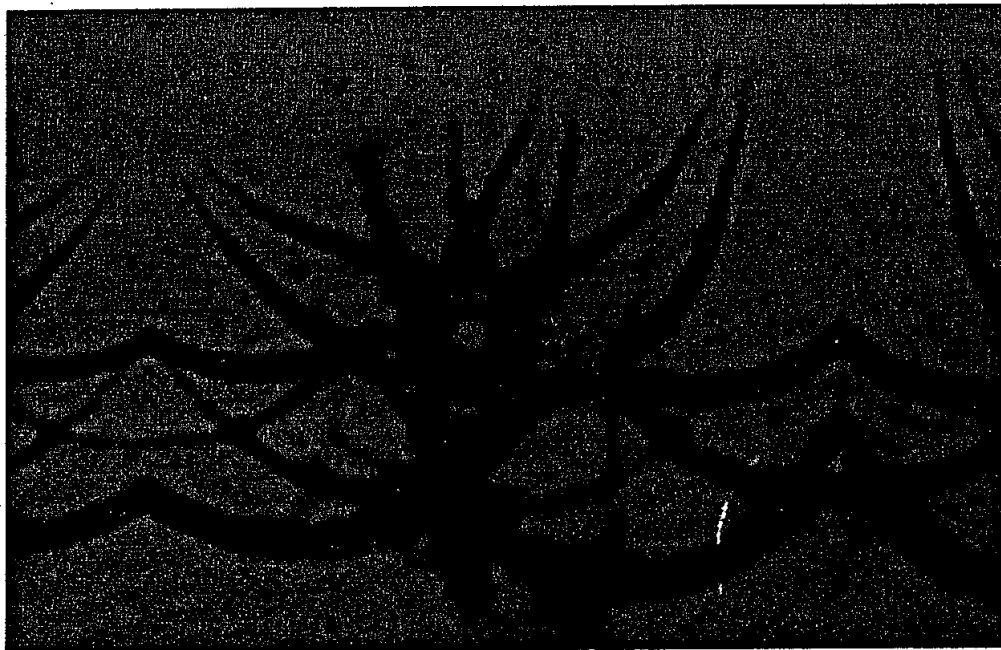




# ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΣ



Παραμόρφωση τύπου «αράχνης» στο SiC

*Πρακτικά*

ΠΑΤΡΑ, 27-28-29 ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΥ, 1993

# Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΥ ΠΡΑΣΕΟΔΥΜΙΟΥ ΣΤΗΝ ΥΠΕΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ $REBa_2Cu_3O_7$ ΚΑΙ $(Pr_{.5}RE_{.5})Ba_2Cu_3O_7$ .

Γ. Δ. Χρυσικός, Ε. Ι. Καμίτσος, Ι. Α. Καπουτσής και Α. Π. Πάτσης  
*Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Βασ. Κωνσταντίνου 48 Αθήνα  
116 35*

Α. Κουφουδάκης, Β. Ψυχάρης, Χ. Μήτρος, Γ. Καλλίας, Ε. Γκάμαρη-Seale  
και Δ. Νιάρχος

*Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, ΕΚΕΦΕ "ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ" 153 10 Αγ. Παρασκευή Αττικής*

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η συστηματική μελέτη της δομής των φάσεων  $REBa_2Cu_3O_7$  ( $RE1:23$ ) και  $(Pr_{.5}RE_{.5})Ba_2Cu_3O_7$  [ $(Pr_{0.5}RE_{0.5})1:23$ ] με περίθλαση ακτίνων-Χ και φασματοσκοπία ανακλαστικότητας στο υπέρυθρο, καταδεικνύει ότι το Pr επιφέρει ενίσχυση των δεσμικών αλληλεπιδράσεων κατά τον άξονα των  $c$  οι οποίες επιρεάζουν και το επίπεδο  $Cu_2-O_{23}$ . Οι αλλαγές αυτές εξηγούνται με βάση τον διαφορετικό υβριδισμό του Pr και φαίνονται συσχετίσιμες με την καταστολή της υπεραγωγιμότητας.

## ABSTRACT

The structure of the orthorhombic  $RE1:23$  and  $(Pr_{0.5}RE_{0.5})1:23$  phases has been investigated systematically by X-ray diffraction and infrared reflectance. Both techniques show that Pr induces the anomalous strengthening of the bonding interactions along the  $c$  axis, which affect the structure of the superconductivity plane. Such changes are attributed to the unusual hybridization of Pr and could be related to the suppression of superconductivity.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

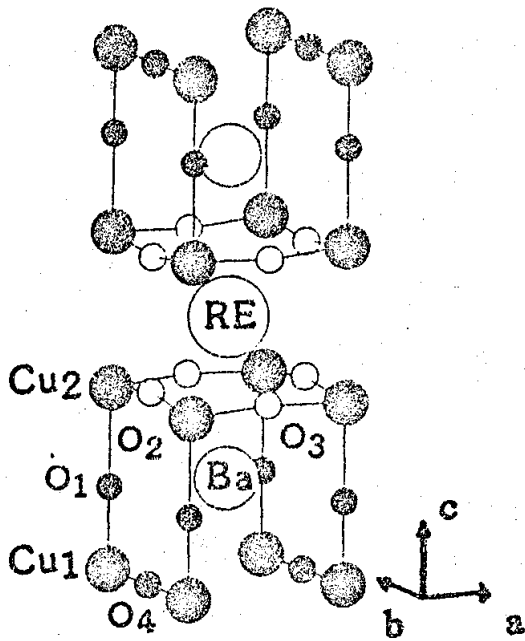
Η συμμετοχή του Pr στις φάσεις  $RE1:23$  προκαλεί άμβλυνση ή καταστολή της υπεραγωγιμης συμπεριφοράς(1). Στόχος της μελέτης αυτής είναι η εξιχνίαση του φαινομένου μέσω της αναζήτησης των δομικών ανωμαλιών της ορθορομβικής δομής που επάγονται από το Pr. Συγκρίνονται τα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά των σειρών  $RE1:23$  και  $(Pr_{0.5}RE_{0.5})1:23$  με τα αποτελέσματα ανακλαστικότητας στο υπέρυθρο.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

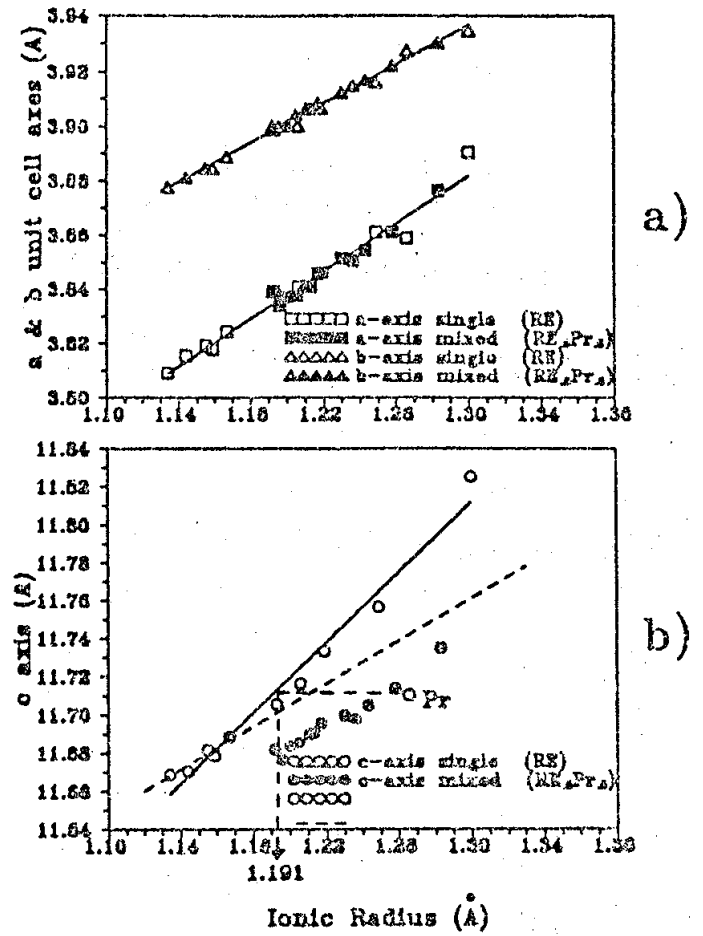
Η παρασκευή των δειγμάτων έγινε σε περιβάλλον περίσσειας οξυγόνου με τη μέθοδο αντιδράσεως των πρώτων υλών σε στερεά κατάσταση(2).

Ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός έγινε με περίθλαση ακτίνων-Χ (περίθλασίμετρο σκόνης D500 της SIEMENS και ακτινοβολία  $Cu\alpha$ ). Ο υπολογισμός των διαστάσεων κυψελίδας έγινε με τη μέθοδο RIETVELD (3).

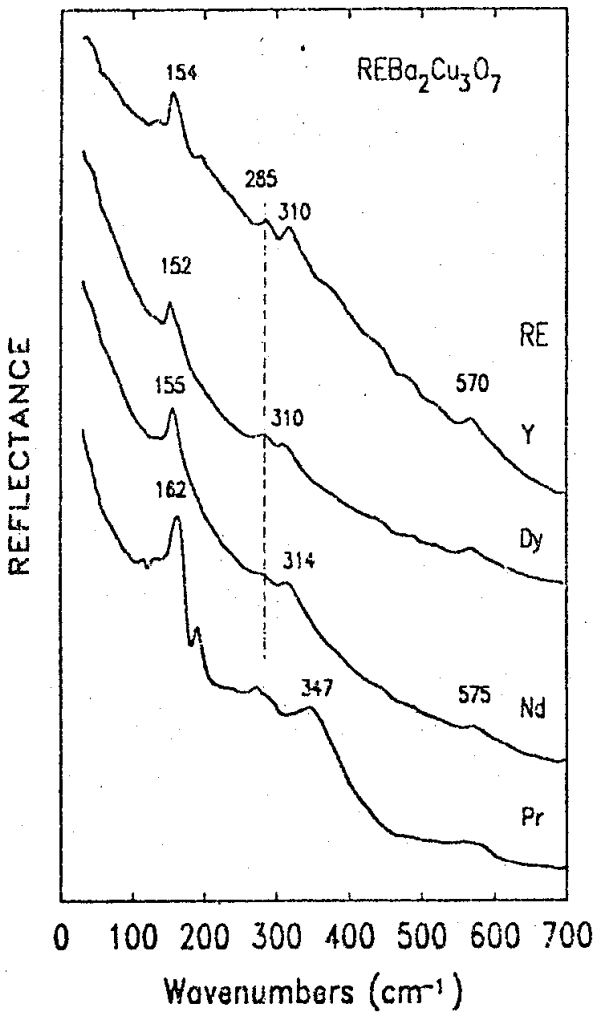
Τα φάσματα υπέρυθρου σε θερμοκρασία δωματίου μετρήθηκαν σε φωτόμετρο μετασχηματισμού Fourier (Bruker 113 ν) με τη μέθοδο της κατοπτρικής



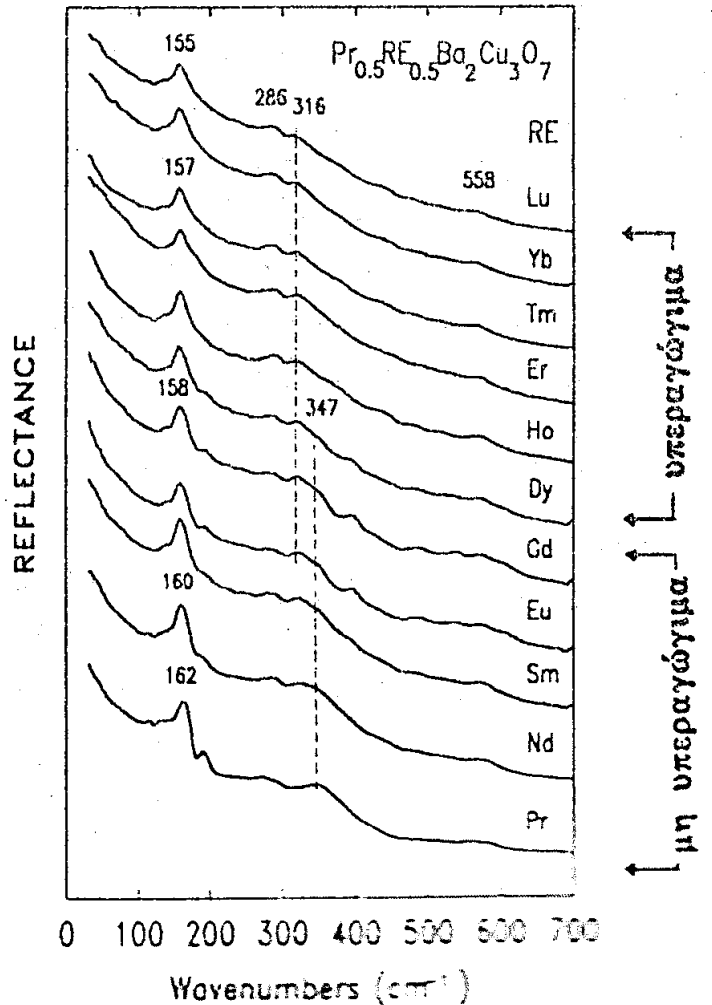
Σχήμα 1



Σχήμα 2



Σχήμα 3



Σχήμα 4

ανακλαστικότητας ( $11^{\circ}$  specular reflectance). Κάθε φάσμα αντιπροσωπεύει τον μέσο όρο 500 μετρήσεων με διαφορετικούς διαχωριστές δέσμης, ώστε να εξασφαλίζεται η μέγιστη ευαισθησία στο άπω υπέρυθρο.

Η ορθορομβική δομή  $REBa_2Cu_3O_7$  παρουσιάζεται στο σχ.-1. Στο σχήμα 2a, παραθέτουμε τη γραφική απεικόνιση του μήκους των αξόνων a και b των ενώσεων  $RE_{1:2:3}$  και  $(Pr_{0.5}RE_{0.5})_{1:2:3}$  σαν συνάρτηση της ιοντικής ακτίνας Shannon των τρισθενών σπανίων γαιών με αριθμό συντάξεως 8(4). Η παραμετροποίηση των μικτών ενώσεων έγινε με βάση το μέσο όρο των ακτίνων Pr και RE. Παρατηρούμε ότι οι δύο σειρές υπακούουν στον ίδιο νόμο συστολής των λανθανιδών.

Διαφοροποιήσεις παρατηρούνται στην γραφική παράσταση του μήκους του άξονα c (σχ. 2b). Κατ' αρχάς, ακολουθείται και εδώ ο νόμος της συστολής των λανθανιδών. Όμως, το μήκος του άξονα c της ενώσεως  $PrBa_2Cu_3O_7$  είναι κατα πολύ μικρότερο του προβλεπόμενου. Εκτός απ' αυτό, οι ενώσεις  $(Pr_{0.5}RE_{0.5})_{1:2:3}$  παρουσιάζουν ομαδοποίηση ως προς τον άξονα c, διαφορετική αυτής των ενώσεων  $RE_{1:2:3}$ .

Έχοντας σαν μέγεθος αναφοράς το πειραματικά μετρημένο μήκος του άξονα c της ενώσεως  $Pr_{1:2:3}$ , διαπιστώνεται ότι το Pr μπορεί να ενταχθεί στην ομάδα των  $RE_{1:2:3}$  εάν η ακτίνα του ιόντος του θεωρηθεί ίση με 1.191 Å αντί 1.266 Å (σχ. 2b). Εάν και η μέση ακτίνα κάθε "ζεύγους" Pr-RE υπολογιστεί με την "νέα" τιμή του Pr, τότε έχουμε καλύτερη συμφωνία μεταξύ των δύο σειρών (διακεκομμένη γραμμή, σχ. 2b).

Έτσι, τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα υποδεικνύουν ότι το ιόν του Pr στις ορθορομβικές ενώσεις τύπου 1:2:3 παρουσιάζεται συμπιεσμένο κατά τον άξονα c, με ακτίνα κατά a και b ίση με  $r_{a,b}=1.266$  Å και κατά τον c ίση με  $r_c=1.191$  Å. Μ' αυτή την θεώρηση, το Pr κατατάσσεται ως προς το μέγεθος "κατά a και b" μεταξύ La και Nd, ενώ, "κατά c" εντάσσεται μεταξύ Gd και Dy. Αυτή η δομική "ανωμαλία" του Pr εντοπίζεται και σε άλλες σειρές κρυσταλλογραφικών δεδομένων στα ίδια συστήματα παρ' ότι δεν είχε ποσοτικοποιηθεί με τον ίδιο τρόπο (5), (6).

#### ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΝΑΚΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΤΟ ΥΠΕΡΥΘΡΟ.

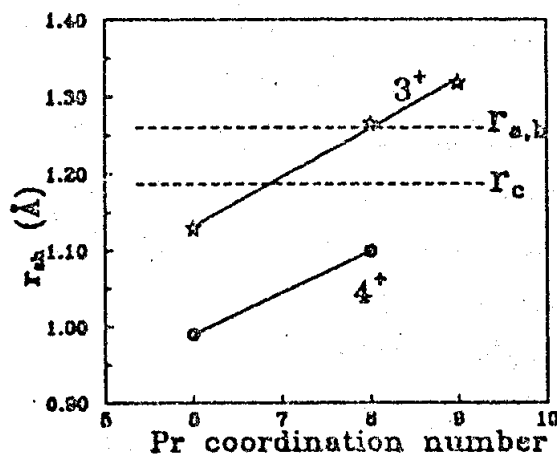
Είναι παραδεκτό ότι από το σύνολο των δονήσεων της κυψελίδας που είναι ενεργές στα φάσματα ανακλαστικότητας στο υπέρυθρο, μόνο αυτές που είναι πολωμένες κατά τον άξονα c παρουσιάζονται ευκρινώς. Οι υπόλοιποι σκιάζονται από τον εκτοπισμό του ηλεκτρονικού νέφους κατά το επίπεδο  $Cu_2-O_2O_3(7)$ . Με δεδομένο ότι ακριβώς κατά τον άξονα c εκδηλώνεται η ανωμαλία του Pr στα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, η συγκριτική μελέτη των φασμάτων υπέρυθρου παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Στο σχήμα 3 παρουσιάζονται ενδεικτικώς τα φάσματα ανακλαστικότητας για τις ενώσεις  $REBa_2Cu_3O_7$  με  $RE=Y, Dy, Nd$  και  $Pr$ . Στην ζώνη των κυματαριθμών που φαίνονται στο σχήμα, διακρίνονται τρεις περιοχές. Η πρώτη είναι γύρω στα  $155\text{ cm}^{-1}$  και οφείλεται στην δόνηση  $Ba-O$ , η δεύτερη γύρω στα  $310\text{ cm}^{-1}$  και είναι η δόνηση  $Cu_2-O_2O_3$  και η τρίτη στα  $570\text{ cm}^{-1}$  είναι η δόνηση  $Cu_1-O_1$  (8). Η μετατόπιση των κορυφών είναι αναμενόμενη επειδή αλλάζουν οι διαστάσεις της κυψελίδας με την σπάνια γαία. Το γεγονός που πρέπει να προσεχτεί είναι ότι ενώ για  $RE=Y, Dy$  και  $Nd$  η  $Cu_2-O_2O_3$  δόνηση είναι γύρω στους  $310\text{ cm}^{-1}$ , η ίδια δόνηση από την ένωση  $PrBa_2Cu_3O_7$  εμφανίζεται στους  $347\text{ cm}^{-1}$ , μετατοπισμένη κατά  $37\text{ cm}^{-1}$ .

Στο σχήμα 4, παρουσιάζονται τα φάσματα ανακλαστικότητας για όλα τα μέλη της σειράς  $(Pr_{0.5}RE_{0.5})_2:2:3$  στην ίδια με το σχ. 3 περιοχή συχνοτήτων. Οι κορυφές που αποδίδονται στις δονήσεις  $Ba-O$  και  $Cu_1-O_1$  παρουσιάζουν την αναμενόμενη (μικρή) εξάρτηση από το είδος της  $RE$ . Αντίθετα, η περιοχή των δονήσεων  $Cu_2-O_2O_3$  παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Το  $Pr$  φαίνεται να επιβάλλει την ανώμαλη συμπεριφορά του (κορυφή  $347\text{ cm}^{-1}$ ) στα μικτά συστήματα με  $Nd$  έως και  $Gd$ . Η συνήθης κορυφή περί τους  $316\text{ cm}^{-1}$  είναι ορατή στα περισσότερα φάσματα, αλλά κυριαρχεί στα ζεύγη από  $Pr-Ho$  έως  $Pr-Lu$ . Παρατηρείται ότι με βάση τα φάσματα του σχήματος 4, τα μικτά συστήματα  $(Pr_{0.5}RE_{0.5})_2:2:3$  "ομαδοποιούνται" με τρόπο που πλησιάζει την κατάταξη  $RE$  κατά την ακτίνα  $r_c$ .

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.

Η ιδιαιτερότητα της συμμετοχής του  $Pr$  στις ορθορομβικές φάσεις  $RE_2:2:3$  συνίσταται στο ότι επιφέρει συστολή του κρυσταλλογραφικού άξονα  $c$  και ενίσχυση των δεσμικών αλληλεπιδράσεων  $Cu_2-O_2O_3$  κατά τον ίδιο άξονα.



Σχήμα 5

Η ανωμαλία του  $Pr$  μπορεί να παραμετροποιηθεί με την αποδοχή διαφορετικών ιοντικών ακτίνων σ'αυτό κατά τους άξονες  $a, b$  και  $c$  ( $r_{a,b}=1.266\text{ \AA}$ ,  $r_c=1.191\text{ \AA}$ ). Στο σχήμα 5 παρουσιάζονται η εξάρτηση των ιοντικών ακτίνων Shannon για το  $Pr$

συναρτήσει του αριθμού συντάξεως και του σθένους. Στις δομές τύπου 1:2:3 το Pr καταλαμβάνει τη θέση με αριθμό σύνταξης 8 (σχ. 1). Η ακτίνα  $r_{a,b}$  επαληθεύει απολύτως το σθένος +3. Μικρή αύξηση του σθένους μπορεί να υποτεθεί αν ληφθεί υπέψη και η (μικρότερη) ακτίνα  $r_c$ . Ωστόσο η παραμόρφωση της σφαίρας συντάξεως του Pr που υποδηλώνεται από τις διαφορετικές τιμές  $r_{a,b}$  και  $r_c$  εξ' ορισμού σημαίνει ότι το ιόν του πρασεοδυμίου υβριδίζεται διαφορετικά απ' ότι οι υπόλοιπες σπάνιες γαίες.

Είναι λογικό να υποθέσει κανείς ότι η δομική ιδιαιτερότητα του Pr στις απλές φάσεις σχετίζεται με την καταστολή της υπεραγωγιμότητας. Η υπόθεση ενισχύεται από τα φασματοσκοπικά δεδομένα που αποδεικνύουν την παραμόρφωση του επιπέδου  $\text{Cu}_2\text{-O}_{2,3}$  το οποίο είναι γνωστό ως "επίπεδο υπεραγωγιμότητας" (9). Εάν η παρουσία της δόνησης των  $347\text{cm}^{-1}$  στα φάσματα ανακλαστικότητας θεωρηθεί ως δείκτης ύπαρξης παραμορφωμένου επιπέδου  $\text{Cu}_2\text{-O}_{2,3}$ , τότε τα φάσματα των ενώσεων ( $\text{Pr}_{0,5}\text{RE}_{0,5}$ )1:2:3 υποδεικνύουν ότι η υπεραγωγή συμπεριφορά καταστέλλεται από τα ζεύγη Pr-Nd έως Pr-Gd ή Dy. Παρ' ότι είναι πρόωρο να αποδοθεί σχέση αιτίου αιτιατού στα παραπάνω δομικά αποτελέσματα και την θερμοκρασία υπεραγωγιμότητας, η πρόβλεψη της τελευταίας που επιχειρήθηκε πιο πάνω συμφωνεί ικανοποιητικά με τις πειραματικές μετρήσεις των  $T_c$ . Στο σχήμα 4 σημειώνονται οι υπεραγωγιμες και οι μη υπεραγωγιμες ενώσεις της σειράς ( $\text{Pr}_{0,5}\text{RE}_{0,5}$ )1:2:3

**Ευχαριστίες:** Η εργασία αυτή χρηματοδοτήθηκε από την ΓΓΕΤ στα πλαίσια της κοινοπραξίας ΕΚ 1891.

#### **Αναφορές:**

- (1) M.B.Maple, V. Dalichaouch, J.M.Ferreira, R.R. Hake, J.J.Neumeier, M. Torikachvili, K.N. Haug, H. Zhou, R.P. Cruetier and M. V. Luvic Physica B, 148, 155, (1987).
- (2) C. Mitros, V. Psycharis, A. Koufoudakis, H. Gamari-Seale and D. Niarchos E-MRS MEETING STRASBOURG, FRANCE, 1990.
- (3) D. B. Wiles, R. A. Young, J. Appl. Cryst. (1981), 14, 149.
- (4) R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Acta Cryst. B25, 925, (1969).
- (5) N. Guillaume, P. Allenspach, J. Mesot, B. Roessli, U. Stumb, P. Fisher and A. Furrer, Z. J. Physic B, (in press) 1993.
- (6) M.E Lopez-Morales, D.Rios-Jora, J. Taguena, R. Escujero, S. Laplaca, A. Bezinge, V.Y.Lee, E.M. Engler and P. Grant Phys. Rev B. 41, 6655 (1990).
- (7) R. Feile, Physica C, 159, 1, (1989)
- (8) M. Cardona, L. Genzel, R. Liu, A. Wittlin, H. Mattousch, F. Garcia-Alvarajo and E. Garcia-Gonzalez, Solid St. Comm. 64, 727, (1987).
- (9) M-H. Whangbo, C.C. Torardi, Acc. Chem. Res. 24, 127 (1991)