

## Интенсивность спектра ЭПР в закаленных образцах соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

© Р.М. Еремина\*, М.Р. Гафуров, И.Н. Куркин

Казанский государственный университет,  
420008 Казань, Россия

\*Казанский физико-технический институт Российской академии наук,  
420029 Казань, Россия

(Поступила в Редакцию 12 июля 1996 г.)

Проведены измерения температурной зависимости интенсивности сигнала ЭПР в высокотемпературном сверхпроводнике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$  и несверхпроводнике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.25}$ . Для описания полученных результатов в образце с кислородным индексом 6.25 наиболее подходящим является использование модели медно-кислородного кластера со спином  $S = 2$ . Интерпретация же эксперимента в образце с кислородным индексом 6.85 требует дополнительного привлечения к кластеру  $S = 2$  еще 200-кратно вырожденного уровня на расстоянии  $\sim 110$  К.

Имеется значительное количество публикаций, в которых сообщается о наблюдении спектров ЭПР в высокотемпературных сверхпроводниках состава  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ . Интерпретация наблюдаемых спектров существенно противоречива. Это связано с тем, что наблюдаемые спектры зависят и от технологии приготовления образцов, и от содержания и распределения кислорода в образце, и от температур, при которых регистрируются спектры ЭПР, и от промежутка времени между приготовлением образца и его исследованием. В настоящей работе рассмотрим лишь так называемый низкотемпературный спектр ЭПР ( $LT$ -спектр). Его основная особенность заключается в том, что спектр ЭПР появляется лишь при  $T < 40$  К и его интенсивность резко увеличивается при понижении температуры. О наблюдении такого спектра сообщалось, например, в [1–7]. В этих работах выдвигаются различные гипотезы о структуре  $LT$ -центра ЭПР. Авторы [1] отмечают, что ни природа  $LT$ -линии, ни причина ее необычной температурной зависимости неясны. Авторы [2] интерпретируют  $LT$ -спектр как возникающий от изотропного обменного взаимодействия между парами ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Интенсивность линии авторы [2] описывают выражением

$$I = \frac{A}{T [3 + \exp(-J/kT)]}, \quad (1)$$

где  $J$  — параметр обменного взаимодействия, имеющий величину порядка 10–16 К, что, по нашему мнению, несовместимо с предположением авторов об основном триплетном состоянии. Авторы [3] считают, что ЭПР-активные ионы  $\text{Cu}^{2+}$  могут быть отнесены к плоскостям  $\text{CuO}_2$  структуры, а резкое возрастание интенсивности линии ЭПР обусловлено магнитным упорядочением парамагнитных центров  $\text{Cu}^{2+}$  (2).

Авторы [4] выполнили детальное исследование соединения  $\text{RBaCuO}$  (керамика и монокристаллы,  $X$ - и

$Q$ -диапазоны, широкий интервал температур, включая  $T < 4$  К). Они показали, что  $LT$ -спектр является анизотропным, и предположили, что он принадлежит одномерным магнитным образованиям.

Авторы [5] считают, что  $LT$ -спектр обусловлен низкотемпературной конденсацией кислорода в позицию O (5), и определяют энергию активации этого процесса величиной  $\sim 36$  К. Авторы [6], исходя из того, что в системе  $\text{La}_2\text{CuO}_{4-x}$ , содержащей только  $\text{CuO}_2$ -плоскости и не содержащей  $\text{CuO}$ -цепи, наблюдается ЭПР-спектр, аналогичный  $LT$ -спектру в соединении  $\text{YBaCuO}$ , делают вывод о том, что  $LT$ -сигнал обусловлен локализацией электрона в плоскостях  $\text{CuO}_2$ .

В работе [7] сделан вывод о том, что  $LT$ -спектр обусловлен ионами  $\text{Cu}^{2+}$  в цепях, расположенных вдоль  $b$ -оси. При этом наблюдаемый сдвиг  $g$ -фактора и уширение линии ЭПР при понижении температуры связываются в [7] с одномерными флуктуациями антиферромагнитного упорядочения.

Обратим внимание также на теоретическую работу [8], в которой предлагается электронная структура локализованных магнитных центров в соединении  $\text{YBaCuO}$ . Однако их модель предполагает отсутствие сигнала ЭПР в не очень сильных магнитных полях. Отметим, что в работе [9] данный сигнал предложено сопоставить медно-кислородному кластеру в плоскости  $\text{CuO}_2$  с эффективным спином основного состояния  $S = 2$ .

В настоящей работе приводятся данные о характере зависимости интенсивности сигнала ЭПР в более широком интервале температур на образцах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  при различных значениях кислородного индекса. Приводятся дополнительные аргументы в пользу отнесения данного сигнала к медно-кислородным кластерам в  $\text{CuO}_2$ -плоскостях с эффективным спином основного состояния  $S = 2$ , нежели к одиночным простым центрам  $\text{Cu}^{2+}$  с  $S = 1/2$ .

### 1. Эксперимент

Образцы  $YBa_2Cu_3O_x$  были приготовлены по обычной керамической технологии из компонент  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  и  $CuO$ . Для изменения содержания кислорода образцы отжигались в воздухе при различных температурах в течение  $\sim 3$  h, затем закаливались в жидком азоте и сушились в парах гелия. Контроль содержания кислорода проводился как по величине параметра  $c$  кристаллической решетки, так и по величине температуры перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$ , которая в свою очередь определялась по температурной зависимости интенсивности микроволнового поглощения в слабом магнитном поле.

Некоторые из полученных нами образцов были исследованы ранее (см., например, [10]). Хотя эти исследования касались лишь ЭПР примесных редкоземельных ионов в  $YBa_2Cu_3O_x$ , тем не менее уже из рис. 1 и 3 работы [10] видно наличие очень интенсивной линии ЭПР на  $g \sim 2.1$  при  $T \sim 15$  K.

Спектры ЭПР изучались на спектрометре ИРЭС-1003 с рабочей частотой  $\sim 9.25$  GHz. Образцы керамики  $YBa_2Cu_3O_x$  размельчались в порошок и смешивались с парафином. Следует, видимо, напомнить, что при  $x > 6.35$  соединение  $YBa_2Cu_3O_x$  меняет тетрагональную симметрию на ромбическую и становится сверхпроводником. Количество атомов

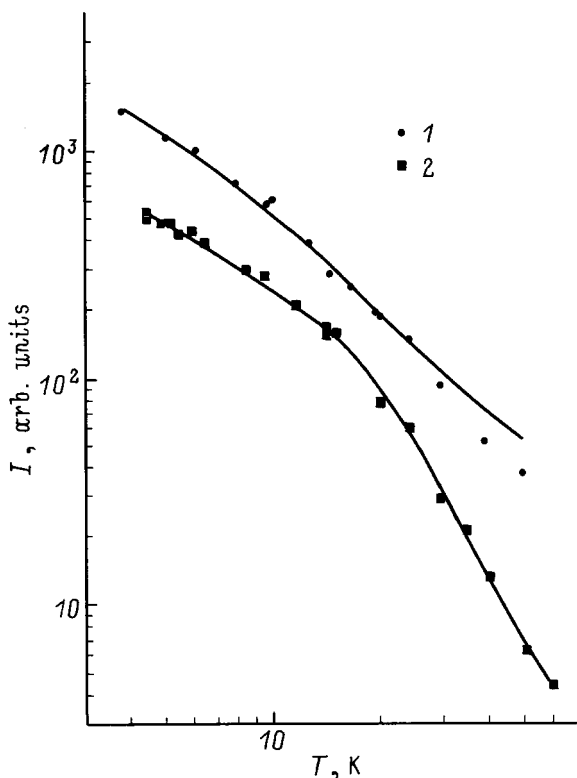


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивностей сигналов ЭПР для образцов  $YBa_2Cu_3O_x$  с кислородными индексами 6.25 (1) и 6.85 (2). Сплошные линии построены согласно формулам (2) и (3) соответственно.

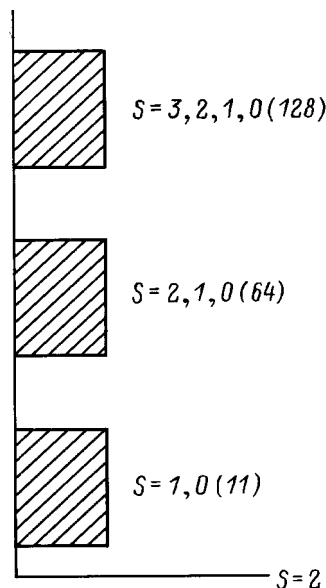


Рис. 2. Схема основных и возбужденных уровней энергии медно-кислородного кластера со спинов  $S = 2$ . Зоны магнитных возбуждений заштрихованы.

цепочечной меди  $Cu(1)$  равно  $5.76 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , а количество атомов меди в плоскостях  $CuO_2$  равно  $11.5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

В эксперименте регистрировалась производная линии поглощения ЭПР. Интенсивность линии принималась как площадь кривой поглощения, находившаяся после интегрирования спектра ЭПР. На рис. 1 приведены температурные зависимости интенсивностей  $I$  линий ЭПР, имеющих  $g \sim 2.1$ , для образцов  $YBaCuO$  со значениями кислородного индекса 6.25 и 6.85. Качественно из рис. 1 следует, что при  $T < 15$  K  $I^{-1} \sim T$ , а при  $T > 20$  K  $I^{-1}$  хорошо описывается либо законом  $T^n$ , либо  $\exp(-\Delta/kT)$ . В образцах с другим содержанием кислорода характер температурной зависимости такой же. Концентрация ПЦ имеет максимум при  $x \sim 6.3$  и составляет величину  $\sim 10^{21}$  на  $1 \text{ cm}^{-3}$ , что соответствует количеству кислородных дырок, каждая из которых распределена по кластеру из тринадцати ионов  $Cu^{2+}$  в плоскости  $CuO_2$ . Такая же оценка концентрации этих центров ЭПР приведена в [4].

### 2. Обсуждение результатов

Прежде всего подчеркнем, что наблюдающаяся температурная зависимость сигнала ЭПР не описывается законом Кюри и, следовательно, не может быть приписана одиночному иону меди. Наблюдающаяся температурная зависимость может быть объяснена присутствием медно-кислородных кластеров в плоскостях  $CuO_2$ . Эти кластеры имеют богатый энергетический спектр с большим числом возбужденных состояний. Так, медно-кислородный кластер со спи-

ном  $S = 2$  [11] вблизи основного состояния с  $S = 2$  имеет три возбужденных состояния с  $S = 1$  и два возбужденных мультиплета с  $S = 0$ . Схема уровней энергии приведена на рис. 2. В образовании возбужденных состояний кластера могут также участвовать спины меди второй и более дальних координационных сфер. Для того чтобы убедиться в этом, сгруппируем ближайшие спины меди в треугольники, как это показано на рис. 3, а. Учитывая обменные взаимодействия спинов меди лишь внутри треугольника, легко находим, что состояния треугольника группируются в мультиплеты с полным спином  $S = 1/2, 1/2$  и  $3/2$  с энергиями  $-J, 0$  и  $J/2$  соответственно. Учитывая далее взаимодействие между треугольниками, находим, что основное состояние кластера соответ-

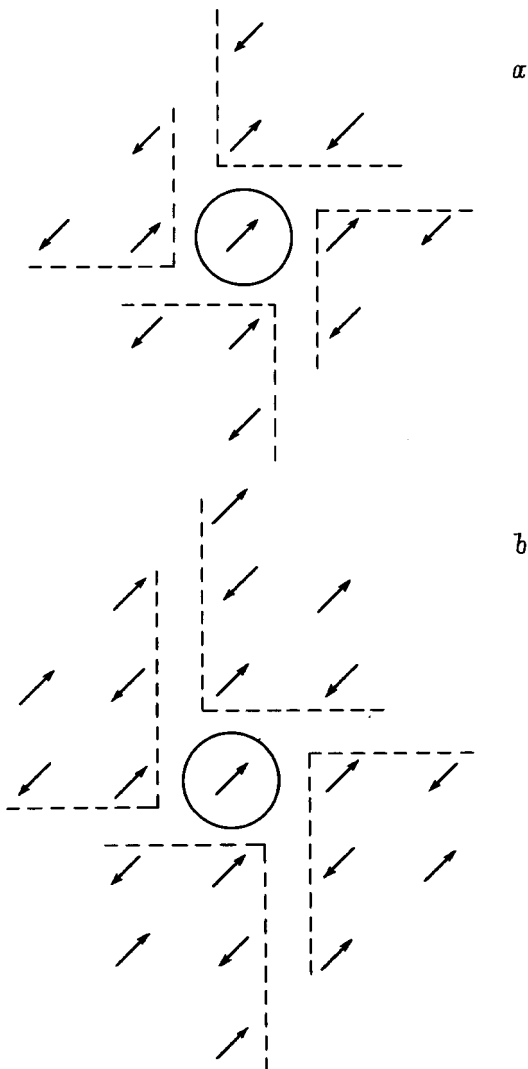
ствует минимальным энергиям треугольников и, как уже отмечалось, приводит к состояниям полного спина кластера  $S = 2$  (основное состояние),  $S = 1$  (три мультиплета) и  $S = 0$  (два мультиплета). Возбудив один из треугольников в состояние  $S = 1/2$  с энергией, равной нулю, получаем 64 новых возбужденных состояния, а при учете возбужденного состояния треугольника  $S = 3/2$  — еще 128 возбужденных состояний. Указанные новые возбужденные состояния в данном рассмотрении находятся слишком высоко (порядка  $J/2 = 750$  К). Они могут сместиться вниз лишь при учете взаимодействия спинов из разных кластеров. При увеличении размеров треугольников (рис. 3, б) число возбужденных состояний увеличивается, но группа самых низких мультиплетов ( $S = 2, 1(3), 0(2)$ ) остается неизменной.

Температурная зависимость интенсивности спектра ЭПР  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.25}$  может быть описана путем привлечения в рассмотрение именно такого типа низколежащих возбужденных состояний медно-кислородного кластера. Температурная зависимость интенсивности спектра ЭПР данного образца рассчитывалась по формуле

$$I = \int_0^\pi \frac{A(1 - \exp(-g\beta H/kT))}{\left( \sum_{i=1}^5 \exp(-\varepsilon_i/kT) + 9 \exp(-4F/kT) + 2 \exp(-6F/kT) \right)} \times \sin(\theta) d\theta, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_i$  — собственные значения матрицы энергий, построенной на основе гамильтониана  $H = g\beta SH + DS_z^2$ ,  $g = 2.1$ ,  $A = 34100$ . Величины  $g_\perp$ ,  $g_z$ , и  $D$  будут уточнены далее. Согласно [11], энергетический спектр определяется формулой  $FS(S+1)$ , где  $F$  — в нашем случае подгоночный параметр, который оказался равным  $0.8 \text{ meV}$ . По оценкам работы [11], он составлял величину порядка  $4 \text{ meV}$ . Рассчитанная в формуле (2) зависимость интенсивности от температуры приведена на рис. 1 (сплошная линия). Как видно, она неплохо описывает экспериментальные данные.

Отметим также, что форма спектра ЭПР в образце с кислородным индексом 6.25 совместима с моделью медно-кислородных кластеров. На основе модели кластера со спином  $S = 2$  нами была рассчитана форма линии ЭПР поликристалла по методике, изложенной в [12]. Рассчитанная и экспериментальная формы линий приведены на рис. 4. Подгоночными параметрами были  $g_\perp$ ,  $g_z$  и ширина индивидуальной линии. При этом параметр  $D = 0.08 \text{ meV}$  не варьировался. Наиболее удачно теоретическая линия накладывается на экспериментальную при  $g_\perp = 2.05$ ,  $g_z = 2.25$  и при индивидуальной ширине линии, равной  $\sim 400 \text{ Oe}$ . При описании эксперимента работы [4] моделью медно-кислородного кластера со спином  $S = 2$  параметры имеют значения  $g_x = 2.05$ ,  $g_z = 2.3$  и  $D = 0.08 \text{ meV}$ . Отметим, что, согласно нашей интерпретации спектра



**Рис. 3.** Схема медно-кислородного кластера с основным состоянием  $S = 2$ . Стрелками показаны спины меди. Кислородная дырка, траектория которой изображена на рисунке в виде окружности, взаимодействует с центральным спином меди, образуя синглет Жанга-Райса  $S = 0$ . Штриховые линии указывают способ разбиения спинов меди на треугольные группы.

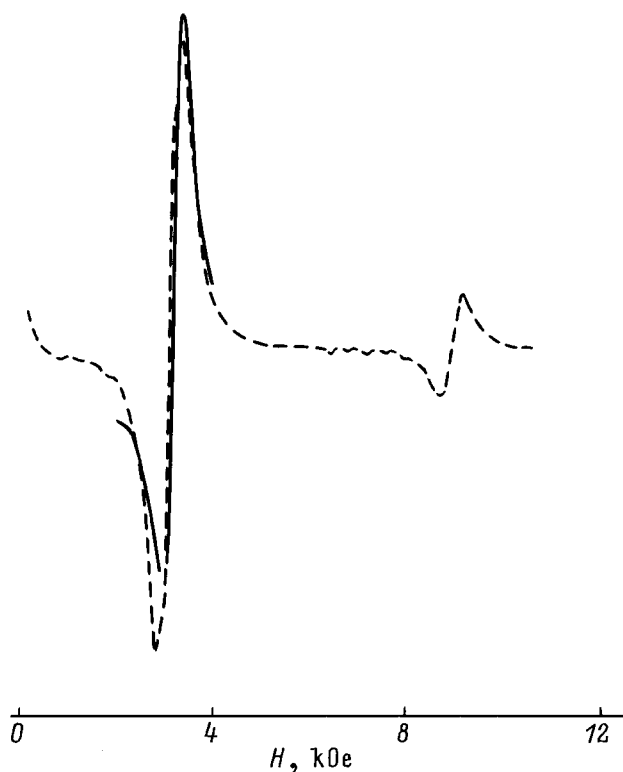


Рис. 4. Теоретически рассчитанная (штриховая) и экспериментальная (сплошная) линии ЭПР.

ЭПР (резонансная частота 9.25 GHz) на основе модели медно-кислородного кластера со спином  $S = 2$ , в районе 9000 Oe должен наблюдаться еще один сигнал ЭПР, интенсивность которого должна быть в 3 раза меньше, чем для сигнала в районе 3000 Oe. К сожалению, постоянное магнитное поле нашего спектрометра не превышает 7000 Oe.

Использование другого кластера из работы [11] со спином  $S = 3/2$  для описания температурной зависимости интенсивности сигнала ЭПР в образце с кислородным индексом 6.25 не дает удовлетворительного согласия с экспериментом.

Интенсивность сигнала ЭПР в образце  $YBaCuO$  с кислородным индексом 6.25 в несколько раз больше, чем в образце с кислородным индексом 6.85. Вероятно, это связано с тем, что парамагнитные медно-кислородные кластеры начинают сильно взаимодействовать друг с другом и, возможно, образуют одномерные структуры, так называемые ленты [9]. Для образца с кислородным индексом 6.85 спад температурной зависимости интенсивности спектра ЭПР с повышением температуры идет круче, чем для образца с  $x = 6.25$ , что, вероятно, объясняется увеличением числа низколежащих возбужденных состояний в таких квазиодномерных структурах. Для описания температурной зависимости использования модели уединенного медно-кислородного кластера со спином  $S = 2$  уже явно недостаточно. Кроме того,

парамагнитные центры начинают взаимодействовать с носителями тока в образце (при большом кислородном индексе). Детальное описание температурной зависимости ЭПР в этом случае, очевидно, требует дальнейших исследований. Здесь для описания эксперимента мы использовали формулу, аналогичную (2). С наименьшей квадратичной ошибкой температурная зависимость интенсивности спектра ЭПР для образца  $YBaCuO$  с кислородным индексом 6.85 описывается выражением вида

$$I = \frac{A(1 - \exp(-g\beta H/kT))}{(5 + 9\exp(-4F/kT) + 2\exp(-6F/kT) + 200\exp(-110/T))} \quad (3)$$

В данном конкретном случае  $A = 27300$ . Суммирование по  $i$ , проведенное в формуле (2), упрощается и заменяется одним слагаемым. В такой интерпретации множитель перед  $\exp$  подразумевает, что на интервале 110 K расположены или многократно вырожденный уровень (в нашем случае вырождение равно 200), или зона близлежащих возбуждений в ленте. Интересно отметить, что для объяснения температурной зависимости сигнала ЭПР, наблюдавшегося в  $LaCuO$ , авторы работы [13] также использовали выражение типа (3) с 52-кратным вырожденным возбужденным уровнем на расстоянии 4 meV.

В заключение отметим, что в совсем недавно опубликованной статье по ЭПР соединения  $LaCaMnO$  [14] авторы утверждают, что ЭПР наблюдается не от одиночных ионов марганца какой-либо валентности, а от сложных комплексов ионов марганца различной валентности. При этом авторы [14] наблюдают экспоненциальное увеличение интенсивности сигнала ЭПР с уменьшением температуры.

Авторы благодарны М.В. Еремину и М.А. Теплому за интерес к данному исследованию и критические замечания, а также Л.Л. Седову и В.М. Фурману за помощь в работе.

## Список литературы

- [1] J. Genossar, D. Shaltiel, V. Zevin, A. Grayevsky, B. Fisher. *J. Phys.: Cond. Matter* **1**, 9471 (1989).
- [2] H. Gamari-Seale, N. Guskos, A. Koufoudakis, I. Kruk, C. Mitros, V. Likodimos, N. Niarchos, B. Psycharis. *Phil. Mag.* **B65**, 6, 1381 (1992).
- [3] В.Ф. Мастеров, И.Л. Лихолит, И.Б. Патрина, М.В. Разуменко, Н.П. Баранская, О.А. Краснова, В.В. Исаев-Иванов. *ФТТ* **36**, 5, 1502 (1994).
- [4] П.Г. Баранов, А.Г. Бадалян, И.В. Ильин. *ФТТ* **37**, 11, 3296 (1995).
- [5] J. Stankowski, W. Kempinski, Z. Trybula. *Acta Phys. Pol.* **A80**, 4, 571 (1991).
- [6] K. Kanoda, T. Takahashi, T. Kawagoe, T. Mizoguchi, M. Hasumi, S. Kagoshima. *Physica* **C153-155**, 749 (1988).
- [7] F.J. Owens. *J. Solid. State Commun.* **79**, 2, 173 (1989).

- [8] М.А. Иванов, В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов. Письма в ЖЭТФ **55**, 1, 29 (1992).
- [9] О.Н. Бахарев, М.В. Еремин, М.А. Теплоу. Письма в ЖЭТФ **61**, 5-6, 499 (1995).
- [10] Р.Ю. Абдулсабиров, Р.Ш. Жданов, Я.С. Изыгзон, С.Л. Кораблева, И.Н. Куркин, Л.Л. Седов, И.В. Ясенов, Б. Липпольд. СФХТ **2**, 11, 52 (1989).
- [11] M.V. Egeimin, E. Sigmund. Solid State Commun. **91**, 5, 367 (1994).
- [12] Г.М. Жидомиров, Я.С. Лебедев, С.Н. Добряков, Н.Я. Штейншнейдер, А.К. Чирков, В.А. Губанов. Интерпретация сложных спектров ЭПР. Наука, М. (1975). 216 с.
- [13] O.F. Schirmer, G. Wubbelер, Th. Wahlbrink. Phase Separation in Cuprate Superconductors/ Ed. E. Sigmund and K. Muller Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1994).
- [14] S.B. Oseroff, M. Torikachvili, J. Singley, S. Ali, S.-W. Cheong, S. Schiltz. Phys. Rev. **B53**, 10, 6521 (1996).