

# Магнитный резонанс обменно-связанных комплексов меди в кристаллах со структурой перовскита — танталате калия и купратных сверхпроводниках

© П.Г. Баранов, А.Г. Бадалян, Д.В. Азамат

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 25 апреля 2000 г.)

Проведены исследования электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в соединениях высокотемпературных сверхпроводников на основе купратных перовскитов  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $R = \text{Y, Gd, Nd}$ ) и в кристалле  $\text{KTaO}_3:\text{Cu}$ , также имеющем структуру перовскита. В активированных медью кристаллах  $\text{KTaO}_3$  методом ЭПР были обнаружены парные центры меди  $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ . Предполагается, что ионы меди, образующие пары, занимают соседние узлы тантала. Парные центры имеют вид цепочки из двух эквивалентных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и трех вакансий кислорода, вытянутых вдоль оси  $\langle 100 \rangle$ . При этом ключевым элементом предложенной модели является наличие кислородной вакансии между двумя ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , тогда как внешние вакансии могут располагаться не обязательно в ближайших позициях. В такой структуре достигается полная зарядовая компенсация. Между двумя ионами меди реализуется ферромагнитный обмен.

Исследования обменного и суперсверхтонкого взаимодействий центров меди в кристалле танталата калия позволили сделать оценку этих взаимодействий в кристаллах купратных сверхпроводников, в которых при недостатке кислорода наблюдаются сигналы магнитного резонанса от обменно-связанных медных кластеров.

Работа частично была поддержана РФФИ по проекту 00-02-16950.

С открытием высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) на основе купратных перовскитов [1] появился постоянно увеличивающийся интерес к исследованию в этих соединениях комплексов медь–кислородная вакансия. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является основным методом исследования структуры медных комплексов в различных материалах. Достаточно отметить, что первое наблюдение ЭПР было проведено Завойским в 1944 г. на ионах меди [2]. В ряде работ ЭПР в ВТСП-соединениях типа  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (где  $R = \text{Y, Gd, Nd}$  и  $x$  может изменяться в пределах от 0 до 1) удалось наблюдать широкие неразрешенные линии магнитного резонанса (МР) [3–5], которые весьма условно можно было связать с ионами меди. Эти спектры МР существенно зависят от концентрации кислорода (кислородных вакансий) в ВТСП. Представляло особый интерес найти модельные объекты, которые по своим структурным свойствам близки к купратным перовскитам и в которых могли бы реализоваться комплексы медь–кислородная вакансия. Основная цель таких исследований, с одной стороны, привести аргументированные свидетельства того, что наблюдаемые в ВТСП линии МР [3–5] действительно принадлежат медным комплексам, а с другой стороны, получить количественную информацию о величинах обменного, сверхтонкого (СТ), суперсверхтонкого (ССТ) взаимодействий,  $g$ -факторов для медных комплексов в материалах, по своим свойствам близким к купратным перовскитам. В результате предполагалось получение информации об электронной структуре таких комплексов, пространственном распределении волновых функций. Важно также понять, какие ионы меди, расположенные в цепочках или плоскостях, ответственны за наблюдаемые сигналы МР. Для наших исследова-

ний были выбраны активированные медью кристаллы  $\text{KTaO}_3$ , в которых вакансии кислорода играют основную роль для зарядовой компенсации примесных ионов меди. В этих кристаллах методом ЭПР нами были обнаружены парные центры меди. Предварительные результаты этих исследований опубликованы в работе [6].

## 1. Методика эксперимента

Были использованы керамики и монокристаллы купратных сверхпроводников  $R-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$  ( $R = \text{Y, Nd, Gd, Sm}$ ), приготовленные в различных лабораториях. Исходные образцы, как правило, являлись чистыми однофазными сверхпроводниками с  $T_c \approx 90 \text{ K}$ , в них наблюдались только характерные для сверхпроводящей фазы микроволновое поглощение в области нулевого магнитного поля (низкополевой сигнал) и сильные флуктуации микроволнового поглощения. В процессе закалки образцы нагревались до разных температур (вплоть до 1050 K) на воздухе и затем быстро охлаждались путем помещения в воду или жидкий азот. В процессе отжига образцы нагревались и выдерживались при разных температурах на воздухе или в вакууме, а затем медленно охлаждались (в течение 1–5 min).

Кристаллы  $\text{Gd}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$  и  $\text{Nd}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$  были выращены методом прямого радиочастотного плавления в холодном контейнере [3] и представляли собой "сэндвич", состоящий из тонких пластин толщиной порядка  $1 \mu\text{m}$ . Общая толщина образца составляла примерно 50–100  $\mu\text{m}$ . Ось  $c$  была направлена перпендикулярно плоскости пластины.

Кристаллы  $\text{KTaO}_3:\text{Cu}$  были выращены методом спонтанной кристаллизации в платиновом тигле [6]. Концентрация меди в шихте составляла от 0.05 до 0.5 mol.%. Угловые зависимости измерялись при вращении образца вокруг кристаллографических осей  $\langle 100 \rangle$  или  $\langle 110 \rangle$ .

Использовался стандартный спектрометр ЭПР фирмы JEOL, работающий в  $X$ - и  $Q$ -диапазонах на частотах 9.3 и 35 GHz соответственно. Температура образца при ЭПР-исследованиях могла плавно изменяться в диапазоне 3.5–300 K с использованием гелиевого проточного криостата, изготовленного в ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Для измерений МР в  $Q$ -диапазоне при температуре 1.6 K использовался лабораторный прибор с модуляцией микроволновой мощности в резонаторе.

## 2. Экспериментальные результаты

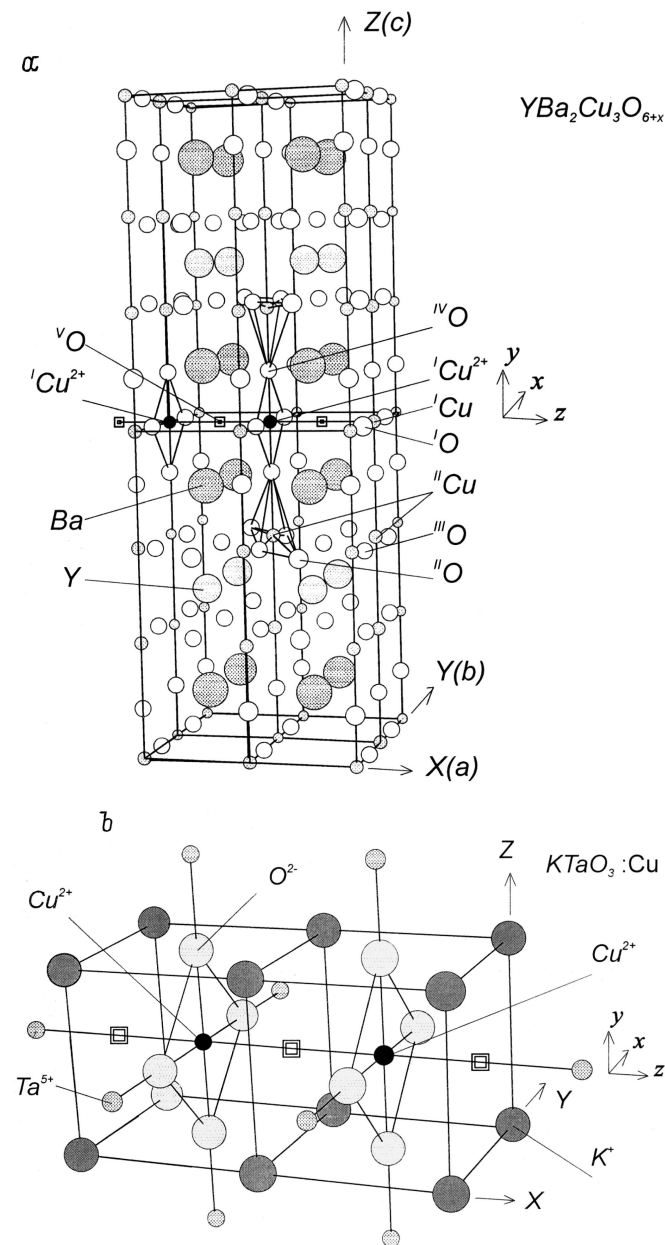
2.1.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . Сначала рассмотрим результаты исследований МР в соединениях  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . Считается, что кристаллы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  имеют ионные связи, особую роль при этом играет концентрация кислорода ( $x$ ), от которой коренным образом зависят физические свойства кристалла. Соединение  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  в зависимости от концентрации кислорода  $x$  реализуется в двух фазах: орторомбической и тетрагональной. Орторомбическая фаза, условно представленная на рис. 1,  $a$ , реализуется для концентрации кислорода, характеризующейся величиной  $x$  в интервале 0.5–1, тогда как в случае с меньшей концентрацией кислорода реализуется тетрагональная фаза. На рис. 1,  $a$  показана принятая нумерация различных неэквивалентных позиций меди и кислорода. Кристалл имеет слоистую перовскитоподобную структуру, состоящую из двух плоскостей  ${}^{\text{II}}\text{CuO}_2$  в элементарной ячейке (на рисунке представлены 4 элементарные ячейки), разделенных слоем ионов Y. Последние связаны слоями Ba и слоями  ${}^{\text{I}}\text{Cu}$  с кислородом. Для промежуточных значений  $x$  структура кристалла зависит от способа удаления кислорода. Теоретические расчеты фазовой диаграммы в плоскости  $x$ – $T$  предсказывают появление ряда более сложных фаз с периодическим заполнением цепочек, с образованием цепочек конечной длины и т. д. (см., например, [7]).

Имеются два неэквивалентных положения меди в этих кристаллах: ионы меди в плоскостях  $\text{CuO}_2$  ( ${}^{\text{II}}\text{Cu}$ ) и в цепочках ( ${}^{\text{I}}\text{Cu}$ ), при этом полагается, что зарядовое состояние меди зависит от параметра  $x$ . Стехиометрический состав кислорода  $x$  может регулироваться путем отжига кристалла в атмосфере с определенным парциальным давлением кислорода с последующей закалкой кристалла.

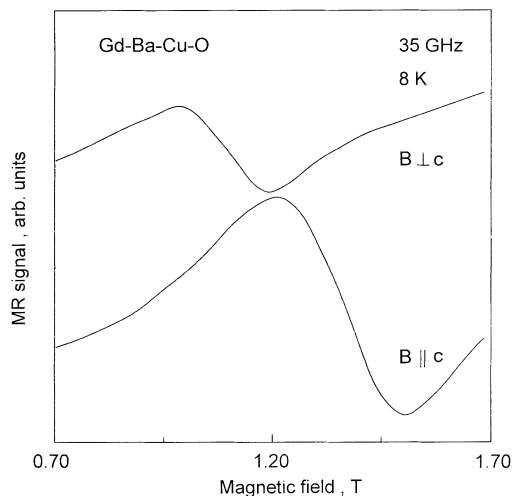
При  $x = 0$  кристалл  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  является антиферромагнитным диэлектриком с магнитным упорядочением ионов  ${}^{\text{II}}\text{Cu}^{2+}$ , находящихся в плоскости  $\text{CuO}_2$ . При этом полагается, что ионы меди в цепочках ( ${}^{\text{I}}\text{Cu}$ ) имеют бесспиновое состояние  ${}^{\text{I}}\text{Cu}^+$ . Предполагается, что при добавлении кислорода ( $0 < x \leq 1$ ) он встраивается в

цепочки меди и при этом выступает в роли акцептора, захватывая электроны из плоскости  ${}^{\text{II}}\text{CuO}_2$ , в которой создается дырка. Таким образом, в предельном случае  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  является собственным полупроводником  $p$ -типа, при этом концентрация дырок для  $x = 1$  равна  $5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  (одна дырка на элементарную ячейку).

В структуре с  $x = 1$  имеются слои, образованные путем соединения вершинами кислородных пирамид с



**Рис. 1.** Сопоставление моделей парных центров меди в кристаллах ВТСП  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $a$ ) и в кристаллах  $\text{KTaO}_3:\text{Cu}$  ( $b$ ). Для кристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  показаны четыре элементарные ячейки структуры с  $x \sim 1$ , при этом предполагается, что выделенный фрагмент парного центра меди реализуется в структуре с  $x \sim 0.5$ .  $X, Y, Z$  — оси, соответствующие основным кристаллическим направлениям, обозначенным в скобках;  $x, y, z$  — локальные оси парного центра меди ( $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ ).



**Рис. 2.** Сигналы МР (производная поглощения), зарегистрированные на частоте 35 GHz при температуре 8 К в кристалле Gd-Ba-Cu-O, закаленном от температуры 1020 К, при двух ориентациях кристалла в магнитном поле  $B \parallel c$  и  $B \perp c$ . Использовалась обычная методика регистрации спектров ЭПР с модуляцией магнитного поля 5 G на частоте 100 kHz.

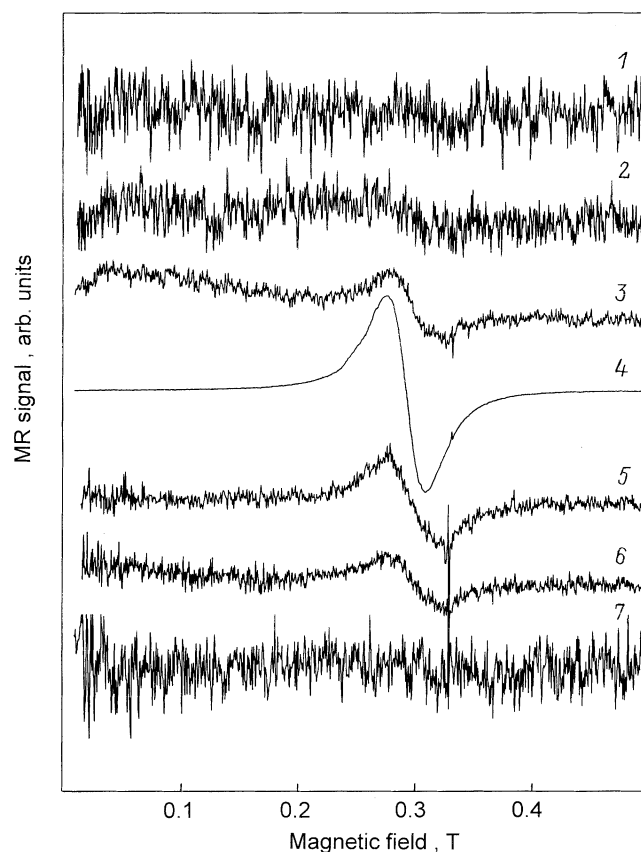
квадратным основанием, внутри которых находятся ионы  $^{63}\text{Cu}$  и цепочки плоских кислородных квадратов, содержащих ионы  $^{16}\text{O}$ . Уменьшение содержания кислорода от  $\text{O}_7$  до  $\text{O}_6$  связано с нарушением цепочек вплоть до их исчезновения, при этом связь такого процесса с потерей сверхпроводящих свойств обычно трактуется как уменьшение концентрации дырок в плоскостях  $^{63}\text{CuO}_2$ , с которыми и связаны сверхпроводящие свойства. Как видно из рис. 1, а, кристалл  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  разбит на плоские двумерные проводящие области  $^{63}\text{CuO}_2$ , разделенные ионами иттрия, при этом последние легко могут быть заменены на практически любой ион редкоземельной группы без существенного изменения электрофизических (в том числе и сверхпроводящих) свойств кристалла. Считается, что медь в слоях  $^{63}\text{Cu}$  находится в степени окисления +2 при всех значениях  $x$ , тогда как состояние меди, входящей в цепочки, претерпевает изменения от  $^{63}\text{Cu}^{3+}$  при  $x = 1$  до  $^{63}\text{Cu}^+$  при  $x = 0$ .

Известно, что закалка купратных сверхпроводников R-Ba-Cu-O от температуры выше 750 К [8] приводит к дефициту кислорода (уменьшению параметра  $x$ ) и в свою очередь к уменьшению  $T_C$ . На графике зависимости критической температуры  $T_C$  от содержания кислорода  $x$  имеются два плато вблизи 90 ( $x \sim 6.9$ ) и 50 К ( $x \sim 6.5$ ). При закалке керамик и кристаллов соединений типа 1-2-2 на воздухе от температуры выше 1000 К сверхпроводящая фаза в этих образцах практически исчезает и появляются интенсивные сигналы МР.

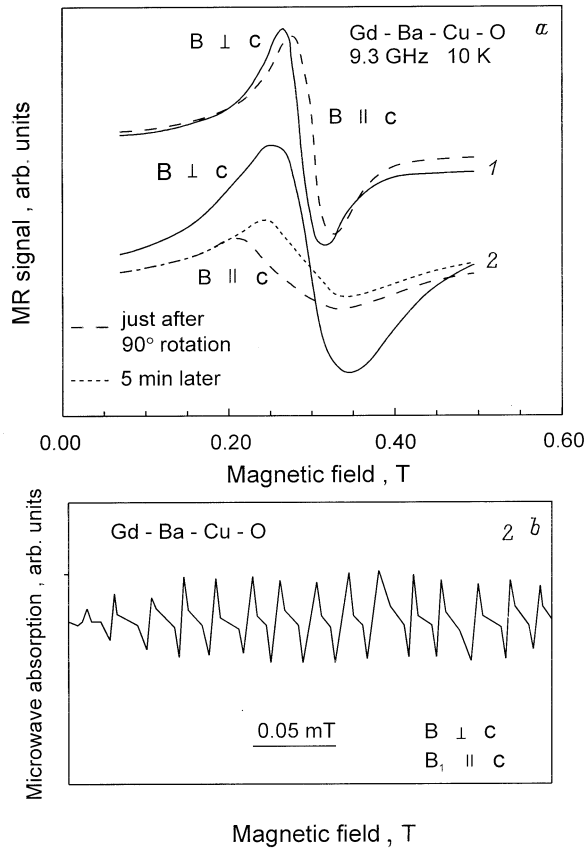
На рис. 2 показаны спектры МР, зарегистрированные на частоте 35 GHz в кристалле Gd-Ba-Cu-O, подвергнутом закалке от температуры 1020 К на воздухе. Спектры приводятся для двух ориентаций кристалла в магнитном поле  $B \parallel c$  и  $B \perp c$ . Температура регистрации 8 К. Ис-

пользовалась обычная методика записи спектров ЭПР с модуляцией магнитного поля (амплитуда модуляции 5 G) на частоте 100 kHz, поэтому сигнал имеет форму производной. Сигналы МР в форме поглощения при температуре 1.6 К (с модуляцией микроволновой мощности на частоте 200 Hz) были зарегистрированы нами в подвергнутых закалке кристаллах Gd-Ba-Cu-O и Nd-Ba-Cu-O.

Подобные сигналы МР наблюдались также в керамике Y-Ba-Cu-O после закалки на воздухе от различных температур (рис. 3). Спектр (1) наблюдался в исходной керамике с  $T_C = 95$  К до закалки. Видны флуктуации микроволнового поглощения, типичные для сверхпроводящего состояния. В этом образце также наблюдался сильный низкополевой сигнал, характерный для сверхпроводящего состояния (на рисунке он не показан). Спектры (2), (3) и (4) зарегистрированы в той же керамике после закалок на воздухе от температур 950, 1030 и 1100 К соответственно. Видно резкое снижение амплитуды флуктуаций микроволнового поглощения из-за уменьшения доли сверхпроводящей фазы в керамике и появление сигнала МР с  $g$ -фактором  $\sim 2.20$  и шириной



**Рис. 3.** Спектры МР, зарегистрированные в керамике Y-Ba-Cu-O при температуре 5 К в  $X$ -диапазоне: исходная керамика с  $T_C = 95$  К (1), после закалки на воздухе при температурах 950 (2), 1030 (3), 1100 К (4); после 5 min отжига на воздухе при 500 (5), 550 (6), 615 (7). Наблюдаемые флуктуации обусловлены наличием сверхпроводящей фазы в образце и не являются шумом. Узкая линия принадлежит ДФПГ.



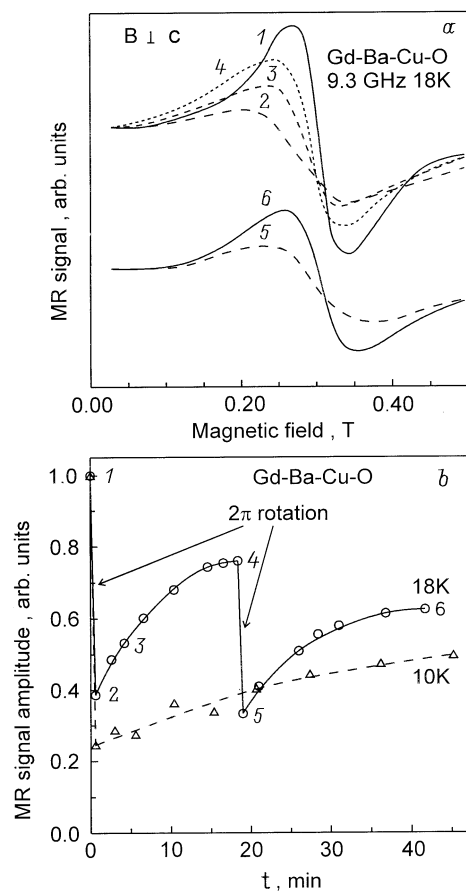
**Рис. 4.** *a* — сигналы МР в кристалле Gd-Ba-Cu-O, измеренные при 10 К для двух ориентаций магнитного поля: 1 — закаленном от температуры 1020 К; 2 — исходном сверхпроводящем кристалле с  $T_C \approx 60$  К. Спектры были измерены сначала в ориентации  $B \perp c$ , а затем в ориентации  $B \parallel c$  немедленно после вращения на  $90^\circ$  и через 5 min после вращения. *b* — низкополевого сигнал, зарегистрированный в сверхпроводящем кристалле, в котором наблюдался сигнал МР (2).  $B_1$  — микроволновое поле.

линии порядка 400 Г. Узкая линия принадлежит дифенилнитрилидразилу. Таким образом, интенсивность сигнала МР антикоррелирует с долей сверхпроводящего состояния в исследуемом материале.

Сверхпроводящие свойства, потерянные после закалки материала, можно частично восстановить после отжига на воздухе, при этом сигнал МР опять уменьшится практически до нуля. На рис. 3 спектры (5), (6) и (7) зарегистрированы в той же керамике после отжига на воздухе в течение 5 min при температурах 450, 550 и 615 К соответственно. При отжиге происходит восстановление сверхпроводящей фазы с  $T_C \approx 50$  К. Для полного восстановления сверхпроводящей фазы необходим отжиг в атмосфере кислорода. Следует отметить, что в результате отжига происходят некоторые изменения сигнала МР, происходит уменьшение  $g$ -фактора, т.е. линия МР сдвигается в высокие поля.

Сигналы МР как в кристаллах, так и в керамиках появляются при температуре ниже  $\sim 40$  К, затем их

интенсивность резко возрастает с понижением температуры. Оценки показывают, что интенсивность сигналов МР соответствует концентрациям спинов порядка  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , т.е. эти сигналы не могут быть связаны с примесями. Сигналы МР анизотропные, и для ориентации магнитного поля, параллельной оси  $c$  кристалла, резонанс наблюдается в более высоких магнитных полях, т.е. линии соответствуют меньшим  $g$ -факторам. Величины  $g$ -факторов зависят от типа 1–2–3 соединения, так в кристалле Nd-Ba-Cu-O анизотропия меньше, чем в Gd-Cu-Ba-O, однако во всех исследованных материалах  $g_{\perp c} > g_{\parallel c}$ , где  $g_{\parallel c}$  и  $g_{\perp c}$  —  $g$ -факторы сигналов МР для направлений внешнего магнитного поля вдоль и перпендикулярно оси  $c$  кристалла соответственно. В случае керамики мы имеем, естественно, усредненный  $g$ -фактор. Как показали исследования, проведенные в  $X$ - и  $Q$ -диапа-



**Рис. 5.** *a* — сигналы МР, зарегистрированные в ориентации  $B \perp c$  в том же сверхпроводящем кристалле, что и для рис. 4: 1 — непосредственно после охлаждения (образец был охлажден при этой ориентации магнитного поля до температуры измерений); 2 — после быстрого поворота кристалла на  $360^\circ$ ; 3–6 — в различные моменты времени после начала первого вращения (между измерениями 4 и 5 был проведен повторный быстрый поворот на  $360^\circ$ ). *b* — изменение амплитуды сигнала МР как функции от времени после двух вращений на  $360^\circ$  при 18 К (сплошная линия) и после вращения на  $360^\circ$  при 10 К (штриховая линия). Цифрам на сплошной линии соответствуют спектры МР, представленные на рис. 5, *a*.

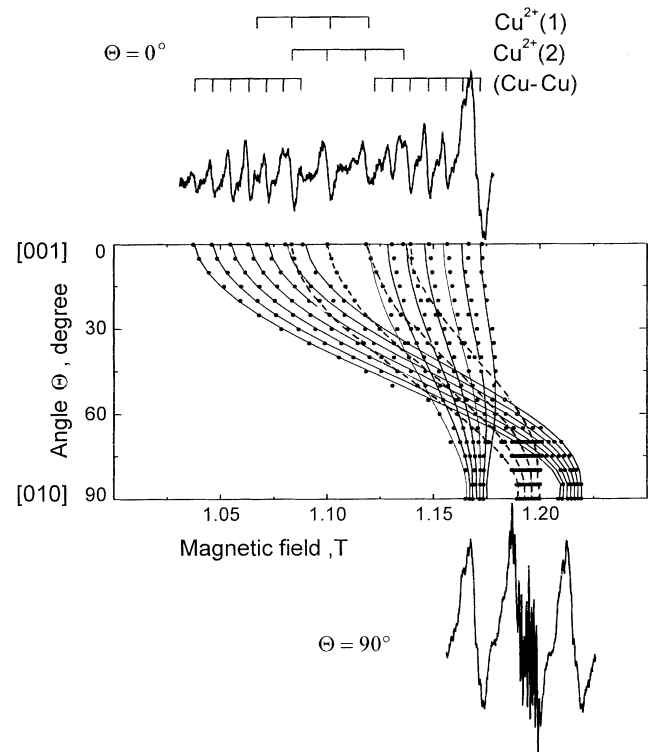
зонах, с повышением микроволновой частоты анизотропия сигналов МР увеличивается и линии существенно уширяются [4,5].

Наличие сверхпроводящей фазы в кристалле оказывает существенное влияние на форму и положение линий МР. На рис. 4, *a* представлен сигнал МР в кристалле Gd–Cu–Ba–O, закаленном от температуры 1020 К и содержащем малую долю сверхпроводящей фазы (1) и в исходно выращенном кристалле с  $T_c \sim 60$  К (2). Спектры были зарегистрированы сначала в ориентации  $B \perp c$ , а затем в ориентации  $B \parallel c$  немедленно после вращения на  $90^\circ$  и через 5 min после вращения. В первом образце спектр в ориентации  $B \parallel c$  не изменялся со временем, тогда как в сверхпроводящем образце наблюдалось существенное изменение сигнала со временем. Подобные релаксационные эффекты в сигналах МР наблюдались и при быстром повороте сверхпроводящего кристалла на  $360^\circ$ . На рис. 5, *a* представлен сигнал МР, зарегистрированный в ориентации  $B \perp c$  в том же сверхпроводящем кристалле, что и на рис. 4: (1) — непосредственно после охлаждения (кристалл был охлажден при этой ориентации магнитного поля до температуры измерений); (2) — после быстрого поворота кристалла на  $360^\circ$ ; (3)–(6) — измеренные в различные моменты времени после начала первого вращения (между кривыми (4) и (5) был проведен повторный быстрый поворот на  $360^\circ$ ). На рис. 5, *b* показано изменение амплитуды сигнала МР как функции от времени после двух вращений на  $360^\circ$  при 18 К (сплошная линия) и после вращения на  $360^\circ$  при 9.5 К (штриховая линия). Цифры на сплошной линии указывают моменты времени, в которые были проведены измерения МР, представленные на рис. 5, *a*.

2.2.  $\text{KTaO}_3:\text{Cu}$ . Кристаллы  $\text{KTaO}_3:\text{Cu}$  были исследованы в двух частотных диапазонах ( $X$  и  $Q$ ) при температурах 4–300 К. На рис. 6 представлены ориентационные зависимости спектров ЭПР, зарегистрированных в кристалле  $\text{KTaO}_3:\text{Cu}$  на частоте 35 GHz при 300 К. Вращение кристалла в магнитном поле осуществлялось в плоскости  $\{100\}$ . Наблюдается большое число линий ЭПР, однако практически все линии принадлежат трем центрам меди: двум одиночным центрам  $\text{Cu}^{2+}$  и одному типу пар меди  $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$  со спином  $S = 1$ . Проведение исследований в двух частотных диапазонах было необходимо для окончательной идентификации спектров ЭПР, поскольку в этом случае можно отделить сдвиги линий ЭПР, обусловленные изменением электронного  $g$ -фактора от сдвигов, обусловленных тонкой, сверхтонкой и суперсверхтонкой структурами. Спектры ЭПР меди чрезвычайно информативны, поскольку в них проявились практически все доступные методу ЭПР взаимодействия: сдвиги  $g$ -факторов, дающие информацию о характере волновых функций ионов меди (одиночных и в паре); тонкая структура в парах меди, СТ взаимодействие между неспаренным электроном и ядерным магнитным моментом меди; ССТ взаимодействие между неспаренным электроном и лигандами. Температурные зависи-

мости интенсивности спектров ЭПР дали возможность судить о характере обменного взаимодействия в парах меди, которое с большой вероятностью имеет ферромагнитный характер, т. е. состояние с максимальным спином ( $S = 1$ ) обладает минимальной энергией.

На рис. 6 на спектре, зарегистрированном для ориентации магнитного поля  $B \parallel [100]$ , вертикальными метками показаны линии ЭПР, соответствующие двум типам  $\text{Cu}^{2+}$ -центров, обозначенных как  $\text{Cu}^{2+}$  (1) и  $\text{Cu}^{2+}$  (2). Оба центра в пределах экспериментальной ошибки характеризуются тетрагональной симметрией. В отличие от низкосимметричного кристалла  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  в кубическом кристалле  $\text{KTaO}_3$  ориентация тетрагональной оси центров меди  $\text{Cu}^{2+}$  может равновероятно осуществляться вдоль любого из трех эквивалентных направлений  $\langle 100 \rangle$ , поэтому в спектре ЭПР при ориентации  $B \parallel \langle 100 \rangle$  видны одновременно линии ЭПР для магнитно-неэквивалентных центров с  $B \parallel z$  (где ось  $z$  является тетрагональной осью симметрии центра) и  $B \perp z$ . При отклонении от ориентации  $B \parallel \langle 100 \rangle$  сигнал, соответ-



**Рис. 6.** Ориентационные зависимости спектров ЭПР, наблюдавшихся в кристаллах  $\text{KTaO}_3:\text{Cu}$  в  $Q$ -диапазоне при температуре 300 К. При вращении кристалла направление постоянного магнитного поля было перпендикулярно оси  $\langle 100 \rangle$ . Показаны части реальных спектров ЭПР только для ориентаций  $B \parallel [001]$  и  $B \parallel [010]$ . Точками указаны экспериментальные положения линий ЭПР для одиночных и парных центров меди, ориентированных только вдоль одного из направлений кристалла  $[001]$  ( $1/3$  часть всех центров в кристалле). Сплошными (пары  $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ ) и пунктирными ( $\text{Cu}^{2+}$  (2)) линиями показаны результаты теоретических расчетов.

ствующий  $B \perp z$ , претерпевает дальнейшее расщепление. Чтобы упростить общую картину и легче было бы сравнивать спектры ЭПР центров меди в  $\text{KTaO}_3:\text{Cu}$  с результатами исследования МР в одноосных кристаллах соединений 1–2–3, на рис. 6 показаны экспериментальные (точки) и теоретические (линии) зависимости только для центров меди, ориентированных вдоль оси [001]. Также для ориентаций  $B \parallel [001]$  и  $B \parallel [010]$  показаны только части спектров ЭПР, соответствующих углам  $\Theta = 0^\circ$  и  $90^\circ$  (естественно, что полностью разделить эти спектры нет возможности). Теоретические ориентационные зависимости сигналов ЭПР для пар меди показаны сплошными линиями, для одиночных центров меди (только для  $\text{Cu}^{2+}(2)$ ) — пунктиром.

Спектры ЭПР для каждого типа центров  $\text{Cu}^{2+}$  при ориентации  $B \parallel z$  представляют собой четыре сравнительно широкие линии, обусловленные СТ взаимодействием. Медь имеет два стабильных изотопа  $\text{Cu}^{63}$  (69.2%) и  $\text{Cu}^{65}$  (30.8%), оба изотопа имеют ядерные спины  $I = 3/2$  и близкие ядерные  $g$ -факторы, поэтому в спектрах ЭПР для наблюдавшегося в эксперименте отношения ширины отдельных линий к расщеплению между линиями изотопное расщепление меди трудно зарегистрировать. В ряде ориентаций каждая СТ компонента меди имеет дополнительное расщепление, вызванное ССТ взаимодействием с лигандами. Эта дополнительная структура не проявляется на рис. 6 для  $\Theta = 0^\circ$ , а лишь определяет ширину отдельных линий, так как спектры представлены в большом диапазоне магнитных полей. Частично ССТ взаимодействие проявляется на рис. 6 для компоненты спектры ЭПР с ориентацией  $B \perp z$ , которая остается неподвижной в магнитном поле для всех ориентаций при вращении в плоскости  $\{100\}$ .

Спиновый гамильтониан, описывающий спектры ЭПР, имеет стандартный вид

$$\hat{H} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \overset{\leftrightarrow}{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \overset{\leftrightarrow}{A} \cdot \mathbf{I} + \sum_{i=1}^N \mathbf{S} \cdot \hat{a}_i \cdot \mathbf{I}_i, \quad (1)$$

где для  $\text{Cu}^{2+}$ -центров спин  $S = 1/2$ , первое слагаемое представляет зеемановское взаимодействие, второе и третье слагаемые описывают СТ и ССТ взаимодействия.  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $\overset{\leftrightarrow}{g}$  —  $g$ -тензор,  $\overset{\leftrightarrow}{A}$  — тензор СТ взаимодействия и  $\hat{a}_i$  представляет тензор ССТ взаимодействия с ядром  $i$ -го иона лиганда.

Параметры спинового гамильтониана (1) для  $\text{Cu}^{2+}(1)$ - и  $\text{Cu}^{2+}(2)$ -центров при 300 К имеют следующие величины: для  $\text{Cu}^{2+}(1)$   $g_{\parallel} = 2.24$ ,  $g_{\perp} \cong 2.04$ ,  $A_{\parallel} = 173 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{\perp} \cong 30 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ; для  $\text{Cu}^{2+}(2)$   $g_{\parallel} = 2.20$ ,  $g_{\perp} \cong 2.04$ ,  $A_{\parallel} = 193 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{\perp} \cong 30 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Здесь символы  $\parallel$  и  $\perp$  используются для обозначения параллельной и перпендикулярной ориентаций магнитного поля относительно локальной оси  $z$  центра. Эти данные близки к результатам работ [9]. В спектрах ЭПР была зарегистрирована разрешенная ССТ структура, причем в настоящей

работе впервые наблюдались два разных вида ССТ взаимодействий, отличающихся величиной и характером ориентационных зависимостей. В результате ССТ структура с малым расщеплением, порядка 0.3 мТ (назовем ее слабым ССТ взаимодействием), была модулирована в магнитном поле структурой с расщеплением порядка 1.5 мТ (соответственно назовем сильным ССТ взаимодействием). На рис. 6 структура сильного ССТ взаимодействия частично разрешена для  $\Theta = 90^\circ$ . Для центров с ориентацией, близкой к  $H \parallel z$ , наблюдалась ССТ структура с расщеплением 0.30 мТ для  $\text{Cu}^{2+}(1)$  и 0.37 мТ для  $\text{Cu}^{2+}(2)$ . При отклонении от этой ориентации более чем на  $20^\circ$  линии уширялись и разрешенная структура, соответствующая слабому ССТ взаимодействию, практически исчезала, при этом оставалась структура, соответствующая сильному ССТ взаимодействию в виде по крайней мере семи линий с симметричным распределением интенсивностей. Мы считаем, что вся наблюдаемая разрешенная ССТ структура обусловлена взаимодействием только с ионами  $\text{Ta}^{5+}$  (правомерность этого утверждения будет обоснована далее): слабое взаимодействие связано с ионами  $\text{Ta}^{5+}$ , расположенными на тетрагональной оси центра (локальной оси  $z$ ), а сильное взаимодействие обусловлено четырьмя эквивалентными ионами  $\text{Ta}^{5+}$ , расположенными в экваториальной плоскости, перпендикулярной локальной оси  $z$  центра. Аномальные соотношения интенсивностей компонент сильного ССТ взаимодействия обусловлены, по-видимому, наличием сильного квадрупольного взаимодействия (ядра тантала характеризуются квадрупольным моментом, одним из наибольших в природе). Наличие сильного квадрупольного ССТ взаимодействия с ионами тантала было доказано методом двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) для ионов железа в  $\text{KTaO}_3$  [9]. Естественно, что ССТ взаимодействие для ионов кислорода, расположенных между ионами меди и тантала и участвующих в переносе электронного спина от меди к танталу, не могло быть зарегистрировано в условиях данного эксперимента из-за низкой концентрации в природном кислороде изотопа  $^{17}\text{O}$ , имеющего ядерный спин, хотя наши оценки показывают, что это взаимодействие должно быть достаточно сильным, поэтому спектры ЭПР в кристалле  $\text{KTaO}_3$ , обогащенном изотопом кислорода  $^{17}\text{O}$ , сильно отличались бы от наблюдаемых на рис. 6. Следует отметить, что относительные концентрации  $\text{Cu}^{2+}(1)$ - и  $\text{Cu}^{2+}(2)$ -центров зависят от образца и изменяются в широких пределах.

Наряду со спектрами ЭПР одиночных ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллах  $\text{KTaO}_3:\text{Cu}$  с повышенными концентрациями меди наблюдались спектры ЭПР пар меди [6], что, по-видимому, явилось первым наблюдением пар меди в кристаллах со структурой перовскита. На рис. 6 видны несколько групп линий парного центра меди  $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ , обозначенные как  $(\text{Cu}-\text{Cu})$  для верхнего спектра, зарегистрированного в ориентации  $B \parallel \langle 100 \rangle$ . Как и в случае  $\text{Cu}^{2+}$ -центров, имеются линии с ори-

ентацией  $B \parallel z$  ( $\Theta = 0^\circ$ ) и  $B \perp z$  ( $\Theta = 90^\circ$ ), причем ось  $z$  является также тетрагональной осью симметрии центра и ориентирована вдоль оси  $\langle 100 \rangle$ . В отличие от  $\text{Cu}^{2+}$ -центров для параллельной и перпендикулярной ориентаций имеются по две группы линий, причем расстояние между центрами этих групп в магнитном поле для параллельной ориентации примерно в 2 раза больше расстояния для перпендикулярной ориентации, т.е. мы имеем спектры ЭПР, характерные для триплетных состояний ( $S = 1$ ) аксиальной симметрии с расщеплением тонкой структуры существенно меньшим, чем зеемановское расщепление. Угловая зависимость наблюдаемых групп линий также характерна для триплетного центра. В каждой (Cu–Cu)-группе для  $\Theta = 0^\circ$  присутствует по семь линий СТ структуры шириной  $\sim 2.5$  мТ и с соотношением интенсивностей примерно 1:2:3:4:3:2:1, что указывает на взаимодействие неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами со спином  $I = 3/2$ . Константа СТ структуры в спектре нового центра приблизительно равна половине от суммы усредненной константы СТ структуры для  $\text{Cu}^{2+}$  (1)- и  $\text{Cu}^{2+}$  (2)-центров. Все это свидетельствует в пользу того, что новый спектр ЭПР на рис. 6 принадлежит обменно-связанной паре эквивалентных ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , расположенных в соседних танталовых узлах, причем ось центра  $z$  направлена по оси  $\langle 100 \rangle$  кристалла.

Гамильтониан обменно-связанной пары, включающий изотропное обменное взаимодействие двух одинаковых магнитных центров со спинами  $S_1 = S_2 = 1/2$  и зеемановское взаимодействие (без учета СТ и ССТ взаимодействий), имеет вид [10]

$$\hat{H} = JS_1 \cdot S_2 + \mu_B \mathbf{B} \cdot \overset{\leftrightarrow}{g} \cdot (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2), \quad (2)$$

где  $J$  — константа изотропного обмена,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $\overset{\leftrightarrow}{g}$  —  $g$ -тензор димера меди, который, как оказалось, в пределах экспериментальной ошибки равен средней величине для  $g$ -тензоров двух одиночных центров меди  $\text{Cu}^{2+}$  (1) и  $\text{Cu}^{2+}$  (2). В случае, если величина изотропного обмена  $J \gg g\mu_B B$ , который и реализуется для пар меди в наших экспериментах, систему удобно описывать в представлении полного спина, равного 0 и 1. Следует отметить, что обменная энергия не образует простой скалярной формы в виде первого слагаемого выражения (2), а имеет анизотропию (в нашем случае, по-видимому, достаточно слабую), которая может быть описана более общим выражением вида  $\mathbf{S}_1 \cdot \overset{\leftrightarrow}{J} \cdot \mathbf{S}_2$ . Для аксиальной системы со спином  $S = 1$  эта анизотропия может быть учтена путем добавления к спиновому гамильтониану (1) слагаемого тонкой структуры, при этом также уменьшаются в 2 раза константы СТ и ССТ

взаимодействий

$$\hat{H} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \overset{\leftrightarrow}{g} \cdot \mathbf{S} + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \mathbf{S} \cdot \frac{\overset{\leftrightarrow}{A}}{2} \cdot (\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2) + \sum_{i=1}^N \mathbf{S} \cdot \frac{\hat{a}_i}{2} \cdot \mathbf{I}_i. \quad (3)$$

Параметры спинового гамильтониана для  $\text{Cu}^{2+}$ – $\text{Cu}^{2+}$ -центра в кристалле  $\text{KTaO}_3:\text{Cu}$  при 300 К имеют следующие значения:  $|D| = 420 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{\parallel} = 2.22$ ,  $g_{\perp} = 2.04$ ,  $A_{\parallel} = 90 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{\perp} \cong 15 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Следует добавить, что в кристалле  $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3:\text{Cu}$  величина  $|D| = 455 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , т.е. несколько больше, чем в  $\text{KTaO}_3:\text{Cu}$ , таким образом, параметр  $D$  весьма чувствителен к слабым изменениям в структуре кристалла. Для пар была зарегистрирована лишь ССТ структура с малым расщеплением  $\sim 1.5$  Г в ориентации  $H \parallel z$ .

Исследование температурной зависимости сигнала ЭПР показало, что при понижении температуры до 3.5 К амплитуда сигнала парных центров меди возрастает. Последнее обстоятельство указывает на то, что изотропный обмен имеет, скорее всего, ферромагнитный характер, т.е. триплетное спиновое состояние имеет более низкую энергию, чем синглетное.

Спектры парных центров  $\text{Cu}^{2+}$ – $\text{Cu}^{2+}$  были обнаружены в кристаллах танталата калия в широком диапазоне концентраций меди и их относительная интенсивность увеличивается с возрастанием концентрации меди. Было замечено, что наблюдаемый спектр интенсивнее в тех образцах, в которых концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  (1)- и  $\text{Cu}^{2+}$  (2)-центров близки. Присутствие одной вакансии в ближайшем окружении  $\text{Cu}^{2+}$  недостаточно для полной компенсации заряда. С другой стороны, возможно образование одиночных  $\text{Cu}^{2+}$ -центров с двумя вакансиями в ближайшем окружении, расположенных по  $\langle 100 \rangle$ , при этом не исключается, что одна из кислородных вакансий расположена не в ближайшем окружении на оси  $\langle 100 \rangle$ , так как в этом случае возникает избыточный положительный заряд. Два таких центра —  $\text{Cu}^{2+}$  (1) и  $\text{Cu}^{2+}$  (2) — выполняют условие электронейтральности, находясь даже на значительном расстоянии друг от друга. Если два иона  $\text{Cu}^{2+}$  оказываются на месте соседних узлов тантала, то образуется парный центр, модель которого показана на рис. 1,  $b$  и который имеет вид цепочки из двух эквивалентных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и трех вакансий кислорода, вытянутых вдоль оси  $\langle 100 \rangle$ . При этом ключевым элементом предложенной модели является наличие кислородной вакансии между двумя ионами (внутренняя вакансия)  $\text{Cu}^{2+}$ , тогда как внешние вакансии могут располагаться и на большем удалении от меди. В такой структуре достигается полная зарядовая компенсация. Это, очевидно, и является причиной появления в исследованных кристаллах концентраций пар меди, на несколько порядков превышающих величины, полученные из статистического рассмотрения вероятности образования пар. Поскольку  $g_{\parallel} > g_{\perp} \geq 2$ , волновые функции

каждого из ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в паре имеют вид  $3d(x^2 - y^2)$ , где локальная ось  $z$  направлена вдоль оси пары  $\langle 100 \rangle$ . Поэтому обменная связь в паре не может осуществляться через  $p_z$ -орбиталь иона кислорода, что также свидетельствует в пользу предложенной модели, так как естественным образом находит объяснение ферромагнитный обмен, следующий из наших экспериментов.

Из представленной модели парного центра  $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$  логическим образом следует модель двух одиночных центров меди, каждый из которых представляет собой ион меди с одной или двумя вакансиями кислорода в ближайшем окружении в направлении  $\langle 100 \rangle$ . Иными словами, одиночные центры являются двумя составными частями парного центра. Дополнительным подтверждением этого вывода является тот факт, что наблюдался только один тип парного центра, причем его параметры ( $g$ -фактор, константы СТ и ССТ взаимодействий) по величине равны средним величинам соответствующих параметров двух одиночных  $\text{Cu}^{2+}$  (1)- и  $\text{Cu}^{2+}$  (2)-центров с большой степенью точности. Как упоминалось выше, для пар меди удалось зарегистрировать лишь ССТ структуру с малым расщеплением  $\sim 1.5 \text{ G}$  в ориентации  $H \parallel z$ . Это наблюдение хорошо объясняется в рамках предложенной модели для парного центра, так как слабое ССТ взаимодействие обусловлено двумя ионами тантала, расположенными на локальной оси  $z$ , эта структура практически не изменяется при переходе от одиночных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  к парам. Уменьшение расщепления в 2 раза по сравнению с одиночными ионами  $\text{Cu}^{2+}$  имеет ту же природу, что и соответствующее уменьшение константы СТ взаимодействия (в соответствии с выражением (3)). Структура, обусловленная сильным ССТ взаимодействием с ионами тантала, находящимися в экваториальной плоскости (экваториальные ионы Та), перпендикулярной оси  $z$  центра, не разрешена, поскольку ситуация для пары совершенно иная по сравнению с одиночными ионами меди: имеется восемь экваториальных ионов Та, расположенных в двух плоскостях, перпендикулярных оси парного центра меди и проходящих через каждый ион меди. Таким образом, число ионов Та увеличивается в 2 раза, тогда как расщепление ССТ взаимодействия уменьшается в 2 раза, что, вероятно, и приводит к неразрешенной ССТ структуре.

Рассмотрим ССТ взаимодействие, которое важно для получения информации о пространственном распределении спиновой плотности в центрах  $\text{Cu}^{2+}$  и парах  $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ . Как уже упоминалось, наблюдаемая ССТ структура свидетельствует о том, что имеется несколько типов взаимодействий с неэквивалентными ионами лигандов. В кристалле  $\text{KTaO}_3$ , если исключить взаимодействие с примесями, имеются три вида лигандных ионов:  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ . ССТ взаимодействие с кислородом можно не рассматривать, поскольку в природном кислороде очень малая часть кислорода имеет ядерный спин (0.038%  $^{17}\text{O}$ ). В отличие от кислорода ядра калия и тантала имеют ядерные магнитные  $I$  и квадрупольные  $Q$  моменты:  $^{39}\text{K}$ , (93.26%),  $I = 3/2$ ,  $Q = 0.054$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,

(99.99%),  $I = 7/2$ ,  $Q = 3.44$ . Константа изотропного СТ взаимодействия для атомов калия (для  $4s$ -электрона) равна 228 МГц, тогда как соответствующая константа для атома тантала ( $6s$ ) равна 15 020 МГц, а константа анизотропного СТ взаимодействия ( $5d$ -электрон) равна 445.4 МГц (без углового коэффициента) [11]. Были также теоретически рассчитаны константы изотропного и анизотропного СТ взаимодействий для внутренних  $s$ - и  $p$ -электронов ионов  $\text{K}^+$  ( $3s, 3p$ ) и  $\text{Ta}^{5+}$  ( $5s, 5p$ ) с использованием волновых функций [12]. Важно отметить, что во всех случаях константы для тантала более чем в 50 раз превышают соответствующие константы для калия. Таким образом, даже в случае одинакового переноса спиновой плотности на ядра калия и тантала (что в действительности не выполняется, так как перенос спиновой плотности на тантал должен быть существенно большим как следствие эффектов ковалентности, так и перекрытия волновых функций) константа ССТ взаимодействия с калием будет пренебрежимо мала по сравнению с соответствующей константой для взаимодействия с танталом. Поэтому имеются все основания считать, что наблюдаемая в экспериментах ССТ структура обусловлена взаимодействием только с ионами тантала. Существуют по крайней мере два основных механизма, которые могут внести вклад в спиновую плотность на ядрах тантала. Первый механизм обусловлен эффектами перекрытия волновых функций, входящих в рассматриваемый кластер, поскольку волновые функции различных ионов в общем не ортогональны друг другу. Этот механизм обусловлен выполнением принципа Паули, приводящего к перераспределению спиновой плотности вследствие перераспределения зарядовых плотностей электронов заполнения оболочек, имеющих противоположное направление спинов. Впервые этот эффект был рассмотрен для  $F$ -центров в ионных кристаллах [13]. Для выполнения принципа Паули волновая функция рассматриваемого кластера была представлена в виде определителя. Следует подчеркнуть, что при этом наблюдается появление спиновой плотности внутри заполненных электронных оболочек первоначально диамагнитных лигандных ионов, например в случае  $\text{KTaO}_3$  на внутренних оболочках  $\text{K}^+$  ( $3s, 3p$  и т.д.) и  $\text{Ta}^{5+}$  ( $5s, 5p$  и т.д.),  $\text{O}^{2-}$  ( $2s, 3p$  и т.д.). Принципиально другим является эффект ковалентности, заключающийся в том, что электрон переносится между магнитным ионом и его диамагнитным окружением. Важнейшим примером является случай, когда электрон с определенным спином переносится с заполненной оболочки лиганда на свободный уровень магнитного иона (например, в случае ионов  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ) электрон с иона кислорода  $\text{O}^{2-}$  с определенным спином переносится на единственное пустое место в  $3d$ -оболочке меди, приводя к ее заполнению). Следует отметить, что физически оба рассматриваемых эффекта вносят один и тот же вклад в ССТ взаимодействие и поэтому эти вклады практически не различимы (однако эти эффекты вносят противоположные вклады в величины СТ взаимодействия для магнитного иона, и в этом случае имеется, по крайней мере,



принципиальная возможность их разделить). Поскольку ионы тантала располагаются во второй координационной сфере по отношению к ионам меди, перенос спиновой плотности происходит главным образом через кислород, т.е. является двухступенчатым, и, следовательно менее эффективным, чем на кислород. Тем не менее, по наблюдаемым ССТ взаимодействиям с ионами тантала можно косвенно судить о величинах спиновой плотности на ионах кислорода, что представляется важным для исследования соединений ВТСП.

Рассмотрим оба возможных механизма катион-катионного переноса спиновой плотности с иона меди на ионы тантала, расположенные в экваториальной плоскости. На основании рис. 1, *b* можно сделать вывод, что главный вклад должен быть из  $180^\circ$  связи Cu–O–Ta в плоскости  $xz$ , т.е. перпендикулярной локальной оси  $z$  центра меди. Положение ионов  $K^+$ , по-видимому, не благоприятствует переносу спиновой плотности с меди на тантал. В результате рассмотрения эффектов перекрытия и ковалентности может быть получено выражение для оценки константы изотропного  $a_s$  и анизотропного  $a_p$  ССТ взаимодействий с четырьмя эквивалентными ионами тантала, расположенными в экваториальной плоскости

$$a_s = C_1 \frac{1}{4} \left( \sqrt{3} \langle 3d|2p_\sigma \rangle + \gamma \right)^2 \langle 2p|5s \rangle^2 \Psi_{5s}^2(0);$$

$$a_p = C_2 \frac{1}{4} \left( \sqrt{3} \langle 3d|2p_\sigma \rangle + \gamma \right)^2 \langle 2p|5p \rangle^2 \langle r^{-3} \rangle_{5p}, \quad (4)$$

где  $C_1 = (8\pi/3)g\mu_B g_I \mu_N$ ,  $C_2 = (2/5)g\mu_B g_I \mu_N$ ,  $g_I$  и  $\mu_N$  — ядерный  $g$ -фактор и ядерный магнетон соответственно;  $\Psi_{5s}^2(0)$  — плотность волновой функции  $5s$ -электрона иона  $Ta^{5+}$ ;  $\langle 3d|2p_\sigma \rangle$  — двухцентровой интеграл перекрытия  $3d$ -волновой функции меди с  $2p_\sigma$ -волновой функцией кислорода, коэффициент  $\sqrt{3}$  учитывает тот факт, что необходимо использовать групповой интеграл между  $3d(x^2 - y^2)$ -волновой функцией меди и соответствующей молекулярной орбиталью, составленной из  $2p_\sigma$ -орбиталей эквивалентных ионов кислорода, расположенных в экваториальной плоскости;  $\gamma$  — параметр, учитывающий ковалентный перенос между кислородом и медью;  $\langle 2p|5s \rangle$  и  $\langle 2p|5p \rangle$  — интегралы перекрытия  $2p$ -волновой функции кислорода с  $5s$ - и  $5p$ -волновыми функциями  $Ta^{5+}$ . Интегралы перекрытия были рассчитаны с использованием волновых функций [12]. Наши оценки показывают, что с выбором коэффициента ковалентности, равным 15%, величина  $a_s$  составляет  $\sim 1$  мТ, т.е. примерно соответствует наблюдаемым в эксперименте величинам сильного изотропного ССТ взаимодействия. При этом величина экспериментально наблюдаемой анизотропной константы ССТ взаимодействия с ионами тантала (порядка 0.5 мТ) не может быть объяснена в рамках формулы (4). Необходимо привлечение дополнительного механизма переноса спиновой плотности на ядра тантала. Таким механизмом может служить сильный ковалентный перенос электронов кислорода на пустые  $6s$ - и  $5d$ -оболочки тантала. При этом

спиновая плотность на кислороде, созданная в результате ковалентного переноса одного из электронов кислорода на ион меди  $Cu^{2+}$ , сохраняется и при ковалентном переходе электронов кислорода на тантал. Слабое ССТ взаимодействие с двумя ионами тантала, расположенными на тетрагональной оси центра, может быть обусловлено примесью возбужденной  $3d(z^2)$ -орбитали вследствие электронно-колебательного взаимодействия.

### 3. Обсуждение результатов

Основная задача настоящей работы заключалась в выяснении природы магнитного резонанса, наблюдаемого в ВТСП на основе купратных перовскитов типа 1–2–3, опираясь на исследования ЭПР комплексов меди в кристалле  $KTaO_3:Cu$ . Как отмечалось выше, оценка интенсивности сигналов МР дала концентрацию центров больше  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , и, таким образом, сигнал мог быть связан только с ионами матрицы, т.е. с ионами меди и кислорода. Мы полагаем, что сигнал связан с медью, поскольку трудно объяснить столь большую ширину линия МР кислорода, который практически не имеет ядер, обладающих магнитными моментами. В материалах 1–2–3 имеются два типа ионов меди, находящихся в цепочках  $^1Cu$  и плоскостях  $^2Cu$ , и основная проблема состоит в том, чтобы связать наблюдаемый сигнал МР с определенным типом ионов меди.

Введем следующие системы координат (рис. 1, *a* и *b*):  $ZXY$  связаны с осями кристалла  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ,  $a$  и  $b$  соответственно, а для кристалла  $KTaO_3:Cu$  вертикальная ось  $[001]$  соответствует оси  $Z$ ; локальные оси парного центра меди обозначены  $z, x, y$ , где ось  $z$  направлена вдоль оси парного центра. Рассмотрим сначала возможность образования пар меди (или большего числа ионов меди) в плоскостях. При этом будем искать структуру, подобную представленной на рис. 1, *b*, так как такая структура удовлетворяет наблюдаемым в эксперименте  $g$ -факторам для МР. Структуру пары меди, представленную на рис. 1, *b*, невозможно реализовать в плоскости, поскольку медь находится в пирамидах и могут быть реализованы волновые функции типа  $3d(X^2 - Y^2)$  или  $3d(3Z^2 - R^2)$ . Обычно рассматриваются  $3d(X^2 - Y^2)$ -состояния на узлах меди и  $2p_\sigma(X, Y)$ -состояния на узлах кислорода в плоскости  $^1CuO_2$ , где индекс  $\sigma$  обозначает  $\sigma$ -связь. Однако в этом случае наблюдаемое в наших экспериментах соотношение между  $g$ -факторами  $g_{\perp c} > g_{\parallel c}$  не может быть выполнено.

В предыдущих работах [3–5] обсуждалась возможность связи сигнала МР с ионами меди и кислорода, находящимися в плоскости. Предполагалось, что сигналы МР, наблюдаемые в [3–5], обусловлены изолированными кластерами с магнитным упорядочением, в состав которых входит определенное количество ионов  $Cu^{2+}$ , связанных обменными взаимодействиями. Изолированные магнитные кластеры, полученные в результате закалки образцов ВТСП, находятся в метастабильном

состоянии и в процессе отжига при температурах выше комнатной начинают диффундировать и перекрываться, создавая фрактальные сети протекания, приводящие к сверхпроводимости [14]. Кластеры имеют квазиодномерную структуру с магнитным упорядочением в направлениях, перпендикулярных оси  $c$ . На основании новых данных, полученных нами в результате ЭПР-исследований комплексов меди в кристаллах  $\text{KTaO}_3 : \text{Cu}$ , по-видимому, может быть обоснована принадлежность сигналов МР комплексам меди, находящимся в цепочках. Ближний порядок в цепочке оказывает существенное влияние на электронные свойства сверхпроводника, таким образом, исследование цепочек меди представляет особый интерес для решения проблемы образования сверхпроводящего состояния и роли двух типов меди в образовании этого состояния. При этом полученные результаты вполне укладываются в модель фазового разделения, поскольку допирование проводящей плоскости  ${}^{\text{II}}\text{CuO}_2$  за счет переноса зарядов с цепочек в плоскость носит локальный характер и концентрация дырок качественно антикоррелирует с появлением сигнала магнитного резонанса. На рис. 1, *a* выделен фрагмент из двух ионов меди  ${}^{\text{I}}\text{Cu}^{2+}$ , который по форме имеет вид, подобный вакансионно-медному комплексу в кристалле  $\text{KTaO}_3 : \text{Cu}$ , представленному на рис. 1, *b*. Для удобства на рис. 1, *a* приведена структура кристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , в которой образуются идеальные цепочки меди  ${}^{\text{I}}\text{Cu}$  с четырьмя ионами кислорода в ближайшем окружении, лежащими в плоскости, перпендикулярной оси  $a$ . Как уже отмечалось выше, из ориентационных зависимостей сигналов МР в 1–2–3 материалах следует соотношение  $g_{\perp c} > g_{\parallel c}$ . На основании сравнения этого соотношения с результатами исследований пар меди в кристаллах  $\text{KTaO}_3$  следует направить ось пары меди (ось  $z$ ) перпендикулярно оси  $c$  кристалла ВТСП. Тогда будет выполняться условие для локальных осей пары меди  $g_{\parallel} > g_{\perp} \geq 2$ . Волновые функции каждого из ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в паре имеют вид  $3d(x^2 - y^2)$ , где ось  $z$  направлена вдоль оси пары  $\langle 100 \rangle$ . Следует отметить, что, поскольку кристалл  $\text{KTaO}_3$  является кубическим, имеются три эквивалентных  $\langle 100 \rangle$ -направления осей парных центров меди (осей  $z$ ) в этом кристалле, тогда как в кристалле  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  — только одна (с учетом образования двойников могут реализоваться две оси  $z$ , расположенные в плоскости  $ab$ ).

Рассмотрим более детально два комплекса меди, приведенных на рис. 1, *a* и *b*, с учетом расстояний между ионами меди, а также между медью и кислородом. Базовая структура  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  может быть получена из структуры стандартного перовскита на основе  $\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$  путем утроения по вертикали примитивной ячейки с заменой в одной из них атома  $\text{Ba}$  на атом  $\text{Y}$  и изменении количества атомов кислорода. Цепочки, состоящие из атомов  ${}^{\text{I}}\text{Cu}$ ,  ${}^{\text{I}}\text{O}$  и  ${}^{\text{IV}}\text{O}$ , появляются из плоскостей из-за кислородных вакансий, образующихся при удалении атомов кислорода  ${}^{\text{V}}\text{O}$ . Кристалл  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  имеет следующие основные структурные параметры в орторомби-

ческой фазе (в  $\text{\AA}$  для 300 К [15]):  $a = 3.828$ ,  $b = 3.888$ ,  $c = 11.65$ ; длины связей:  ${}^{\text{I}}\text{Cu}-{}^{\text{I}}\text{O} \cong {}^{\text{I}}\text{Cu}-{}^{\text{IV}}\text{O} = 1.94$ ,  ${}^{\text{II}}\text{Cu}-{}^{\text{II}}\text{O} = 1.92$ ;  ${}^{\text{II}}\text{Cu}-{}^{\text{III}}\text{O} = 1.96$ ;  ${}^{\text{II}}\text{Cu}-{}^{\text{IV}}\text{O} = 2.3$ ;  ${}^{\text{I}}\text{Cu}-{}^{\text{V}}\text{O} \cong a/2$ . Длины связей как в плоскостях, так и в цепочках, за исключением связи  ${}^{\text{II}}\text{Cu}-{}^{\text{IV}}\text{O}$  в пирамиде  ${}^{\text{II}}\text{CuO}_5$ , примерно одинаковы и соответствуют длинам связей в других соединениях перовскитов. Поскольку расстояние  ${}^{\text{II}}\text{Cu}-{}^{\text{IV}}\text{O}$  больше, чем расстояния атомов меди до других ближайших к ним атомов кислорода, взаимодействие медь-кислородных плоскостей с медь-кислородными цепочками, осуществляемое через атомы кислорода  ${}^{\text{IV}}\text{O}$ , является достаточно слабым, что и позволяет рассматривать данную структуру как слоистую. При удалении атома кислорода из позиции  ${}^{\text{I}}\text{O}$  (фаза  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ) или заполнения вакансии атомом кислородом  ${}^{\text{V}}\text{O}$  (фаза  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ ) симметрия кристалла повышается до тетрагональной. Весьма вероятно, что при промежуточных концентрациях кислорода реализуется некое статистическое распределение вакансий кислорода в позициях  ${}^{\text{I}}\text{O}$  и  ${}^{\text{V}}\text{O}$ .

Рассмотрим общие характеристики двух парных комплексов меди, показанных на рис. 1 для кристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (*a*) и  $\text{KTaO}_3$  (*b*).

1) Постоянная решетки кристалла  $\text{KTaO}_3$   $a = 3.88 \text{ \AA}$ , т. е. длина связи между медью на месте тантала и кислородом  $\text{Cu}-\text{O}$  равна  $1.91 \text{ \AA}$ , что примерно равняется длине связи  ${}^{\text{I}}\text{Cu}-{}^{\text{V}}\text{O} \cong a/2 = 1.92 \text{ \AA}$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Таким образом, расстояние между двумя ионами  ${}^{\text{I}}\text{Cu}^{2+}$  в паре  ${}^{\text{I}}\text{Cu}^{2+}-{}^{\text{I}}\text{Cu}^{2+}$  практически совпадает с расстоянием между двумя ионами  $\text{Cu}^{2+}$  в паре  $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$  в кристалле  $\text{KTaO}_3$ .

2) Между двумя ионами  $\text{Cu}^{2+}$  в паре в обоих случаях находится кислородная вакансия.

3) В обоих случаях каждый ион меди окружен четырьмя ионами кислорода  $\text{O}^{2-}$ , расположенными в плоскости, перпендикулярной оси пары.

4) Анализ  $g$ -факторов свидетельствует о том, что волновые функции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в каждой паре имеют общий вид, а именно  $3d(x^2 - y^2)$ , где ось  $z$  совпадает с направлением оси связи в паре. Такая электронная конфигурация является результатом эффекта Яна–Теллера и должна приводить к существенной релаксации решетки вблизи центров меди: экваториальные ионы кислорода сдвигаются к оси центра, тогда как осевые лигандные ионы раздвигаются.

В настоящей работе предполагается, что при некоторых концентрациях кислорода (вблизи  $x \approx 0.5$ ) в цепочках меди ( ${}^{\text{I}}\text{Cu}$ ) образуются кластеры из пар или большего количества обменно-связанных через вакансии кислорода ионов меди с суммарным электронным спином  $S > 1/2$  и ферромагнитным упорядочением в этих кластерах. Образование таких магнитных кластеров связано с перераспределением кислорода вокруг меди  ${}^{\text{I}}\text{Cu}$  в цепочках. Предполагается, что медь в слоях  ${}^{\text{II}}\text{Cu}$  находится в степени окисления  $+2$  при всех значениях  $x$ , тогда как состояние меди, входящей в цепочки, претерпевает изменения от  ${}^{\text{I}}\text{Cu}^{3+}$  при  $x = 1$  до  ${}^{\text{I}}\text{Cu}^+$  при  $x = 0$ . Таким

образом, в области промежуточных концентраций кислорода ( $x$ ) весьма вероятно образование медных кластеров из нескольких ионов  ${}^1\text{Cu}^{2+}$ . При этом соседние ионы меди, окружающие кластеры из ионов  ${}^1\text{Cu}^{2+}$ , могут быть в диамагнитном  ${}^1\text{Cu}^+$ -состоянии (подобно диамагнитным ионам  $\text{Ta}^{5+}$ , окружающим медный комплекс в кристаллах  $\text{KTaO}_3$  (рис. 1, *b*)). Связь через кислород  ${}^{\text{IV}}\text{O}$  с ионами меди в плоскостях достаточно слабая, чтобы оказывать заметное влияние на магнитные свойства комплексных центров меди в цепочках.

Учитывая общие структурные характеристики парных центров меди в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{KTaO}_3$ , мы считаем, что вполне правомерно использовать параметры спектров ЭПР парных центров меди в кристалле  $\text{KTaO}_3$  для объяснения спектров МР, наблюдавшихся в соединениях 1–2–3. При исследовании парных центров меди в  $\text{KTaO}_3$  были получены следующие результаты.

1) Обменное взаимодействие в паре имеет ферромагнитный характер, т. е. триплетное состояние характеризуется меньшей энергией, причем синглетное состояние расположено достаточно высоко от триплетного (по-видимому, более чем на  $5\text{ см}^{-1}$ , так как нам не удалось наблюдать проявление этого расщепления при имеющихся у нас экспериментальных условиях).

2) Расщепление тонкой структуры (параметр  $D$ ) мало. Таким образом, обменное взаимодействие между ионами меди носит в основном изотропный характер и обусловлено прямым обменным взаимодействием двух ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , имеющих волновые функции  $3d(x^2 - y^2)$ . Величина параметра  $D$  существенно зависит от неоднородностей структуры кристалла, так, например, введение примеси  $\text{Li}$  изменяет величину  $D$ .

3) СТ структура приводит к ширине огибающей линии магнитного резонанса порядка  $40\text{ мТ}$ . С учетом тонкой структуры ширина линии увеличивается примерно в 2 раза.

Рассмотренные выше модели могут быть естественным образом обобщены на кластеры, содержащие больше ионов меди, только в этом случае суммарные электронные спины  $S > 1$ . Подобные кластеры обсуждались в работах [16,17]. Поскольку в кристалле ВТСП, по-видимому, реализуется некоторое статистическое распределение кластеров различных размеров, это приводит к некоторому распределению величин  $g$ -факторов и параметров тонкой структуры  $D$ , СТ структура от взаимодействия с медью не разрешается. Также, вероятно, взаимодействия между кластерами приводят к уширению линий МР. Общая же ширина неразрешенной линии МР, по-видимому, определяется СТ структурой, распределением величин тонкой структуры  $D$  и распределением  $g$ -факторов из-за наличия комплексов меди разной величины. Важно подчеркнуть, то результаты наших исследований в  $\text{KTaO}_3$  показывают, что величины параметра  $D$  малы, что исключает их влияние на такие характеристики, как например низкотемпературные зависимости теплоемкости ВТСП, тогда как весьма вероятно,

что величины обменных расщеплений лежат в нужных пределах для объяснения этих зависимостей. Кроме того, следует отметить, что реализуется ферромагнитный порядок, т. е. состояние с максимальным спином энергетически более выгодно.

Сдвиг  $g$ -фактора магнитных кластеров при отжиге (рис. 3) свидетельствует о том, что структура кластеров зависит от условий ("истории") температурных процедур. По-видимому, изменяются размеры и форма кластеров. Не исключено, что определенные воздействия на  $g$ -факторы (на внутренние магнитные поля) могут оказывать вихревые магнитные поля, величина которых зависит от доли сверхпроводящей фазы в образце, увеличивающейся с ростом температуры отжига. Таким образом, можно предполагать, что магнитный резонанс принадлежит суммарному сигналу от многих кластеров, отличающихся  $g$ -факторами. Особенно сильно этот разброс проявляется в ширине линий МР в  $Q$ -диапазоне, где ширины линий МР существенно больше по сравнению с низкочастотным  $X$ -диапазоном.

Мы полагаем, что сигналы МР, наблюдаемые в ВТСП, обусловлены изолированными кластерами с ферромагнитным упорядочением, в состав которых входит определенное количество ионов  ${}^1\text{Cu}^{2+}$ , связанных обменными взаимодействиями через вакансии кислорода.

Температурные зависимости резонансных магнитных полей (или  $g$ -факторов) для разных ориентаций кристалла ВТСП в магнитном поле, наблюдаемые в  $X$ - и  $Q$ -диапазонах [4,5], по своему виду напоминают аналогичные зависимости, наблюдавшиеся в квазиодномерных ферромагнетиках [18]. Было показано, что для таких квазиодномерных систем с упорядочением спинов в малой области положение резонансных магнитных полей должно сильно зависеть от температуры. Резонансное поле уменьшается в направлении легкой оси намагничивания, т. е. из наших экспериментальных данных следует, что легкая ось намагничивания в магнитных кластерах лежит в плоскости, перпендикулярной оси  $c$  кристалла, что соответствует оси  $z$  в наших экспериментах.

Спектры МР, представленные на рис. 4 и 5, показывают, что сверхпроводящая фаза может сосуществовать с МР, в результате линии МР резко уширяются и наблюдаются релаксационные эффекты, проявляющиеся в изменении ширины линий при повороте образца с последующим частичным восстановлением со временем первоначальной ширины и формы. Эти эксперименты служат весьма вероятным свидетельством того, что магнитные кластеры являются центрами пиннинга вихревого магнитного потока и позволяют проводить исследования вихревых магнитных полей в материалах ВТСП.

Авторы выражают благодарность М.А. Борику и П.П. Сырникову за предоставление части материалов для исследований и И.В. Ильину за участие в проведении измерений в ВТСП.

## Список литературы

- [1] K.A. Müller. In: Phase Separation in Cuprate Superconductors / Ed by E. Sigmund, K.A. Müller. Berlin-Heidelberg (1994). P. 1 and references therein.
- [2] E.K. Zavoisky. *J. of Phys.* **9**, 211, 245 (1945).
- [3] В.И. Александров, А.Г. Бадалян, П.Г. Баранов, В.С. Вихнин, В.В. Осико, В.Т. Удовенчик. *ФТТ* **29**, 3710 (1987); А.Г. Бадалян, П.Г. Баранов, В.И. Александров, М.А. Борик, В.В. Осико. *Письма в ЖЭТФ* **49**, 11, 606 (1989).
- [4] P.G. Baranov, A.G. Badalyan. *Solid State Commun.* **85**, 987 (1993); P.G. Baranov, A.G. Badalyan. In: Phase Separation in Cuprate Superconductors / Ed by E. Sigmund, K.A. Müller. Berlin-Heidelberg (1994). P. 118; P.G. Baranov, A.G. Badalyan. *Physica* **C235–240**, 267 (1994).
- [5] П.Г. Баранов, А.Г. Бадалян, И.В. Ильин. *ФТТ* **37**, 3296 (1995) и ссылки в ней.
- [6] Д.В. Азамат, А.Г. Бадалян, П.Г. Баранов, П.П. Сырников, В.А. Трепаков, Я. Роса, Л. Ястрабик. *Письма в ЖЭТФ* **69**, 890 (1999).
- [7] V.E. Zubkus, S. Lapinskas, E.E. Torneau. *Physica* **C166**, 472 (1990).
- [8] K. Nakahigashi, S. Nakanishi, M. Kogachi, R. Kawano, L. Inoue, S. Nognchi, K. Oknda. *Inter. J. Mod. Phys.* **B2**, 1431 (1988).
- [9] М.Д. Глинчук. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **51**, 2124 (1987) и ссылки в ней; В.В. Лагута, А.А. Кармазин, И.П. Быков, В.Г. Грачев, В.В. Троицкий. *Сер. Физ.* **51**, 2130 (1987).
- [10] J. Owen, E.A. Harris. In: *Electron Paramagnetic Resonance* / Ed. by S. Geschwind. Plenum. N.-Y. (1972). P. 427.
- [11] J.R. Morton, K.F. Preston. *J. Magn. Res.* **30**, 577 (1978).
- [12] E. Clementi, C. Roetti. *At. Data Nucl. Data Tables* **14**, 177 (1974); A.D. McLean, R.S. McLean. *At. Data Nucl. Data Tables* **26**, 197 (1981).
- [13] B.S. Gourary, F.J. Adrian. *Phys. Rev.* **105**, 1180 (1957).
- [14] R.K. Kremer, E. Sigmund, V. Hizhnyakov, F. Hentsch, A. Simon, K.A. Müller, M. Mehring. *Phys. B. Cond. Matter.* **86**, 319 (1992).
- [15] С.К. Филатов, В.В. Семин, В.Б. Трофимов, А.Н. Назаренко. *Высокотемпературная сверхпроводимость. Фундаментальные и прикладные исследования, выпуск 1. Машиностроение, Л.* (1990).
- [16] M.V. Eremin, E. Sigmund. *Solid State Commun.* **91**, 367 (1994).
- [17] Р.М. Еремина. *ФТТ* **39**, 1320 (1997).
- [18] R. Hoogerbeet, A.J. van Duyneveldt. *Physica* **B121**, 233 (1983).