

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ЛОКАЛЬНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ И ЭНЕРГИЯ
АВТОЛОКАЛИЗАЦИИ КЛАСТЕРОВС $S = 2$ И $3/2$ В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

© И.М.Еремин, А.Л.Ларионов

Казанский государственный университет,
420008 Казань, Россия
(Поступило в Редакцию 2 июня 1995 г.)

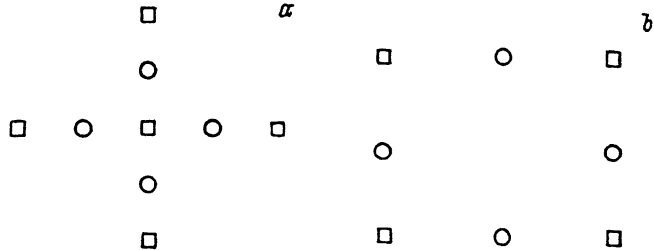
Факт существования медно-кислородных кластеров в купратных ВТСП после обнаружения в них гистерезисных явлений [1] не вызывает сомнений. Авторы [2] привели ряд веских аргументов в пользу существования в ВТСП магнитных центров с масштабом расщеплений порядка 5–50 К. В [3] сообщалось о наблюдении сигналов ЭПР во всех исследованных ВТСП-купратах после быстрого охлаждения образцов. Парамагнитные центры неизвестной пока природы уверенно регистрировались в ядерной релаксации ВТСП при низких температурах [4]. Как уже отмечалось [5], в плоскостях CuO_2 возможны два типа кластеров (со спинами $S = 2$ и $3/2$), обменные энергии которых составляют -1.33 ($S = 2$) и -1.03 eV ($S = 3/2$) соответственно. Эти энергии были вычислены для жесткой решетки. Изменения энергий кластеров ΔW , обязанные смещениям $\Delta \mathbf{R}$ и дипольным моментам \mathbf{p} составляющих их ионов (энергии автолокализации), определяются в гармоническом приближении с помощью задающих равновесные значения $\Delta \mathbf{R}^{(0)}$ и $\mathbf{p}^{(0)}$ уравнений

$$\frac{\partial W}{\partial \Delta \mathbf{R}} = 0, \quad \frac{\partial W}{\partial \mathbf{p}} = 0 \quad (1)$$

следующим образом:

$$\Delta W = W(\Delta \mathbf{R}^{(0)}, \mathbf{p}^{(0)}) - W(\Delta \mathbf{R}^{(0)} = 0, \mathbf{p}^{(0)} = 0). \quad (2)$$

Целью настоящей работы являются расчеты $\Delta \mathbf{R}^{(0)}$, $\mathbf{p}^{(0)}$ и ΔW вышеупомянутых кластеров в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Расчеты выполнены в предположении, что точечные группы симметрии обоих кластеров D_{4h} [5] (см. рисунок).



Спиновые кластеры с $S = 2$ (a) и $3/2$ (b).

Кружки — атомы кислорода, квадраты — атомы меди.

В энергию спинового кластера n ($n = 1$ соответствует кластеру $S = 2$, $n = 2$ — $S = 3/2$)

$$W_n = W_n^{Ex} + W_n^C + W_n^{NC} + W_n^D \quad (3)$$

были включены 1) обменная энергия кластера W_n^{Ex} [5], наиболее сильно зависящая от расстояния Cu-O через интегралы перескоков t_σ ; 2) энергия кулоновского взаимодействия W_n^C дипольных моментов кислорода $d_n^{Ox} = p_n^{Ox} + z_{Ox} e \Delta R_n^{Ox}$ и меди $d_n^{Cu} = p_n^{Cu} + z_{Cu} e \Delta R_n^{Cu}$, входящих в состав кластера, со всеми ионами решетки, заряды которых определены в [6]; 3) энергия W_n^{NC} некулоновских парных взаимодействий ионов кластера Борн-Майеровского типа [6]; 4) собственные энергии индуцированных диполей p_n^{Ox} , p_n^{Cu} кластера и энергии взаимодействия всех диполей кластера d_n^{Ox} , d_n^{Cu} между собой — W_n^D .

Энергиями взаимодействий, обязанных собственным дипольным и квадрупольным моментам ионов решетки $YBa_2Cu_3O_7$, мы пренебрегли. Для обоих кластеров учитывались смещения и поляризации только двух координационных оболочек.

Обменная энергия пятиспинового кластера меди ($S = 2$), захватившего одну кислородную дырку, согласно [5], имеет вид

$$W_1^{Ex} = -6 \left(\alpha_1 t_\sigma^{Cu-O} \right)^2 z_1 - \frac{\left\{ \frac{3}{8} [t_\sigma^{Cu-pl} (\alpha_1 + \sqrt{2} \beta_1)]^2 z_1 - 2J \right\}^2}{4 (\alpha_1 t_\sigma^{Cu-O})^2 z_1}, \quad (4)$$

где t_σ^{Cu-O} и t_σ^{Cu-pl} — интегралы перескоков дырки по σ -связи с иона кислорода на центральный (Cu-O) и периферийный (Cu-pl) ионы меди соответственно. В недеформированном кластере $\alpha_1 = 0.95$, $\beta_1 = 0.31$, $z_1 = 0.3166 \text{ eV}^{-1}$, $2J = 0.13 \text{ eV}$, $t_\sigma^{Cu-pl} = t_\sigma^{Cu-O} = 1.24 \text{ eV}$ [5]. Здесь и далее предполагаем, что зависимость W_n^{Ex} от расстояния Cu-O определяется исключительно t_σ , причем $t_\sigma = k S_\sigma$ (k — константа). Расчеты S_σ и их первых двух производных по расстоянию выполнены на хартри-фовских волновых функциях [7].

Для четырехспинового кластера ($S = 3/2$) в аналогичной ситуации обменная энергия равна

$$W_2^{Ex} = -\frac{3}{2} \left(\alpha_2 + \frac{\beta_2}{\sqrt{2}} \right)^2 \left(t_\sigma^{Cu-pl} \right)^2 z_2, \quad (5)$$

где $\alpha_2 = 0.81$, $\beta_2 = 0.59$, $z_2 = 0.3157 \text{ eV}^{-1}$.

$S = 2$	$S = 3/2$
$\Delta R_1^{\text{Cu}} = -0.0554 \text{ \AA}$	$\Delta R_2^{\text{Cu}} = -0.0317 \text{ \AA}$
$\Delta R_1^{\text{Ox}} = -0.1162 \text{ \AA}$	$\Delta R_2^{\text{Ox}} = -0.0361 \text{ \AA}$
$p_1^{\text{Cu}} = 0.0003D$	$p_2^{\text{Cu}} = 0$
$p_1^{\text{Ox}} = 0.006D$	$p_2^{\text{Ox}} = 0.0018D$
$\Delta W_1 = -0.2938 \text{ eV}$	$\Delta W_2 = -0.0296 \text{ eV}$

Для кластера $S = 3/2$ разложение $t_\sigma^{\text{Cu-pl}}$ имеет нетривиальный вид

$$t_\sigma(R) = t_\sigma(R_0) + \left[\frac{dt_\sigma(R)}{dR} \right]_{R=R_0} \frac{\Delta R_2^{\text{Cu}}}{\sqrt{2}} + \frac{1}{4} \left[\frac{d^2 t_\sigma(R)}{dR^2} + \frac{1}{R} \frac{dt_\sigma(R)}{dR} \right]_{R=R_0} \times \\ \times \left(\Delta R_2^{\text{Cu}} \right)^2 - \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{R} \frac{dt_\sigma(R)}{dR} \right]_{R=R_0} \Delta R_2^{\text{Cu}} \Delta R_2^{\text{Ox}} + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{R} \frac{dt_\sigma(R)}{dR} \right]_{R=R_0} \left(\Delta R_2^{\text{Ox}} \right)^2,$$

где $R_0 = 1.94 \text{ \AA}$ — расстояние Cu-O в недеформированном кластере, а ΔR_2^{Cu} и ΔR_2^{Ox} — изменения расстояния от центра симметрии кластера до Cu-pl и O соответственно.

Расчеты вкладов в разложения W_n^{C} и W_n^{NC} выполнены с использованием результатов работы [6]. Все решеточные суммы вычислены по методу Эвальда

$$W_1^{\text{D}} = -2 \frac{(p_1^{\text{Ox}})^2}{\alpha^{\text{Ox}}} - 2 \frac{(p_1^{\text{Cu}})^2}{\alpha^{\text{Cu}}} + \\ + \frac{1}{(2R_0)^3} \left\{ \left[\frac{(d_1^{\text{Ox}})^2}{2} + \frac{(d_1^{\text{Cu}})^2}{16} \right] (3\sqrt{2} + 1) + d_1^{\text{Ox}} d_1^{\text{Cu}} 16 \left(\frac{3}{25\sqrt{5}} - \frac{13}{27} \right) \right\}, \quad (6)$$

$$W_2^{\text{D}} = -2 \frac{(p_2^{\text{Ox}})^2}{\alpha^{\text{Ox}}} - 2 \frac{(p_2^{\text{Cu}})^2}{\alpha^{\text{Cu}}} + \\ + \frac{1}{(2R_0)^3} \left\{ \left[\frac{(d_2^{\text{Ox}})^2}{2} + \frac{(d_2^{\text{Cu}})^2}{4\sqrt{2}} \right] (3\sqrt{2} + 1) + d_2^{\text{Ox}} d_2^{\text{Cu}} \sqrt{2} \left(1 + \frac{13}{25\sqrt{5}} \right) \right\}. \quad (7)$$

Для поляризуемостей в (6), (7) приняты следующие значения: $\alpha^{\text{Ox}} = 1.717 \text{ \AA}^3$ [8] и $\alpha^{\text{Cu}} = 0.65 \text{ \AA}^3$ [9].

Результаты расчетов приведены в таблице. Отметим, что обе координационные оболочки каждого кластера сжимаются и индуцированные дипольные моменты антипараллельны смещениям. Энергия автолокализации кластера с $S = 2$, полученная в настоящей работе, коррелирует со значениями энергий связи поляронов, полученными экспериментально для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$ [10].

И.М.Еремин благодарен Международному фонду Дж.Сороса за поддержку.

- [1] Kremer R.K., Sigmund E., Hizhnyakov V., Heinh F., Simon A., Muller K.A., Mehring M. Z. Phys. B. Cond. Matter. **86**, 319 (1992).
- [2] Aristov D.N., Maleev S.V. Z. Phys. **B93**, 181 (1994).
- [3] Baranov P.G., Badalyan A.G. In: Phase Separation in Cuprate Superconductors / Ed. E. Sigmund, K.A. Muller. Springer (1994).
- [4] Bakharev O.N., Dooglav A.V., Egorov A.V., Mavrin O.B., Naletov V.V., Teplov M.A., Volodin A.G., Wagner D. In: Phase Separation in Cuprate Superconductors / Ed. E. Sigmund, K.A. Muller. Springer (1994).
- [5] Eremin M.V., Sigmund E. Solid State Commun. **92**, 5, 367 (1994).
- [6] Nozaki H., Itoh S. Phys. Rev. **B48**, 10, 7583 (1993).
- [7] Clementi E., Rosetti C. At. Data Nucl. Data Tables, **14**, 177 (1974).
- [8] Schmidt P.C., Weiss A., Das T.P. Phys. Rev. **B19**, 11, 5525 (1979).
- [9] Faucher M., Garcia D. Phys. Rev. **B26**, 10, 5451 (1982).
- [10] Bi X.X., Eklund P.C. Phys. Rev. Lett. **70**, 2625 (1993).

Физика твердого тела, том 38, № 3, 1996
Solid State Physics, vol. 38, N 3, 1996

ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ $Mn_xV_{1-x}S$

© А.М.Воротынов, Г.В.Лосева

Институт физики им. Л.В.Киренского Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия
(Поступило в Редакцию 6 июля 1995 г.)

Создание и исследование новых соединений $3d$ -металлов с переходом металл-диэлектрик (ПМД), когда электронные превращения сопровождаются изменениями в кристаллической структуре и магнитных свойствах, являются в настоящее время одной из актуальных проблем физики конденсированных веществ и прикладной электроники [1].

Вакантные системы твердых растворов, созданные на основе двух моносльфидов $3d$ -металлов (структура NiAs), в которых реализуется ПМД по температуре и концентрации, обладают широким диапазоном и сочетанием электрических и магнитных свойств [2].

Для изучения взаимосвязи электронных превращений (ПМД) с изменениями в структуре и магнитном упорядочении этих сульфидных систем требуется привлечение различных экспериментальных методов исследования. Однако для получения более полной информации о состоянии электронной системы в магнитоупорядоченных сульфидах или сульфидах без магнитного порядка, но с магнитными примесями полезно привлечение методов магнитного резонанса. Следует отметить, что именно такая информация о сульфидах с ПМД практически отсутствует.

В настоящей работе впервые сообщаются результаты исследований ЭПР сульфидов системы $Mn_xV_{1-x}S$ ($0 < x < 1$).