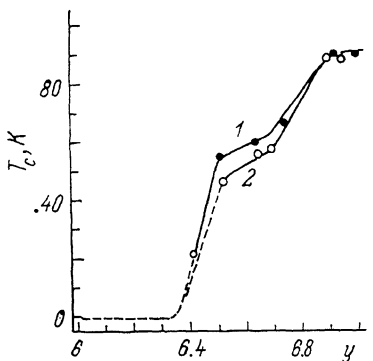


Рис. 3. Зависимости температур перехода в сверхпроводящее состояние от кислородного индекса.

1, 2 — первая и вторая партии иттриевой керамики.

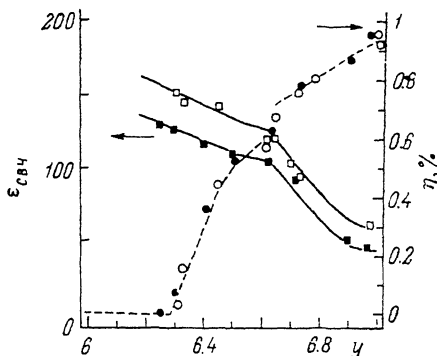


Рис. 4. Зависимости СВЧ диэлектрической проницаемости и параметра η кристаллической решетки от кислородного индекса.

Светлые и темные точки — первая и вторая партии иттриевой керамики.

и температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c при одних и тех же значениях кислородного индекса, соответствующих областям стабилизации орто-I фазы с $T_c \approx 90$ К и орто-II фазы с $T_c \approx 50$ К. При промежуточных значениях кислородного индекса температура перехода в сверхпроводящее состояние линейно уменьшается по мере роста дефицита кислорода.

Согласно [2], упорядоченные фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ существуют только вблизи значений $y = 6.0, 6.5$ и 7.0 , а при промежуточных значениях реализуются двухфазные смеси состояний. Полученные нами плато в зависимостях структурных параметров и T_c от кислородного индекса соответствуют областям стабильности упорядоченных структур. Согласно нашим результатам, при комнатной температуре тетрагональная фаза устойчива в области значений $6.0 < y \leq 6.3$. В тетрагональной фазе кислородные позиции в CuO базисных плоскостях заняты случайно и сверхпроводимость в образцах отсутствует. Из рис. 2, 3 следует, что сверхпроводящая ромбическая орто-I фаза с высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние $T_c \approx 90$ К устойчива в области значений $6.85 < y \leq 7.0$. В этой фазе CuO базисные плоскости содержат $\text{Cu}-\text{O}$ цепочки, направленные вдоль b -оси, которые чередуются с цепочками упорядоченных кислородных вакансий [3]. Вблизи $y = 6.5$, согласно данным электронной микроскопии высокого разрешения [5], наблюдается устойчивая ромбическая орто-II фаза с удвоенной вдоль a -оси элементарной ячейкой и $T_c \approx 50$ К. Границами устойчивости орто-II фазы следует считать, согласно рис. 2, 3, значения $y = 6.45$ и 6.65 , при которых скачком меняются структурные параметры. Согласно [2], вблизи $y = 6.5$ находится бикритическая точка

фазовой диаграммы $YBa_2Cu_3O_y$, где встречаются две линии переходов второго рода и две границы фазовых переходов первого рода. В этой связи скачок параметра c вблизи $y=6.45$ можно объяснить, по-видимому, пересечением границы неустойчивости структурного упорядочения типа спинодали. В областях значений y , соответствующих на фазовой диаграмме областям стабилизации ромбических фаз, полученные нами концентрационные зависимости параметров $YBa_2Cu_3O_y$ имеют плато. Следует отметить, что поведение структурных параметров согласуется с рассчитанными с помощью двумерной модели Изинга зависимостями от y параметра ближнего порядка для $O-Cu-O$ кислородных пар [2].

Известно, что с увеличением количества интеркалированного кислорода в $YBa_2Cu_3O_y$ концентрация свободных носителей (дырок) растет пропорционально изменению кислородного индекса, что приводит к непрерывному понижению уровня Ферми и соответственно к монотонному изменению электронных и магнитных свойств. Однако вблизи перехода из тетрагональной фазы в ромбическую происходят также фазовый переход полупроводник—металл и исчезновение антиферромагнитного упорядочения в CuO_2 слоях, что должно проявиться в концентрационных зависимостях таких свойств, как проводимость, диэлектрическая проницаемость и магнитная восприимчивость. Диэлектрическая проницаемость проводящих материалов содержит вклады, связанные с поляризуемостью кристаллической решетки, локализованных и свободных носителей. С учетом специфической слоисто-цепочечной структуры поляризуемость свободных носителей $YBa_2Cu_3O_y$ сильно анизотропна и состоит из двух частей, обусловленных поляризуемостью $\alpha_1(\mathbf{q}, \omega)$ цепочек $Cu-O$ и поляризуемостью $\alpha_2(\mathbf{q}, \omega)$ слоев CuO_2 [6, 7]. Поляризуемости носителей $\alpha_{1,2}(\mathbf{q}, \omega)$ весьма сложно зависят от $\nu_{1,2}$ плотностей состояний на плоских участках поверхностей Ферми, p_{F1}, p_{F2} — фермиевских импульсов в цепочках и слоях, а также от величины и направления волнового вектора \mathbf{q} и частоты ω , на которой производится измерение диэлектрической проницаемости [6].

Нами получено, что в полупроводниковой фазе иттриевой керамики ($y \leq 6.4$), когда свободных носителей в образце относительно мало, СВЧ диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{СВЧ} \approx 150$ и обусловлена в основном поляризуемостью кристаллической решетки и межзонными переходами, что хорошо согласуется с результатами измерений ϵ в $YBa_2Cu_3O_y$, проведенных на низких частотах [8]. По мере роста кислородного индекса и соответственно концентрации носителей СВЧ диэлектрическая проницаемость, согласно рис. 4, уменьшается до значения $\epsilon_{СВЧ} \approx 50$ для $y \approx 7.0$, что является необычным для большинства проводящих материалов. На графике можно выделить три участка с различной зависимостью $\epsilon_{СВЧ}$ от y , соответствующих тетрагональной и ромбическим структурам. В орто-II фазе вблизи $y=6.5$ СВЧ диэлектрическая проницаемость слабо зависит от концентрации интеркалированного кислорода, тогда как в тетрагональной и орто-I фазах $\epsilon_{СВЧ}$ линейно уменьшается с ростом y , причем для $y > 6.65$ скорость уменьшения диэлектрической проницаемости резко возрастает.

Необычную зависимость $\epsilon_{СВЧ}$ от кислородного индекса можно качественно объяснить с помощью приближенных выражений для $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$, полученных для $YBa_2Cu_3O_7$ с учетом низкочастотных возбуждений плазмы свободных носителей [6, 7]. В случае сильно отличающихся значений плотности состояний на плоском участке поверхности Ферми в цепочках ν_1 и слоях ν_2 спектр плазменных колебаний $YBa_2Cu_3O_7$ распадается на высокочастотные (ВЧ) и низкочастотные (НЧ) ветви с анизотропным квазиакустическим законом дисперсии. Вклад в СВЧ диэлектрическую проницаемость могут давать только возбуждения НЧ плазмонов. Согласно [7], НЧ квазидвумерные плазмоны могут возбуждаться в CuO_2 слоях при условии $\nu_1 \ll \nu_2$, которое выполняется в тетрагональной фазе, где практически отсутствуют $Cu-O$ цепочки. В этом случае для волновых векторов \mathbf{q} , лежащих в базисных плоскостях $\epsilon(\mathbf{q}, \omega) \sim \epsilon_c [1 - \omega_c^2(\mathbf{q})/\omega^2]$,

где ϵ_i — часть диэлектрической проницаемости, обусловленная поляризуемостью связанных электронов ионных остовов и межзонными переходами, а $\omega_2(\mathbf{q})$ — частота НЧ квазидвумерных плазмонов, пропорциональная плазменной частоте носителей в CuO_2 слоях. Следовательно, рост концентрации свободных носителей в слоях должен приводить, согласно приведенной формуле, к уменьшению диэлектрической проницаемости. В ромбической орто-I фазе, по-видимому, выполняются условия, при которых $\epsilon(\mathbf{q}, \omega) \sim \epsilon_i [1 - \omega_1^2(\mathbf{q})/\omega^2]$, где $\omega_1(\mathbf{q})$ — частота НЧ квазиодномерных плазмонов, возбуждаемых в Cu-O цепочках, пропорциональная плазменной частоте носителей. В этом случае резкое увеличение скорости уменьшения $\epsilon_{\text{свч}}$ вблизи $y \simeq 6.65$ можно объяснить изменением размерности возбуждаемых НЧ плазмонов, вызванное переходом в орто-I фазу. Следует отметить, что, согласно [7], усиление межэлектронного притяжения в Cu-O цепочках за счет обмена виртуальными квазиодномерными НЧ плазмонами позволяет также понять причину повышения T_c до 90 К при переходе из орто-II в орто-I фазу. Для выяснения справедливости высказанных предположений необходимо дополнительное экспериментальное и теоретическое исследование.

Известно, что антиферромагнитное (АФ) упорядочение локализованных магнитных моментов в соединениях $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ существует только при значениях $y < 6.4$ и связано с ионами Cu^{2+} в CuO_2 слоях [9]. С помощью рассеяния нейтронов установлено уменьшение магнитного момента меди с ростом содержания кислорода [10]. Одной из причин уменьшения называют квантовые флуктуации магнитного момента, вызванные флуктуациями валентного состояния [11]. При $y = 6.0$ в базисных CuO плоскостях отсутствуют атомы кислорода, а медь находится в немагнитном $\text{Cu}^+ (3d^{10}, S=0)$ электронном состоянии. Введение кислорода сопровождается повышением валентности меди до $\text{Cu}^{2+} (3d^9, S=1/2)$ и появлением локализованных в Cu=O цепочках магнитных моментов. Можно ожидать монотонного увеличения локализованных в цепочках магнитных моментов, пропорционального концентрации интеркалированного кислорода вплоть до перехода полупроводник—металл, сопровождающегося, по-видимому, делокализацией магнитных моментов. Согласно [12], при переходе полупроводник—металл ионы Cu^{2+} в Cu-O цепочках составляют свободные дырки в плоскости CuO_2 , при этом ожидается уменьшение валентности некоторой части ионов меди в цепочках до Cu^+ и соответственно изменение магнитных свойств $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

Метод ЭПР позволяет идентифицировать парамагнитные локализованные состояния и с высокой точностью определять изменения их концентрации. Во всех образцах иттриевой керамики при 300 К нами был зарегистрирован сигнал ЭПР, соответствующий парамагнитным центрам с $S=1/2$, анизотропным g -фактором и концентрацией спинов $N_S \sim (10^{15} - 10^{16}) \text{ г}^{-1}$, который часто связывают с ионами Cu^{2+} в дефектной позиции в CuO слоях. Мы считаем, что регистрируемый нами спектр ЭПР соответствует в основном ионам Cu^{2+} , занимающим позиции $\text{Cu}(1)$ на концах или пересечениях Cu-O цепочек, возникающих при формировании двойниковой структуры иттриевой керамики. Плотность таких локализованных состояний, согласно данным ЭПР, мала, и они, по-видимому, образуют уровень, расположенный в валентной зоне $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ вблизи уровня Ферми.

При фазовом переходе полупроводник—металл спектр менял форму от ромбического с $g_1=2.047$, $g_2=2.089$, $g_3=2.232$ для $y < 6.45$ к аксиальному с $g_{\perp} \simeq g_1=2.047$ и $g_{\parallel}=g_3=2.190$ для $y > 6.45$. Изменение формы линии поглощения при фазовом переходе можно объяснить «размазыванием» структуры ромбического спектра Cu^{2+} вследствие уширения индивидуальных компонент порошкового спектра, вызванного появлением обменного взаимодействия со свободными носителями в Cu-O цепочках. При понижении температуры образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ наблюдались формирование ромбической компоненты спектра ЭПР и слабая аномалия g_{\parallel} вблизи

105 К. Магнитная восприимчивость образца $\chi_{ЭПР}$, пропорциональная концентрации парамагнитных центров, подчинялась закону Кюри в интервале температур 90—300 К с небольшим скачком вблизи 200 К. Ниже перехода образца в сверхпроводящее состояние $T_c \approx 90$ К интенсивность сигнала ЭПР резко уменьшалась.

Согласно данным ЭПР, в тетрагональной фазе $YBa_2Cu_3O_y$ для значений $6.0 < y \leq 6.3$ плотность локализованных спинов растет по мере увеличения содержания кислорода и выходит на максимум вблизи $y \approx 6.3$, где, согласно рис. 2, появляются ромбические искажения. Вблизи $y = 6.45$ имеет место резкое уменьшение $\chi_{ЭПР}$, которое коррелирует со скачком параметра c кристаллической решетки и, по-видимому, вызвано переносом заряда между цепочками и слоями при фазовом переходе полупроводник—металл. Следует отметить, что аналогичный скачок $\chi_{ЭПР}$ наблюдался нами вблизи $y = 6.45$ для диспрозиевой керамики. Изме-

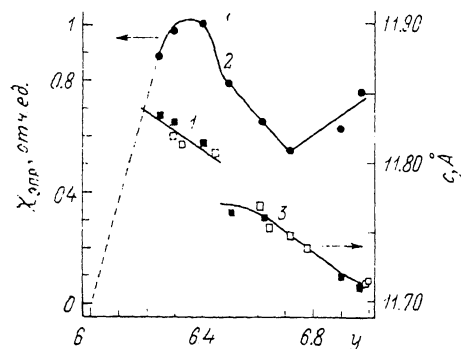


Рис. 5. Зависимости ЭПР (1), парамагнитной восприимчивости (2) и параметра c кристаллической решетки (3) от кислородного индекса.

Светлые и темные точки — первая и вторая партии иттриевой керамики.

рения статической магнитной восприимчивости в $YBa_2Cu_3O_y$ также свидетельствует о наличии максимума χ вблизи $y = 6.3$ [13] и резких изменений магнитной восприимчивости вблизи $y \approx 6.4$ [9]. Причем, согласно [9], вблизи $y \approx 6.4$ происходило скачкообразное уменьшение концентрации локализованных магнитных моментов, которое сопровождалось скачком нелокальной магнитной восприимчивости, что находится в хорошем соответствии с представлениями о резком усилении переноса заряда между цепочками и слоями. В области стабилизации орто-II фазы $\chi_{ЭПР}$ линейно уменьшается с ростом y , что можно объяснить уменьшением энергетической щели между E_F и уровнем локализованных состояний. Согласно данным ЭПР (рис. 5) и статической магнитной восприимчивости [9], концентрация локализованных магнитных моментов в металлической фазе иттриевой керамики имеет минимум на границе между орто-I и орто-II фазами, что не согласуется с монотонным понижением E_F и ростом нелокальной магнитной восприимчивости в этих фазах по мере увеличения концентрации интеркалированного кислорода. Рост концентрации локализованных магнитных моментов в орто-I фазе для $y > 6.65$ может быть вызван найденным нами значительным уменьшением диэлектрической проницаемости в $Cu-O$ цепочках. Кроме рассмотренной линии поглощения ионами Cu^{2+} , в спектре ЭПР при 300 К присутствует слабая узкая линия с изотропным g -фактором ($g = 2.15$), который растет с понижением температуры. Согласно [14], эта линия поглощения соответствует возбуждению спиновых волн, что необычно при столь высоких температурах и возможно лишь при наличии очень сильного обменного взаимодействия между ионами Cu^{2+} в $Cu-O$ цепочках. Представляет интерес обнаруженное нами резкое увеличение интенсивности этой линии поглощения в несколько раз на границе между орто-I и орто-II фазами.

Авторы благодарны З. Ф. Кравченко за помощь в изготовлении образцов.

Список литературы

- [1] Binder K., Landau D. P. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. N 5. P. 1941—1962.
- [2] Wille L. T., Berera A., de Fontaine D. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 11. P. 1065—1068.

- [3] McKinnon W. R., Post M. L., Selwyn L. S. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 10. P. 6543—6551.
- [4] Брандт А. А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. М., 1963. 403 с.
- [5] Reyes-Gasga J., Krekels T., Van Tendeloo G. et al. // Physica C. 1989. V. 159. N 6. P. 831—848.
- [6] Yu J., Massida S., Freeman A. J., Koeling D. D. // Phys. Lett. 1987. V. 122. N 3, 4. P. 202—208.
- [7] Пашицкий Э. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 1. С. 46—55.
- [8] Ищук В. М., Квичко Л. А., Семиноженко В. П. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 6. С. 341—342.
- [9] Köhler U. // Physica C. 1989. V. 159. N 4. P. 491—495.
- [10] Tranquada J. M., Moudden A. H., Goldman A. I. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 4. P. 2477—2487.
- [11] Anderson P. W., Baskaran G., Zou Z., Hsu T. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. N 26. P. 2790—2793.
- [12] Avignon M., Benneman K. H. // Sol. St. Comm. 1989. V. 69. N 10. P. 949—1004.
- [13] Алексашин Б. А., Богданович А. М., Верховский С. В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. № 5. С. 263—266.
- [14] Lue J. T., Wu P. T. // Sol. St. Comm. 1988. V. 66. N 1. P. 55—58.

Донецкий физико-технический институт
АН УССР

Поступило в Редакцию
10 декабря 1990 г.