

ВЛИЯНИЕ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА НА ПОТЕНЦИАЛ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ И ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНОЙ ПОДРЕШЕТКЕ ЭЛЕКТРОННОГО СВЕРХПРОВОДНИКА $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4-y}\text{F}_y$

© Б.З.Рамеев, Е.Ф.Кукувицкий, В.Е.Катаев, Г.Б.Тейтельбаум

Казанский физико-технический институт,
420029 Казань, Россия
(Поступила в Редакцию 7 декабря 1995 г.)

Исследована модификация спектров тонкой структуры ионов Gd^{3+} в электронном сверхпроводнике $\text{Pr}_{1-99}\text{Gd}_{0-01}\text{CuO}_{4-y}\text{F}_y$ при изменении числа носителей тока и температуры. Показано, что в отличие от дырочного сверхпроводника $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ допирование исследуемого соединения приводит к экранировке потенциала кристаллического поля на редкоземельных ионах. Температурное поведение ширины линий тонкой структуры ионов Gd^{3+} в основном определяется релаксацией через возбужденные магнитные состояния ионов Pr^{3+} . Падение ее эффективности во фторированных образцах обусловлено ослаблением обменных взаимодействий в редкоземельной подсистеме и изменением кристаллического поля на ионах Pr.

Высокотемпературные сверхпроводники с электронным типом проводимости являются интенсивно исследуемыми объектами в физике ВТСП, что связано с рядом их необычных по сравнению с дырочными сверхпроводниками свойств. Магнетизм этих соединений характеризуется наличием двух взаимодействующих друг с другом спиновых подрешеток: подсистемы медных спинов в CuO_2 -плоскостях и редкоземельных ионов. Примечательной особенностью плоскостей CuO_2 в этих сверхпроводниках является способность сохранять антиферромагнитные корреляции до более высоких уровней допирования, чем в соединениях с дырочным типом проводимости [1]. Кроме того, самостоятельный интерес представляет исследование магнетизма редкоземельных ионов из-за обнаруживаемого в некоторых случаях сосуществования магнитного упорядочения редкоземельной подсистемы со сверхпроводимостью при наиболее низких температурах [2]. Близость ионов редкой земли к медькислородным плоскостям дает возможность применить для исследования их локальных магнитных и проводящих свойств метод ЭПР на специально введенных в редкоземельные позиции спиновых метках (например, ионах Gd^{3+}). Изучение параметров спектра ЭПР резонирующих ионов позволяет получить информацию о характере их взаимодействия с ближайшим окружением и с носителями тока.

В последнее время среди электронных сверхпроводников в фокусе внимания оказались соединения состава $(\text{Nd,Pr})_2\text{CuO}_{4-y}\text{F}_y$ в [3], в которых проводимость создается не катионным, как в большинстве купратов, а анионным замещением, т. е. заменой двухвалентного иона кислорода на одновалентный ион фтора. В частности, при изучении магнитных свойств металлооксидного сверхпроводника $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4-y}\text{F}_y$, а также исходного соединения Pr_2CuO_4 использовались разнообразные методы исследования, такие как измерения магнитной восприимчивости [4], нейтронного рассеяния [5], ядерного магнитного резонанса [6]. Однако в большинстве работ не ставилось важной для анализа взаимодействия редкоземельной и медной подсистем задачи — проследить за изменением свойств редкоземельной подсистемы сверхпроводника в зависимости от содержания фтора (т. е. от концентрации носителей тока в медькислородных плоскостях). Целью настоящей работы явилось исследование электронного сверхпроводника $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4-y}\text{F}_y$ методом ЭПР на спиновых метках Gd^{3+} при изменении концентрации фтора y от 0 до 0.22. Рассмотрено влияние носителей тока, вводимых в плоскости CuO_2 , на потенциал кристаллического поля редкоземельных ионов и обменные взаимодействия их между собой. Кроме того, проведен сравнительный анализ полученных результатов со свойствами дырочного сверхпроводника $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$.

1. Методика эксперимента

Поликристаллические образцы состава $\text{Pr}_{1.99}\text{Gd}_{0.01}\text{CuO}_{4-y}\text{F}_y$ с $y = 0, 0.15, 0.18, 0.22$ были приготовлены по технологии твердофазного синтеза с последующим уменьшением содержания кислорода путем редуцирования, т. е. отжига в вакууме (образец с $y = 0$) или в потоке аргона (образцы с $y = 0.15, 0.18, 0.22$). Образец, не содержащий фтора ($y = 0$), отжигался в виде порошка и исследовался как до, так и после отжига. Рентгеновский анализ не обнаружил следов посторонних фаз во всех исследуемых образцах. Измерения температурной зависимости сопротивления проводились по четырехконтактному методу на переменном токе с частотой 11 Hz на образцах с $y = 0.15, 0.18$ и 0.22. Для измерений ЭПР использовались «квазиоднокристаллические» образцы, полученные в ходе процедуры ориентирования порошков в магнитном поле. Исходные керамики размальвались в порошок, смешивались с эпоксидным клеем, и полученная взвесь загружалась в стеклянные ампулы. Ампулы помещались в постоянное магнитное поле ~ 14 kOe и вращались вокруг своей продольной оси, перпендикулярной направлению ориентирующего поля, со скоростью ~ 12 оборотов в минуту до застывания клея. Для дальнейших измерений из приготовленных таким образом образцов вырезался диск диаметром 4 mm и высотой 2–3 mm. При такой процедуре ориентирования порошка [7] ось ориентации кристаллитов образца совпадает с его осью вращения. По данным рентгеновского анализа вдоль этой оси преимущественно направлены тетрагональные оси с кристаллитов порошка. На рис. 1 в качестве примера приведены дифрактограммы для образца с $y = 0.15$. Измерения ЭПР проводились на стандартном ЭПР-спектрометре с рабочей частотой $\nu \sim 9.4$ GHz.

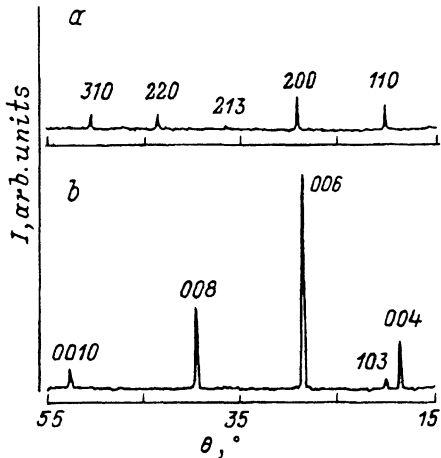


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы для образца с содержанием фтора $y = 0.15$

a — перпендикулярно, b — параллельно оси ориентации. В положениях a и b видны соответственно рефлексы от плоскостей $(h, k, 0)$ и $(0, 0, l)$, т.е. оси с кристаллитов образца направлены вдоль оси ориентации

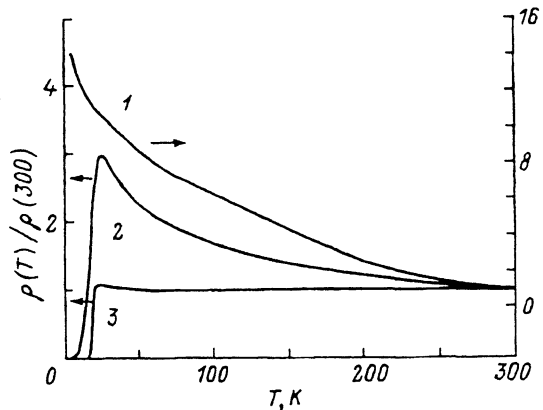


Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления, нормированного на его величину при комнатной температуре, для образцов с различной концентрацией фтора

y 1 — 0.15, 2 — 0.18, 3 — 0.22.

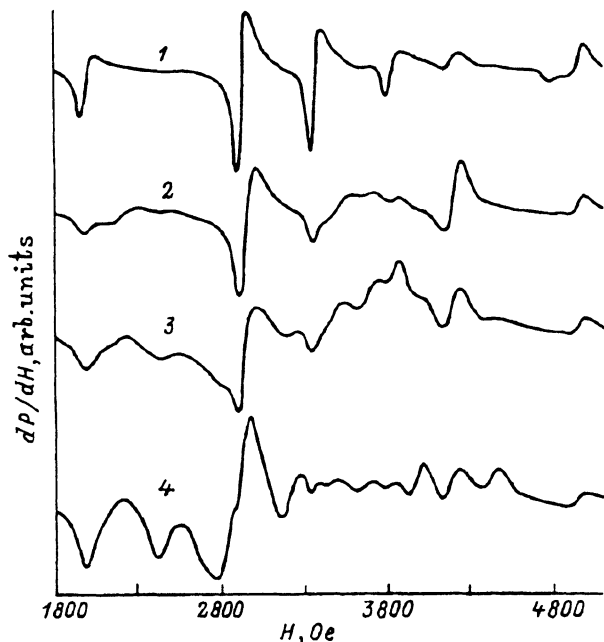


Рис. 3. Вид спектра ЭПР для нередуцированного образца без фтора при $T = 30$ К при различных углах θ между осью ориентации образца и магнитным полем.

θ° : 1 — 0, 2 — 30, 3 — 60, 4 — 90.

2. Экспериментальные результаты

1) Измерения удельного сопротивления ρ (рис. 2) показывают, что с увеличением концентрации фтора y меняется характер зависимости $\rho(T)$ от активационного (полупроводникового) типа для $y = 0.15$ и 0.18 до металлического для соединения с $y = 0.22$. Причем если образцы с $y = 0, 0.15$ не являются сверхпроводниками, то для образцов с $y = 0.18$ и 0.22 наблюдается сверхпроводящий (СП) переход с критической температурой T_c , соответственно равной 17.5 и 18 К (T_c соответствует середине перехода в СП-состояние).

2) Спектры ЭПР всех исследованных образцов состояли из набора линий в диапазоне магнитных полей $2-5$ кОе. Число индивидуальных компонент спектра, их разрешенность, положение по полю и ширина зависели от угла ϑ между направлением постоянного магнитного поля H и осью ориентации образца, от содержания фтора и от температуры. Кроме того, индивидуальные ширины компонент спектра зависели от их положения по магнитному полю, причем минимальной шириной обладали центральные компоненты. Например, в спектре нередуцированного образца $\text{Pr}_{1.99}\text{Gd}_{0.01}\text{CuO}_4$ при $\vartheta = 0^\circ$ и $T = 30$ К (рис. 3) ширина компонент менялась от 45 Ое для линии с $H = 3360$ Ое (центральная линия спектра, соответствующая g -фактору 2.00) до 110 Ое для линии с $H = 2000$ Ое.

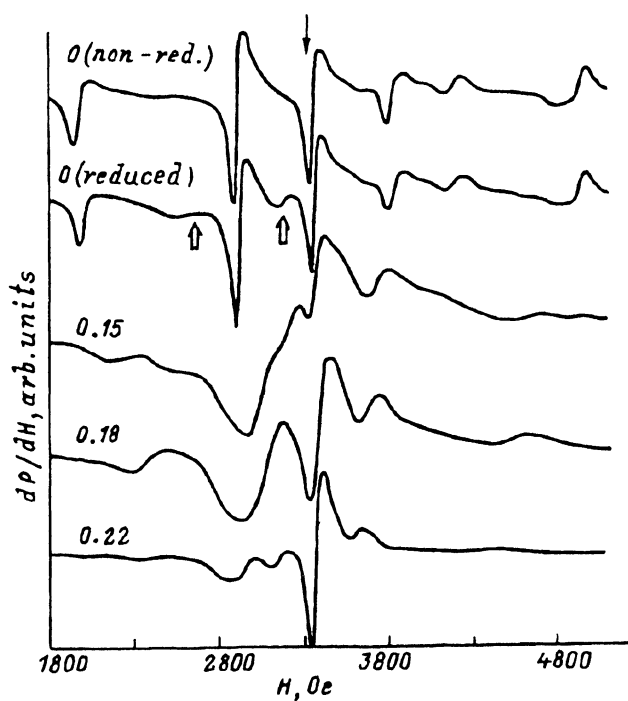


Рис. 4. Эволюция спектров ЭПР в зависимости от содержания фтора y при температуре 30 К и ориентации $\vartheta = 0^\circ$.

Стрелка над спектром нередуцированного образца с $y = 0$ указывает компоненту спектров ЭПР, для которой исследовалась температурная зависимость ширины линии $\Delta H(T)$. Стрелки под спектром для $y = 0$ (редуцированного) отмечают места появления дополнительных линий в сигнале ЭПР этого образца

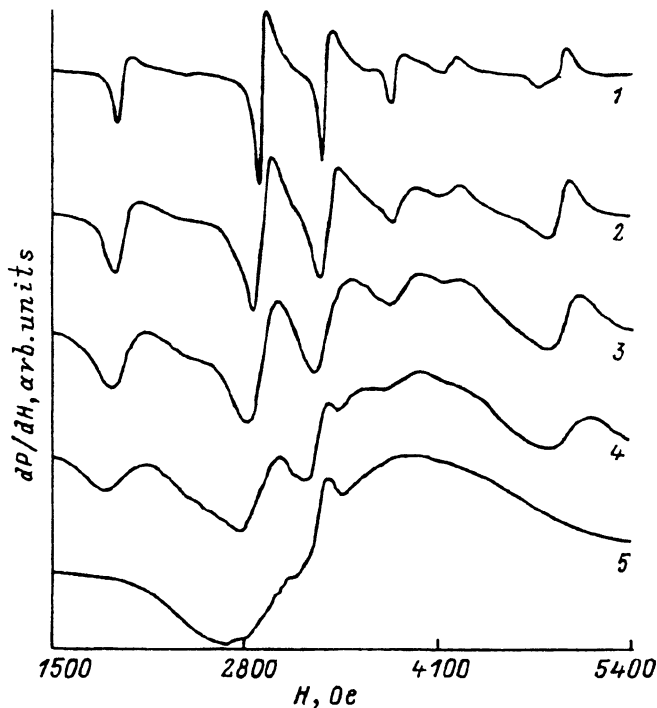


Рис. 5. Температурная эволюция спектров ЭПР для нередуцированного образца без фтора в ориентации $\vartheta = 0^\circ$.
 T (К). 1 — 30, 2 — 50, 3 — 70, 4 — 90, 5 — 181.

Модификация спектров ЭПР от угла ϑ показана также на примере нередуцированного образца без фтора (рис. 3). Отметим возрастные степени взаимного перекрытия компонент спектра при увеличении угла ϑ . Это характерно и для спектров ЭПР других образцов.

На рис. 4 приведена эволюция спектра ЭПР для разных образцов в зависимости от содержания фтора y при фиксированной температуре $T \cong 30$ К и $\vartheta = 0^\circ$. Как видно из рисунка, происходящие изменения состоят в следующем: 1) с увеличением y от 0 до 0.18 происходит рост ширины и взаимного перекрытия близкорасположенных компонент спектра ЭПР, сменяющийся снова некоторым сужением линий в образце с максимальным содержанием фтора $y = 0.22$; 2) по мере допирования фтором происходит увеличение относительной интенсивности центральной компоненты в спектре и 3) одновременно уменьшается размах спектра, т. е. его компоненты смещаются к центру.

3) Температурная эволюция спектра ЭПР в ориентации $\vartheta = 0^\circ$ показана на рис. 5 на примере нередуцированного образца без фтора. Температурная зависимость ширины линии $\Delta H(T)$ этого и других образцов (рис. 6, *a, b*) отслеживалась для центральной компоненты спектра с $g \sim 2.0$ в диапазоне температур от 10 до 70–200 К. Выбор данной линии (отмечена стрелкой на рис. 4 над спектром нередуцированного образца $y = 0$) связан с наибольшей ее интенсивностью и возможностью отследить параметры этой линии в возможно большем температурном

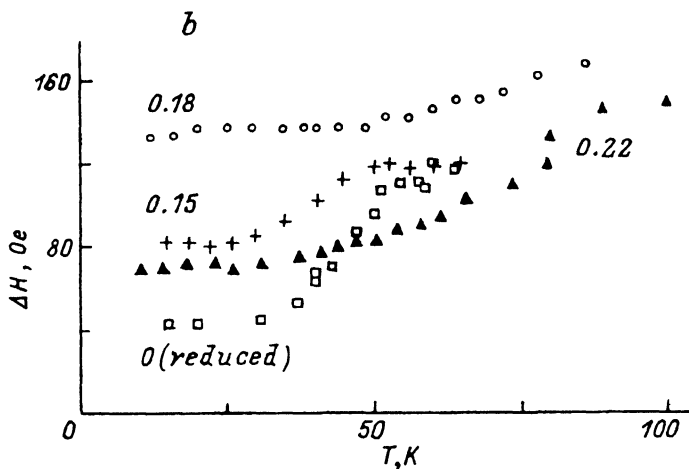
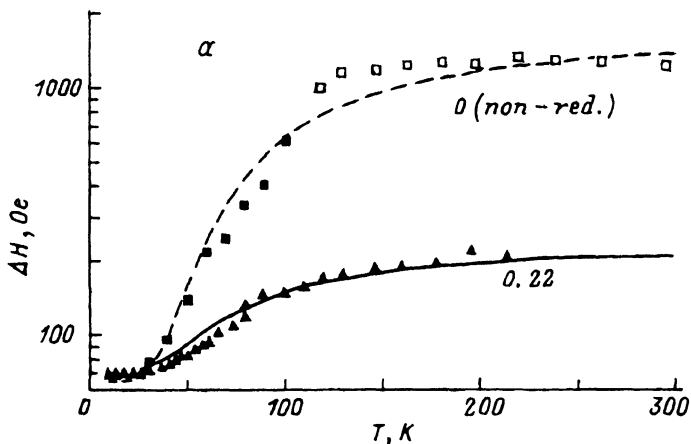


Рис. 6. а) Температурная зависимость ширин линий $\Delta H(T)$ центральной компоненты и суммарной огибающей спектра ЭПР для нередуцированного образца с $y = 0$ (темные и светлые квадраты соответственно) и центральной компоненты спектра для образца с $y = 0.22$; результаты подгонки по формуле (2) представлены для $y = 0$ штриховой линией, для $y = 0.22$ — сплошной кривой. б) Низкотемпературные участки зависимостей $\Delta H(T)$ центральных компонент спектра для образцов с $y = 0$ (редуцированный), 0.15, 0.18 и 0.22.

интервале. В зависимостях от температуры индивидуальных ширин линий $\Delta H(T)$ обращает на себя внимание их достаточно быстрое увеличение, начиная с $T = 30-50$ К. При дальнейшем повышении температуры, как видно из рис. 5, уширяющиеся индивидуальные компоненты спектра сливались друг с другом с образованием общей огибающей — «сколлапсированного» сигнала, зависимость ширины линии которого для нередуцированного образца без фтора также приведена на рис. 6, а. Отметим, что при обработке спектров ЭПР узкий ($\Delta H \sim 200$ Oe) фоновый сигнал от эпоксидного клея, появляющийся при температурах выше $90-100$ К вблизи $g = 2.0$ (рис. 5), вычитался.

3. Обсуждение

1) Температурная зависимость электросопротивления. Измерения удельного электросопротивления ρ приводят к типичной для многих ВТСП картине изменения зависимости $\rho(T)$ от концентрации допирующего элемента (т.е. создающего в соединении носители тока): с ростом содержания фтора y активационный характер кривой $\rho(T)$ сменяется характерным для большинства купратных сверхпроводников близким к линейному (до перехода в СП-состояние) ходом удельного сопротивления с температурой [8]. Данная картина качественных изменений в поведении зависимости $\rho(T)$ с увеличением концентрации фтора и, кроме того, наблюдаемый для образцов с наибольшими y переход в СП-состояние позволяют сделать вывод о том, что допирование фтором действительно приводит к его внедрению в структуру Pr_2CuO_4 и как следствие к увеличению концентрации носителей тока в исследованных в настоящей работе образцах.

2) Тонкая структура спектра ЭПР иона Gd^{3+} . Главные особенности наблюдаемых спектров ЭПР исследованных образцов при низких температурах ($T \leq 30 \text{ K}$) удается объяснить в рамках предположения о тонком расщеплении основного энергетического состояния иона Gd^{3+} со спином $S = 7/2$ в кристаллическом поле тетрагональной симметрии. Для образцов, не содержащих фтора, положение линий в спектре и их интенсивность в зависимости от направления внешнего магнитного поля H относительно кристаллографических осей могут быть описаны спиновым гамильтонианом [9]

$$\mathcal{H} = g\beta\hat{H}\hat{S} + (b_2^0/3)O_2^0 + (b_4^0/60)O_4^0 + (b_4^4/60)O_4^4, \quad (1)$$

где β — магнетон Бора, \hat{H} — оператор магнитного поля, \hat{S} — электронный спиновый оператор, b_n^m — коэффициенты кристаллического поля, O_n^m — эквивалентные спиновые операторы. Наблюдаемый нами спектр нефторированных образцов хотя и был близок к приведенному в [10] спектру ЭПР монокристалла Pr_2CuO_4 , тем не менее обнаруживал небольшие отличия в значениях резонансных полей и ширин линий. Это легко объяснить тем, что нами наблюдался спектр «квазимонокристалла», в котором в отличие от реального монокристалла необходим учет частичной разориентации тетрагональной оси с отдельных кристаллитов относительно оси ориентации образца. Для этого при моделировании производилось интегрирование спектров ЭПР по углу разброса осей $\Delta\vartheta \approx 30^\circ$. В качестве весовой функции при интегрировании использовалось гауссово распределение по ϑ с максимумом в $\vartheta = 0^\circ$ и с величиной среднеквадратичного отклонения 10° . Кроме того, предполагалась одинаковая ширина линий индивидуальных спектров. На рис. 7 показаны результаты моделирования спектра ЭПР Gd^{3+} для нередуцированного образца без фтора при $\vartheta = 0^\circ$ с такими же параметрами кристаллического поля, как и в работе [10]: $b_2^0 = -400 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $b_4^0 = -33 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $b_4^4 = 205 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Из этого рисунка видно хорошее согласие с экспериментально наблюдаемым видом спектра.

С увеличением содержания фтора вид регистрируемых спектров ЭПР существенно меняется (рис. 4). В принципе это может быть обусловлено как уменьшением заряда лигандов в ближайшем окружении

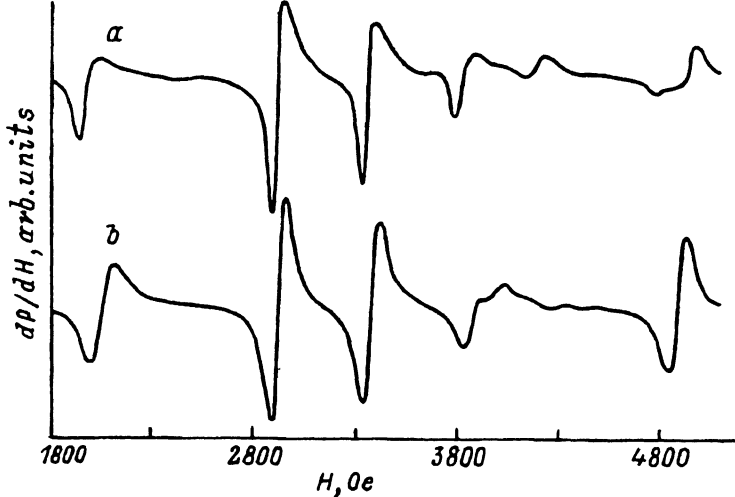


Рис. 7. Спектр ЭПР нередуцированного образца без фтора при $\vartheta = 0^\circ$ и $T = 30$ К (а) и результат его компьютерного моделирования (б).

иона Gd^{3+} (от O^{2-} к F^{1-}) и, следовательно, изменением кристаллического поля на ионах Gd^{3+} , так и появлением носителей тока при введении фтора в исходную матрицу Rg_2CuO_4 .

Для анализа первой из этих возможностей существенно, что на макроскопическом масштабе структурные изменения в процессе допирования фтором крайне малы (постоянные кристаллической решетки меняются не более чем на 0.2–0.3% [3,11]). Следовательно, их влияние на кристаллическое поле должно быть незначительным. Локальные же изменения величины потенциала кристаллического поля и его симметрии для ионов Gd^{3+} могут приводить к появлению в спектре ЭПР в ориентации $\vartheta = 0^\circ$ дополнительных сигналов (от двух возможных неэквивалентных позиций фтора относительно иона Gd^{3+} : в CuO_2 -плоскости и вне ее). При этом с увеличением содержания фтора вклад этих сигналов в суммарный спектр ЭПР должен возрастать. Однако сравнительный анализ спектров, приведенных на рис. 4, показывает отсутствие этого эффекта, свидетельствуя о том, что наблюдаемая эволюция спектров тонкой структуры ионов Gd^{3+} не может быть отнесена на счет локальных возмущений потенциала кристаллического поля ионами фтора.

Мы полагаем, что наблюдаемая трансформация спектров ЭПР обусловлена появлением носителей тока в исследуемых образцах, причем дальнейший анализ показывает, что это приводит в первую очередь к уменьшению потенциала кристаллического поля на ионах Gd . Об этом свидетельствует уменьшение размаха спектра тонкой структуры Gd^{3+} (для образца с $y = 0.22$ почти в 1.5 раза) при увеличении концентрации фтора. Поскольку наиболее эффективно носителями тока экранируется потенциал ионного остова CuO_2 -плоскостей, том можно сделать вывод о доминирующей роли этих проводящих элементов структуры в образовании кристаллического поля на редкоземельных ионах. В этой связи отметим, что совершенно иная картина расщепления основного состояния иона Gd^{3+} наблюдается в дырочном сверх-

проводнике $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [12,13]. В этой системе величина потенциала кристаллического поля на редкоземельном ионе (симметрия которого близка к аксиальной) и, следовательно, размах спектра ЭПР в 4–5 раз больше, чем для Pr_2CuO_4 . Другое существенное отличие состоит в том, что при увеличении концентрации Sr (т. е. носителей тока) размах спектра тонкой структуры иона Gd^{3+} и значения резонансных полей его компонент почти неизменны, наблюдается только небольшое сужение индивидуальных ширин [12].

Причина существенного отличия в поведении спектров ЭПР этих двух сверхпроводников, по-видимому, связана с их структурными особенностями. Известно, что в элементарной ячейке La_2CuO_4 ионы меди находятся в октаэдрическом окружении, причем так называемые апексные ионы кислорода (в вершинах октаэдра CuO_6 под и над медь-кислородными плоскостями) входят в первую координационную сферу редкоземельного иона, в которой апексный ион кислорода по оси z является ближайшим из ионов кислорода соседом. Именно им, по всей вероятности, определяются большая величина и преимущественно аксиальный характер симметрии кристаллического поля на редкоземельном ионе в La_2CuO_4 . Следовательно, можно предположить (и это подтверждается упомянутыми выше данными ЭПР), что введение носителей тока в CuO_2 -плоскости при допировании системы стронцием незначительно влияет на потенциал кристаллического поля на резонирующем ионе Gd, поскольку при таком типе структуры заряды в медь-кислородной плоскости вносят вклад второго порядка в кристаллическое поле на редкоземельном ионе. В структуре же Pr_2CuO_4 апексные ионы кислорода в ближайшем окружении иона меди отсутствуют, поскольку расположенные вне CuO_2 -плоскостей ионы кислорода смещены с ребер элементарной ячейки на грани и более удалены от редкоземельного иона. В результате кристаллическое поле в позиции редкой земли, где находятся резонирующие ионы Gd^{3+} , существенно слабее, чем в La_2CuO_4 , и в большей степени зависит от распределения зарядов в CuO_2 -плоскостях. По-видимому, именно об этом свидетельствует наблюдаемое уменьшение размаха спектра ЭПР тонкой структуры Gd^{3+} в сверхпроводнике $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4-y}\text{F}_y$ при увеличении концентрации носителей тока. В этой связи отметим, что эксперименты по нейтронному рассеянию на $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ тоже показывают уменьшение потенциала кристаллического поля на находящихся в тех же кристаллографических позициях ионах Pr при росте уровня допирования, а также возрастание неоднородности потенциала кристаллического поля по образцу [14].

Обращаясь к рис. 4, отметим еще два экспериментальных факта: 1) уширение компонент спектра тонкой структуры Gd^{3+} с увеличением содержания фтора y от 0 до 0.18 при практически постоянной степени ориентации образцов; 2) относительное возрастание на фоне остальных компонент центральной линии спектра, соответствующей резонансному переходу между спиновыми подуровнями с $M_{S_z} = \pm \frac{1}{2}$ (расщепление между которыми имеет чисто зеемановский характер и не определяется кристаллическим полем). Наблюдаемые изменения, как мы полагаем, свидетельствуют об увеличении разброса параметров кристаллического поля по объему образца. Возрастание разброса постоянных кристаллического поля в образцах с $y = 0.15$ и $y = 0.18$,

же как и уменьшение размаха спектра, очевидно, связано с появлением носителей тока, которые, судя по активационному характеру температурной зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$, в этой области концентраций фтора имеют тенденцию к локализации при низких температурах. Возникающие при этом локальные изменения распределения зарядов в CuO_2 -плоскости могут приводить к вариации по объему образца величины кристаллического поля на редкоземельном ионе и как следствие к уширению нецентральных компонент спектра тонкой структуры. Дополнительным источником уширения может явиться неоднородное распределение фтора по образцу. При этом сужение линий спектра в образце с максимальным содержанием фтора $y = 0.22$ есть, скорее всего результат существенного увеличения в этом образце доли полностью делокализованных носителей тока. Об этом свидетельствует также переход к металлическому поведению сопротивления для образца $y = 0.22$. Сужение компонент тонкой структуры говорит, таким образом, о более однородном характере экранировки потенциала лигандов в этом образце и уменьшении в результате этого разброса значений постоянных кристаллического поля.

В заключение этого подраздела следует рассмотреть альтернативную возможность объяснения наблюдаемой эволюции спектров ЭПР Gd^{3+} в зависимости от содержания фтора в образцах, а именно появление косвенного обменного взаимодействия между резонирующими ионами Gd через носители тока. При достаточно высокой концентрации носителей это в принципе может привести к «коллапсу» тонкой структуры [15]. Однако в данном случае такое объяснение наталкивается на существенные трудности. Возрастание интенсивности центральной линии с ростом концентрации фтора могло бы быть проявлением вклада от обменно-суженной тонкой структуры от взаимодействующих пар ионов Gd только в том случае, если константа обмена превышает размах центральной части спектра, т.е. величину порядка 1200 Oe, что маловероятно при используемой концентрации ионов Gd. Кроме того, в пользу отсутствия вклада от обменно-связанных пар в наблюдаемый спектр говорит исчезновение центральной линии спектра на фоне суммарной огибающей спектра вблизи угла $\vartheta = 60^\circ$. Если допустить, что преобладающий вклад в центральную компоненту обусловлен сигналом от связанных изотропным обменом пар ионов Gd^{3+} , то его интенсивность не должна зависеть от угла ϑ относительно внешнего магнитного поля и исчезать на фоне спектра одиночных ионов, поскольку угловые зависимости его параметров определяются намного меньшими по сравнению с обменной константой величинами постоянных кристаллического поля.

Таким образом, следует заключить, что основной эффект изменения спектра ТС Gd^{3+} при введении носителей тока обусловлен уменьшением потенциала КП на ионах Gd.

3) Температурная зависимость ширины линии.

а) Образцы Pr_2CuO_4 . Наблюдаемая температурная эволюция спектра ЭПР тонкой структуры иона Gd^{3+} для нередуцированного образца без фтора (рис. 5) имеет основные качественные черты, предсказываемые известной моделью Барнса-Плефки [16]. Эта модель описывает температурную эволюцию спектров ЭПР тонкой структуры с учетом зависящих от температуры процессов спиновой релаксации. Повышение температуры и увеличение, по-видимому, при этом скорости

спиновой релаксации ионов Gd^{3+} в исследуемой нами системе приводят вначале к обычному уширению компонент тонкой структуры иона Gd^{3+} . С дальнейшим ростом температуры, как только ширина близкорасположенных компонент тонкой структуры становится сравнимой с разностью их резонансных полей, происходит описываемое вышеуказанной моделью спаривание динамических намагниченностей, соответствующих данным линиям ЭПР-переходов между спиновыми подуровнями иона Gd^{3+} , в результате чего наблюдается все более прогрессирующий «коллапс» сначала соседних, а затем и других компонент спектра с образованием общей огибающей (для обсуждаемого образца вблизи $g = 2.00$, ширина линии порядка 1200 Ое).

Что же касается источника спиновой релаксации ионов Cd^{3+} , то, судя по характеру температурной зависимости ширины центральной линии, а затем и суммарной огибающей спектра ЭПР, приведенной на рис. 6,а, им, скорее всего, являются температурные флуктуации обменного поля от возбужденных магнитных состояний иона Pr^{3+} . Известно, что в соединении Pr_2CuO_4 ион Pr^{3+} находится в немагнитном синглетном основном состоянии. Первое возбужденное магнитное состояние — дублет — лежит выше по энергии на величину $\Delta \simeq 200$ К, в то время как другие состояния отделены существенно большими энергетическими интервалами [5]. Поэтому описания температурной зависимости скорости спиновой релаксации ионов Gd^{3+} $1/T_2$ можно использовать простую модель, учитывающую заселенность только первого возбужденного магнитного состояния иона Pr^{3+} [17],

$$\frac{1}{T_2} \sim J_{Gd-Pr}^2 F(\omega_0 - \omega_E) \frac{\exp(-\Delta/kT)}{1 + 2 \exp(-\Delta/kT)}, \quad (2)$$

где J_{Gd-Pr} — константа обмена иона Gd с ближайшим окружением ионов Pr , а $F(\omega - \omega_E) = (2\pi M_2)^{-1/2} \exp[-(\omega - \omega_E)^2 / 2M_2]$ — функция, описывающая частотный спектр флуктуаций первого возбужденного уровня ионов Pr . Величина $F(\omega - \omega_E)$ зависит от двух факторов: разности частот резонанса ω_0 и зеемановского расщепления дублета ионов Pr ω_E и, кроме того, от значения второго момента спектра флуктуаций M_2 . Причем величина M_2 пропорциональна квадрату константы обмена ионов Pr между собой J_{Pr-Pr} [17] и в первом приближении не зависит от температуры. Как видно из рис. 6,а, использованная модель дает хорошее согласие с экспериментальными данными при $\Delta = 200$ К, т.е. при значении Δ , наблюдаемом в экспериментах по нейтронной дифракции [5].

Исследование редуцированного образца без фтора обусловлено необходимостью рассмотреть воздействие на спектры ЭПР процедуры редукции, отделив ее от эффектов, связанных с допированием. Температурные зависимости ширины отслеженных одиночных компонент в низкотемпературном интервале для нередуцированного и редуцированного образцов совпадают (рис. 6,а, б). Таким образом, в редуцированном образце, по крайней мере в области температур $T < 100$ К, определяющим поведение $\Delta H(T)$ сигнала от ионов Gd^{3+} является, по всей вероятности, тот же канал релаксации через возбужденное магнитное состояние ионов Pr^{3+} . Однако при более высоких температурах

в спектре ЭПР редуцированного образца обнаруживаются две дополнительные линии поглощения, имеющие при $T = 50$ К следующие параметры: резонансные поля 2610 и 3180 Ое и ширины соответственно 120 и 100 Ое (места появления отмечены на рис. 4 стрелками под спектром ЭПР этого образца). С ростом температуры происходит постепенное увеличение их амплитуды относительно других компонент спектра и наблюдается их уширение, которое, однако, заметно слабее температурного уширения остальных линий. При $T > 100-150$ К происходит «коллапс» спектра ЭПР, и остается практически единственная линия поглощения, которая существенно отличается от высокотемпературного сигнала ЭПР нередуцированного образца. Эти отличия заключаются в сдвиге значения ее g -фактора к величине 2.22 ($H_{\text{res}} \cong 3000$ Ое) и существенно меньшей ширине $\Delta H \cong 300$ Ое при $T = 175$ К. Мы полагаем, что дополнительные линии в низкотемпературном диапазоне ($T < 100$ К) и доминирующий вклад в «сколлапсированный» при $T > 100-150$ К сигнал ЭПР не относятся к спектру тонкой структуры Gd^{3+} и обусловлены резонирующими одиночными и/или кластерными центрами Cu^{2+} , возникающими при процедуре отжига (редукции) образца из-за образования кислородных вакансий или иных дефектов структуры в CuO_2 -плоскостях. Подобные сигналы, наблюдаемые в образцах $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ и $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4-y}\text{F}_y$ без примеси Gd , исследовались подробно ранее [6,18]. Таким образом, помимо известного из измерений по нейтронной дифракции [19] факта уменьшения числа дефектов структуры типа апексных кислородов, обуславливающих локализационный характер проводимости в нередуцированных образцах $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4-y}\text{F}_y$, редукция также, возможно, приводит и к образованию некоторого числа кислородных вакансий в CuO_2 -плоскостях.

б) Образцы $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4-y}\text{F}_y$. Приведенные на рис. 4 при $T = 30$ К спектры обнаруживают, по нашему мнению, присутствие, как и в редуцированном Pr_2CuO_4 при более высоких температурах, сигнала от медных спинов, вклад которого в образовании суммарного сигнала ЭПР возрастает с повышением температуры. Тем не менее оказалось возможным отследить температурные зависимости индивидуальных ширин линий тонкой структуры Gd до $T \sim 70-200$ К (рис. 6, а, б). Для анализа полученных результатов проводилось моделирование температурных зависимостей $\Delta H(T)$, где одновременно учитывались два возможных канала релаксации резонирующих ионов Gd^{3+} : 1) через магнитные флуктуации ионов Pr^{3+} в модели (2) и 2) из-за обменного взаимодействия с носителями тока (так называемый коорринговский механизм релаксации [20]).

Необходимость оценки возможного вклада от корринговского канала релаксации, приводящего к линейному по температуре росту ширины линии ЭПР, обусловлена тем, что он оказался существенным для объяснения результатов магниторезонансных исследований в ряде других купратных сверхпроводников ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) [21], $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [22]). Например, в экспериментах по ЭПР на ионах Gd в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ было обнаружено, что поведение $\Delta H(T)$ в широком температурном интервале хорошо описывается линейным законом $a + bT$ с $b \sim 1$ Ое/К, где так называемый корринговский наклон температурной зависимости, определяемый коэффициентом b , имеет вид

$$b = M^2 [N(E_F) J_{sf}]^2, \quad (3)$$

где M — матричный элемент, связывающий состояние иона Gd^{3+} с различными проекциями спина S_z , J_{sf} — интеграл обменного взаимодействия локализованного спина с носителями тока, а $N(E_F)$ — плотность состояний носителей тока на уровне Ферми. В нашем случае, однако, результаты моделирования зависимости $\Delta H(T)$ для образца с наибольшим содержанием фтора $y = 0.22$ (рис. 6,а) позволяют сделать вывод о том, что верхняя граница величины b не превышает 0.1–0.2 Ое/К. Таким образом, величина вклада в $\Delta H(T)$ корринговского механизма релаксации оказывается намного меньшей, чем в случае $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Эта величина также намного меньше вклада, обусловленного магнитными флуктуациями Рг. Причина этого, по нашему мнению, обусловлена особенностями структуры электронных сверхпроводников. Соединение $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ является сверхпроводником с дырочным типом проводимости, где движение носителей заряда происходит в основном по p -орбиталям ионов кислорода (входящих в первую координационную сферу редкоземельного иона). В сверхпроводнике на основе Pt_2CuO_4 носители заряда — электроны — находятся, как полагают, на d -орбиталях медных ионов и, таким образом, более удалены от ионов редкой земли. Это должно привести к существенному уменьшению величины $[N(E_F)J_{sf}]$ по сравнению с соединениями структуры La_2CuO_4 и, таким образом, к значительно меньшему вкладу корринговского механизма в спиновую релаксацию ионов Gd^{3+} .

Таким образом, наблюдаемые в образцах со фтором зависимости $\Delta H(T)$ могут быть объяснены, как и для образца $y = 0$, релаксацией главным образом через магнитные флуктуации ионов Pt^{3+} . Для $y = 0.22$ зависимость $\Delta H(T)$ достаточно хорошо описывается использованной для образцов без фтора моделью релаксации (2) через магнитные флуктуации иона Pt^{3+} , если предположить, что во фторированных образцах параметр Δ уменьшается до 150 К (рис. 6,а). Сокращение энергетического интервала Δ между основным и ближайшим возбужденным подуровнями расщепленного в кристаллическом поле мультиплета 3H_4 иона Pt^{3+} , по-видимому, можно связать с появлением носителей тока, экранирующих, так же как и для ионов Gd^{3+} , потенциал кристаллического поля на ионе Pt^{3+} . Уменьшение Δ подтверждается также результатами работы [14] по нейтронному рассеянию в $Pt_{2-x}Ce_xCuO_4$, где при допировании Се, являющегося поставщиком носителей тока, наблюдалось заметное понижение энергии возбужденного состояния Δ .

Кроме того, для фторированных образцов очевидно уменьшение масштаба изменений в ширине линии (рис. 6,а,б), что свидетельствует о снижении эффективности канала релаксации через ионы Pt^{3+} в образцах сверхпроводящего состава. Из (2) следует, что амплитуда возрастания ширины линии определяется произведением $J_{Gd-Pt}^2 F(\omega_0 - \omega_E)$. Таким образом, ее уменьшение может быть обусловлено двумя факторами: увеличением разности частот $\omega_0 - \omega_E$ и уменьшением отношения J_{Gd-Pt}^2 / J_{Pt-Pt} , поскольку $F(\omega_0 - \omega_E) \sim (M_2)^{-1/2} \sim J_{Pt-Pt}^{-1}$ [17].

Первый фактор связан с уже обсуждавшейся экранировкой носителями заряда потенциала кристаллического поля. В этом случае возможен сдвиг частоты зеemanовского расщепления возбужденного со-

стояния от резонансной частоты ионов Gd , поскольку ω_E зависит от величины и симметрии потенциала кристаллического поля. В результате этого уменьшатся эффективность релаксации через ионы Pt для ионов Gd и, следовательно, масштаб изменений ширины линии сигнала ЭПР.

Что касается второго фактора, то, полагая механизмы обмена $Gd-Pt$ и $Pt-Pt$ одинаковыми, можно заключить, что падение скорости релаксации при фторировании образцов может быть следствием одновременного уменьшения обеих обменных констант J_{Re-Pt} ($Re = Pt, Gd$). В [22] было показано, что взаимодействие ионов редкой земли в исходном соединении Pt_2CuO_4 представляет собой косвенный обмен через кислородные ионы. Введение носителей тока может открыть еще один канал взаимодействия редкоземельных ионов — косвенный обмен через носители тока Рудермана, Киттеля, Касуи, Иосиды (РККИ). Амплитуда этого осциллирующего с расстоянием обменного взаимодействия [23]

$$J_{Re-Pt}^{RKKY} \approx \frac{\hbar^2}{16mk_F r^3} [N(E_F)J_{sf}]^2, \quad (4)$$

где J_{sf} — константа обмена редкоземельного иона с носителями тока, k_F — волновой вектор Ферми, r — расстояние между редкоземельными ионами, m — масса электрона. Если предположить, что расстояние между ионами Gd и ближайшими ионами Pt таково, что этот обмен противоположен по знаку обмену через кислородные ионы в исходном соединении, то с увеличением концентрации носителей происходило бы уменьшение суммарных констант обменного взаимодействия. Согласно [22], константа J_{Pt-Pt} в исходном соединении Pt_2CuO_4 по порядку величины составляет 0.1 meV . Кроме того, тот факт, что наблюдаемый на эксперименте низкотемпературный сдвиг g -фактора Gd^{3+} от значения для свободного иона во всех образцах не превышает величины 0.01 , позволяет по известной [17] формуле для сдвига g -фактора в ванфлековских парамагнетиках

$$\Delta g = \frac{g_J - 1}{g_J} \frac{J_{Gd-Pt} z_0 \chi_m^{Pt}}{\mu_B^2 N_A},$$

где g_J — g -фактор Ланде, z_0 — число ближайших соседей (ионов Pt) в окружении иона Gd , χ_m^{Pt} — молярная восприимчивость ионов Pt , N_A — число Авогадро, μ_B — магнетон Бора, найти, что верхняя граница константы обмена иона Gd с окружением из ионов Pt также составляет 0.1 meV . Таким образом, значение константы обмена РККИ J_{Re-Pt} во фторированных образцах должно быть примерно того же порядка (но противоположно по знаку). Следует отметить, что появление конкурирующего вклада в обменное взаимодействие $Gd-Pt$ при введении носителей тока в систему не противоречит вышеприведенной из анализа зависимости $\Delta H(T)$ оценке корринговского вклада $b < 0.1-0.2 \text{ Oe}$. Предполагая, что концентрация носителей тока определяется содержанием фтора, в рамках модели невзаимодействующих электронов получим значение $k_F \sim 0.5 \text{ \AA}^{-1}$. Отсюда произведение $[N(E_F)J_{sf}]^2 \sim 0.1$, и из формулы (3) мы находим, что величина b для центральной компоненты спектра ($M^2 = 16$) действительно не должна превышать 0.3 Oe/K .

Следует также упомянуть еще один возможный вариант взаимодействия редкоземельных ионов — через обменное поле медных спинов в CuO_2 -плоскостях. В экспериментах по нейтронной дифракции [24] было обнаружено образование на ионах Pr при низких температурах наведенного магнитного момента ($0.08\mu_B$ при $T = 8 \text{ K}$) из-за обменного взаимодействия редкоземельных ионов с антиферромагнитно упорядоченной подрешеткой медных спинов. С другой стороны, из [22] следует, что наибольшая величина обмена ионов Pr между собой характерна для ближайших соседей по оси c , т.е. именно для тех ионов Pr , которые разделены CuO_2 -плоскостями. Таким образом, нельзя исключить, что кроме кислородных ионов обмен ионов редкой земли между собой может быть опосредован также взаимодействием через медные спины. Появление носителей тока, как известно, приводит к разрушению статического магнитного порядка в CuO_2 -плоскостях. Следовательно, введение фтора может существенным образом ослабить обменное взаимодействие Pr-Cu и, следовательно, обмен редкоземельных ионов друг с другом, приводя к наблюдаемому экспериментально уменьшению масштаба уширения сигнала ЭПР Gd^{3+} с ростом температуры.

Таким образом, анализ результатов проведенного исследования модификации спектров тонкой структуры ионов Gd^{3+} в электронном сверхпроводнике $\text{Pr}_{1.99}\text{Cd}_{0.01}\text{CuO}_{4-y}\text{F}_y$ при варьировании концентрации носителей тока и при изменении температуры позволил сделать следующие выводы.

1) Потенциал кристаллического поля на редкоземельном ионе в исследуемом соединении существенно слабее, чем в соединении La_2CuO_4 , что связано с различиями в локальном окружении редкоземельных позиций в этих сверхпроводниках.

2) В отличие от La_2CuO_4 введение носителей тока в исходную матрицу Pr_2CuO_4 приводит к экранировке потенциала кристаллического поля на редкоземельном ионе, о чем свидетельствуют сужение наблюдаемого размаха спектров тонкой структуры ионов Gd^{3+} и уменьшение расщепления уровней иона Pr^{3+} . Последнее проявляется в изменении температурного поведения ширины линий тонкой структуры Gd^{3+} , которое в основном определяется релаксацией через флуктуации обменного поля ионов Pr^{3+} , заселяющих возбужденные магнитные уровни энергии.

3) Падение эффективности релаксации ионов Cd^{3+} в проводящих фторированных образцах по сравнению с исходным соединением Pr_2CuO_4 , по-видимому, обусловлено ослаблением обменных взаимодействий в редкоземельной подсистеме и увеличением разности зеемановских частот ионов Gd^{3+} и ионов Pr^{3+} из-за модификации кристаллического поля на ионах Pr .

4) Отсутствие заметного корринговского вклада в релаксацию ионов Gd^{3+} свидетельствует о значительном уменьшении взаимодействия редкоземельных ионов с электронами проводимости в исследованном соединении $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4-y}\text{F}_y$ по сравнению с тем, которое имеет место при дырочном характере допирования в сверхпроводнике $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Это может объяснить наблюдающееся в ряде случаев в электронных сверхпроводниках сосуществование магнитного порядка в редкоземельной подрешетке со сверхпроводимостью.

Авторы признательны К.М. Салихову, А.Е. Усачеву, Н.Н. Гарифьянову за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] Abe M., Kumagai K., Awaji S., Fujita T. *Physica* **C160**, 8 (1989).
- [2] Lynn J.W., Sumarlin I.W., Shantakumar S., Li W.-H., Shelton R.N., Peng J.L., Fisk Z., Cheong S.-W. *Phys. Rev.* **B41**, 4, 2569 (1990).
- [3] James A.C.W.P., Zahurak S.M., Murphy D.W. *Nature* **338**, 6212, 240 (1989).
- [4] Hundley M.F., Thompson J.D., Cheong S.W., Fisk Z., Oseroff S.B. *Physica* **C158**, 102 (1989).
- [5] Allenspach P., Cheong S.-W., Dommann A., Fisher P., Fisk Z., Furrer A., Ott H.R., Rupp B. *Z. Phys.* **B77**, 2, 185 (1989); Allenspach P., Furrer A., Osborn R., Taylor A.D. *Z. Phys.* **B85**, 2, 301 (1991).
- [6] Kukovitzkii E.F., Mustafin R.G., Teitel'baum G.B. *Appl. Magn. Res.* **3**, 677 (1992); Куковицкий Е.Ф., Мустафин Р.Г., Тейтельбаум Г.Б. *Письма в ЖЭТФ* **57**, 11, 727 (1993).
- [7] Hyun O.B., Sanders S.C., Finnemore D.K. *J. Supercond.* **2**, 4, 529 (1989).
- [8] Takagi H., Batlogg B., Kao H.L., Kwo J., Cava R.J., Krajewski J.J., Peck W.F. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 20, 2975 (1992).
- [9] Абрагам А., Блини Б. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*. М. (1972). Т. 1.
- [10] Retorry C., Rao D., Oseroff S., Zysler R.D., Tovar M., Fisk Z., Cheong S.-W., Schultze S., Vier D.C. *Phys. Rev.* **B44**, 2, 826 (1991).
- [11] Sugiyamo J., Ojima Y., Takata T., Sakuama K., Yamauchi H. *Physica* **C173**, 103 (1991).
- [12] Катаев В.Е., Куковицкий Е.Ф., Таланов Ю.И., Тейтельбаум Г.Б. *Письма в ЖЭТФ* **48**, 8, 476 (1988); Kataev V.E., Greznev Yu.S., Teitel'baum G.B., Breuer M., Knauf N. *Phys. Rev.* **B48**, 17, 13042 (1993).
- [13] Retorry C., Rao D., Oseroff S.B., Amoretti G., Fisk Z., Cheong S.-W., Vier D., Schultz S., Tovar M., Zysler R.D., Schirber J.E. *Phys. Rev.* **B47**, 13, 8156 (1993).
- [14] Henggeler W., Cuntze G., Mesot J., Klauda M., Saemann-Ischenko G., Furrer A. *Europhys. Lett.* **29**, 3, 233 (1995).
- [15] Barnes S.E. *J. Phys.* **F4**, 9, 1535 (1974).
- [16] Barnes S.E. *Phys. Rev.* **B9**, 11, 4789 (1974); Plefka T. *Phys. Stat. Sol. (b)* **51**, 2, K113 (1972).
- [17] Zevin V., Davidov D., Levin R., Shaltiel D., Baberschke K. *J. Phys.* **F7**, 10, 2193 (1977); Davidov D., Zevin V., Levin R., Shaltiel D., Baberschke K. *Phys. Rev.* **B15**, 5, 2771 (1977).
- [18] Катаев В.Е., Куковицкий Е.Ф., Рамеев Б.З., Тейтельбаум Г.Б. *СФХТ* **4**, 5, 896 (1991).
- [19] Radaelli P.G., Jorgensen J.D., Schultz A.J., Peng J.L., Greene R.L. *Phys. Rev.* **B49**, 21, 15322 (1994).
- [20] Korringa J. *Physica* **16**, 601 (1951).
- [21] Alekseevski N.E., Mitin A.V., Nizhankovskii, Garifullin I.A., Garif'yanov N.N., Khaliullin G.G., Khyilov E.P., Kochelaev B.I., Tagirov L.R. *J. Low Temp. Phys.* **77**, 1/2, 87 (1989).
- [22] Sumarlin I.W., Lynn J.W., Chattopadhyay T., Barilo S.N., Zhigunov D.I. *Physica* **C219**, 195 (1994); Sumarlin I.W., Lynn J.W., Chattopadhyay T., Barilo S.N., Zhigunov D.I., Peng J.L. *Phys. Rev.* **B51**, 9, 5824 (1995).
- [23] Ruderman M.A., Kittel C. *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954); Kasuya T. *Prog. Theor. Phys. (Kyoto)* **16**, 45 (1956); Yosida K. *Phys. Rev.* **106**, 893 (1957).
- [24] Matsuda M., Yamada K., Kakurai K., Kadowaki H., Thurston T.R., Endoh Y., Hidaka Y., Birgeneau R.J., Kastner M.A., Gehring P.M., Moudden A.H., Shirane G. *Phys. Rev.* **B42**, 16A, 10098 (1990).