

Электронный парамагнитный резонанс локализованных состояний меди в керамиках $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{CuO}_2$ ($\text{A}=\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{La}^{3+}; x \leq 0.15$)

© Т.А. Иванова, И. Яцына-Онышкевич*, М.А. Аугустыниак-Яблокова**, Ю.В. Яблоков**, В.А. Шустов

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук,
420029 Казань, Россия

* Университет им. Адама Мицкевича,
61-614 Познань, Польша

** Институт молекулярной физики Польской академии наук,
60-179 Познань, Польша

E-mail: alex@kfti.knc.ru

Методами ЭПР и рентгеноструктурного анализа изучены орторомбическая модификация керамики SrCuO_2 и ее производные $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{CuO}_2$ ($\text{A}=\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{La}^{3+}$). Обнаружены парамагнитные центры ромбической и аксиальной симметрии, связанные с существованием в образцах кислородных дефектов. Из сопоставления данных ЭПР и результатов рентгенофазного анализа сделано заключение о негомогенном распределении кислорода в исследованных керамиках.

1. Введение

В зависимости от условий синтеза соединение SrCuO_2 может существовать в двух различных модификациях. При высоких давлениях стабилизируется тетрагональная структура с бесконечными медно-кислородными слоями, которая при допировании редкоземельными элементами проявляет свойства ВТСП [1,2]. При синтезе в нормальных условиях соединение имеет орторомбическую структуру и состоит из двойных зигзагообразных цепочек $\text{Cu}-\text{O}$ и слоев SrO [3]. При высоких давлениях и температурах возможны трансформации одной модификации в другую [2,4]. Орторомбическая модификация SrCuO_2 обладает очень малой ($\sim 10^{-4}$ emu/mol) и слабо зависящей от температуры магнитной восприимчивостью [5,6], что позволяет отнести это вещество к сильно скоррелированным антиферромагнетикам. В сильно скоррелированных двумерных и одномерных магнетиках ЭПР не наблюдается. Описанные факты наблюдения сигналов ЭПР в таких системах связывают обычно с существованием в них различного рода структурных дефектов. Причем в одномерных системах, таких как SrCuO_2 , Sr_2CuO_3 , Li_2CuO_2 и др., наблюдать ЭПР удастся гораздо чаще, чем в двумерных магнетиках, содержащих слои CuO_2 [7–9]. В настоящей работе нарушения спиновых корреляций и возникновение локализованных состояний Cu^{2+} исследуются на примере орторомбической модификации SrCuO_2 .

2. Эксперимент

Керамические образцы $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{CuO}_2$ с $x \leq 0.15$ синтезированы при обычном давлении на воздухе и исследованы методами ЭПР и рентгеноструктурного анализа. В качестве ионов A использовались Li^+ , K^+ , La^{3+} , создающие как недостаток, так и избыток положительных зарядов в массиве материала. Методика синтеза описана в [10]. Образцы, полученные около года назад, отжигались

в атмосфере кислорода при 450°C в течение 10 h (отжиг I), затем те же образцы отжигались в атмосфере аргона при 870°C еще в течение 10 h (отжиг II). Дифрактограммы синтезированных образцов записывались на дифрактометре ДРОН-2 (излучение FeK_α с бета-фильтром в режиме 30 kV/15 mA). Обработка дифрактограмм проводилась с использованием полнопрофильного анализа по методу Ритвельда с помощью программы MAUD 1.9992 [11].

На рис. 1 приведены дифрактограммы некоторых составов из исследованной серии образцов и теоретическая дифрактограмма орторомбической модификации SrCuO_2 , рассчитанная по данным [3]. Результаты подгонки параметров структуры для исследованных образцов показаны сплошной линией. Учитывалась возможная примесь сопутствующих фаз Sr_2CuO_3 и $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ в соответствии с [12]. Полученные таким образом величины параметров структуры и относительное содержание сопутствующих фаз приведены в таблице.

Измерения ЭПР выполнены в X - и Q -диапазонах при температурах 10–300 K на образцах, синтезированных ранее, а также через день после проведения отжигов I и II. Повторные измерения проводились в течение полутора лет. В исходном образце SrCuO_2 наблюдался сигнал ЭПР, представляющий собой суперпозицию двух спектров: от центров ромбической симметрии и от центров аксиальной симметрии. В Q -диапазоне пики, принадлежащие этим центрам, частично разделяются со стороны слабых магнитных полей и совпадают в сильных полях (рис. 2, а). В X -диапазоне присутствие аксиальных центров проявляется только в увеличенной интенсивности сильнополевого пика по сравнению со спектром чисто ромбических центров. Сверхтонкая структура, возникающая вследствие взаимодействия неспаренного электрона с ядром меди, в наблюдаемых спектрах не разрешается. Параметры спектров определены на основании модельных расчетов: $g_1 = 2.045$, $g_2 = 2.110$, $g_3 = 2.242$ для ромбических центров; $g_\perp = 2.047$, $g_\parallel = 2.260$ для

Структурные параметры $Sr_{1-x}A_xCuO_2$ и содержание парамагнитных центров Cu^{2+} (по данным ЭПР)

	$SrCuO_2$	$Sr_{0.95}Li_{0.05}CuO_2$	$Sr_{0.90}Li_{0.10}CuO_2$	$Sr_{0.85}Li_{0.15}CuO_2$	$Sr_{0.90}La_{0.10}CuO_2$
$a, \text{Å}$	3.5712	3.5697	3.5711	3.5687	3.5765
$b, \text{Å}$	16.3247	16.3153	16.3241	16.3105	16.3242
$c, \text{Å}$	3.9113	3.9098	3.9093	3.9076	3.9101
$K1$	0.894	0.721	0.865	0.843	0.746
$K2$	0.0996	0.279	0.060	0.154	0.206
$K3$	0.006	0	0.075	0.002	0.048
N	0.027	0.016	0.004	0.045	0.04
N_{ax}	0.009	0.008	~ 0	0.015	0.04

Примечание. a, b, c — структурные параметры единичной ячейки, $K1, K2, K3$ — относительное содержание фаз $Sr_{1-x}A_xCuO_2$, $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ и Sr_2CuO_3 соответственно, N — общее содержание парамагнитных центров Cu^{2+} по данным ЭПР, N_{ax} — содержание центров аксиальной симметрии Cu^{2+} по данным ЭПР.

аксиальных центров; соотношение числа ромбических и аксиальных центров $\sim 2:1$. Измерения абсолютной интенсивности наблюдаемых сигналов показали, что она соответствует в разных образцах от 0.5 до $\sim 4\%$ всех ионов меди в материале. В качестве эталона использовался монокристаллический образец $BaMnF_4$.

Замещение части ионов Sr^{2+} одновалентными ионами Li^+ и K^+ не изменяет параметров сигналов. Соотношение интенсивностей ромбического и аксиального спектров в большинстве случаев также сохраняется. Наблюдаемые в некоторых случаях отклонения не находятся в прямой зависимости от концентрации одновалентного катиона. Так, в $Sr_{0.95}Li_{0.05}CuO_2$ относительное содержание аксиальных центров было несколько большим ($\sim 1:1$), чем в $SrCuO_2$; в $Sr_{0.90}Li_{0.10}CuO_2$ аксиальные центры практически отсутствуют, в $Sr_{0.85}Li_{0.15}CuO_2$ соотношение снова приближается к $2:1$, а наблюдаемый спектр идентичен спектру $SrCuO_2$. По-видимому, причина таких отклонений в неконтролируемых особенностях окислительно-восстановительных условий во время син-

теза. При допировании $SrCuO_2$ ионами La^{3+} наблюдались только аксиальные центры с теми же параметрами (рис. 2, *b*).

Образцы $SrCuO_2$, $Sr_{0.95}Li_{0.05}CuO_2$, $Sr_{0.95}K_{0.05}CuO_2$ и $Sr_{0.90}La_{0.10}CuO_2$ подвергались последовательному воздействию отжига I и II. Отжиг I приводил к исчезновению обнаруженных ранее сигналов и возникновению широкой одиночной линии ($\Delta B \sim 300$ Oe) (рис. 2, *c*). После отжига II вместо широкой линии наблюдался слабый анизотропный сигнал, аналогичный исходному в соответствующих образцах. После выдерживания образцов в нормальных условиях (при комнатной температуре и атмосферном давлении) полученные до термообработки сигналы постепенно восстанавливались. Причем если первоначально в анизотропном спектре, наблюдаемом непосредственно после отжига II, присутствовали сигналы как от ромбических, так и от аксиальных центров, то с течением времени аксиальные центры постепенно исчезли и оставались только ромбические (рис. 2, *d*). Такая же трансформация сигнала имела место в образце $SrCuO_2$, который после термообработок I и II был залит парафином и при хранении не контактировал с воздухом. Время трансформации сигналов было различным для образцов разного состава (от 3.5 недель примерно до одного года). В образце $Sr_{0.90}La_{0.10}CuO_2$, в котором первоначально наблюдались чисто аксиальные спектры, сигналы ЭПР после термообработки не возникали даже после длительного хранения.

3. Обсуждение результатов

Анализ приведенных на рис. 1 дифрактограмм показывает, что синтезированные соединения принадлежат пространственной группе $Cmcm$. Однако экспериментальные дифрактограммы несколько отличаются от рассчитанных: на них присутствуют небольшие по интенсивности дополнительные пики, не принадлежащие структуре $SrCuO_2$; кроме того, интенсивности некоторых пиков существенно расходятся. Согласно полученной в [12] фазовой диаграмме системы $SrO-CuO_x$, при синтезе $SrCuO_2$ сопутствующими фазами могут быть

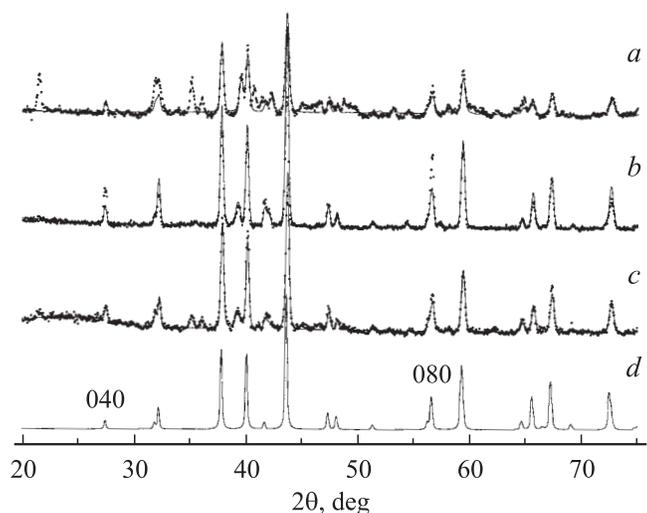


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $Sr_{1-x}A_xCuO_2$. *a* — $A = La$, $x = 0.10$; *b* — $A = Li$, $x = 0.10$; *c* — $x = 0$; *d* — теоретическая дифрактограмма $SrCuO_2$.

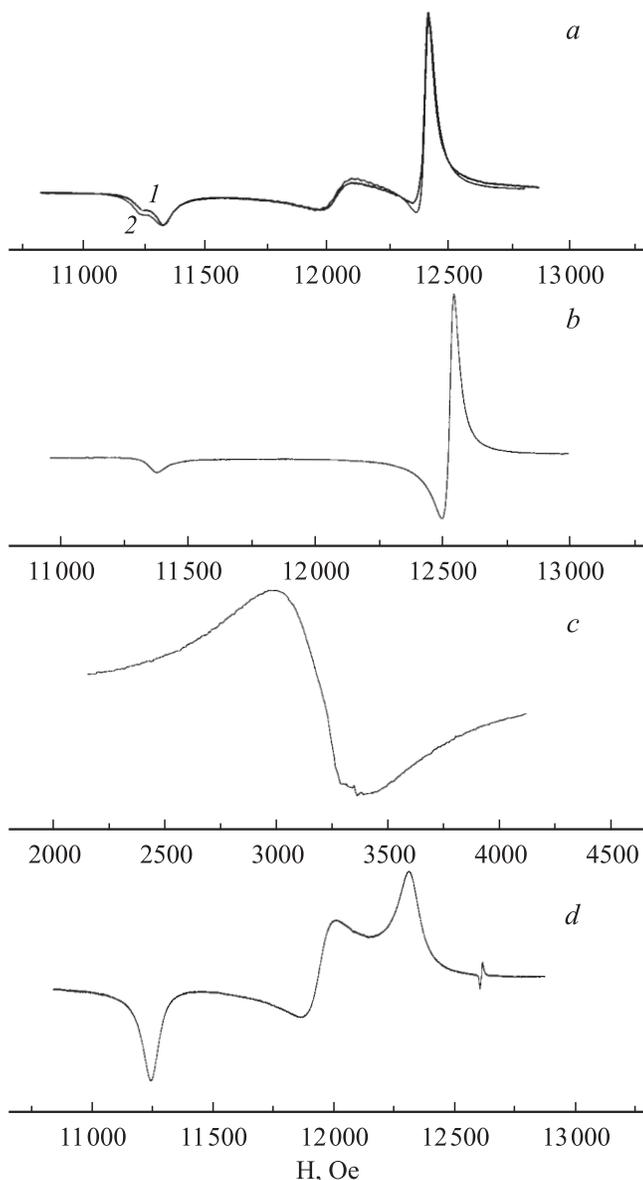


Рис. 2. Спектры ЭПР образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{CuO}_2$. $T = 293 \text{ K}$. a — SrCuO_2 , $\nu = 35.5 \text{ GHz}$, 1 — экспериментальный спектр, 2 — теоретический спектр с параметрами $g_1 = 2.045$; $g_2 = 2.110$, $g_3 = 2.242$ для ромбических центров и $g_{\perp} = 2.047$, $g_{\parallel} = 2.260$ для аксиальных центров, $N_{\text{rhom}}:N_{\text{ax}} = 68:32$; b — $\text{Sr}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{CuO}_2$, $\nu = 35.5 \text{ GHz}$; c — SrCuO_2 , $\nu = 9.4 \text{ GHz}$, после отжига I; d — SrCuO_2 , $\nu = 35.2 \text{ GHz}$, через два месяца после отжигов I и II.

Sr_2CuO_3 и $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. При учете этой возможности удалось улучшить согласие с экспериментом в области $2\theta \sim 39^\circ$. Пики в области $2\theta \sim 35\text{--}36^\circ$ в образцах SrCuO_2 и $\text{Sr}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{CuO}_2$ не удалось описать примесью известных нам структур. По данным [13] эти особенности дифрактограммы характерны для образцов, синтезированных на воздухе, и исчезают при синтезе образца в вакууме. По-видимому, они связаны с присутствием избыточного кислорода и образованием модулированной

структуры с более крупной пространственной ячейкой. Значительное увеличение интенсивности рефлексов 040 и 080 в образцах, содержащих Li^+ , также не удается связать с присутствием дополнительных примесных фаз. Сопоставление данных рентгенофазового анализа с результатами концентрационных измерений ЭПР (см. таблицу) показывает, что интенсивность сигналов ЭПР не коррелирует с содержанием примесных фаз. Это позволяет утверждать, что наблюдаемые парамагнитные центры образуются в основной фазе.

Поскольку интенсивность сигналов ЭПР соответствует лишь малой части общего введенного количества меди (от 0.5 до 4%), можно заключить, что эти сигналы не принадлежат основной массе ионов меди, а связаны, скорее всего, с наличием в структуре определенного рода дефектов, приводящих к возникновению локализованных состояний меди. Отсутствие в полученных спектрах ЭПР сверхтонкой структуры указывает на то, что регистрируются не изолированные центры меди, а центры, связанные обменным взаимодействием в микрорегионах, в которых нарушена коррелированность состояний ионов Cu^{2+} и сигнал ЭПР может наблюдаться.

Структура SrCuO_2 включает двойные зигзагообразные цепочки CuO_2 (рис. 3). Измерения магнитной восприимчивости в работе [5] показали, что величина антиферромагнитного обмена J_2 между ионами меди Cu-O-Cu со 180° взаимодействием в цепочках составляет $\sim 660 \text{ cm}^{-1}$, а обмен J_1 между ионами меди разных цепочек с 90° взаимодействием на один-три порядка меньше. Таким образом, двойная зигзагообразная цепочка может быть представлена в виде двух линейных цепочек с антиферромагнитно коррелированными спинами, связанных между собой достаточно слабыми обменными взаимодействиями. ЭПР в таких цепочках не наблюдается. Возможность существования вакансий ионов Sr и Cu подтверждена авторами работы [3] даже для монокристаллов. Естественно считать, что необходимость сохранения зарядовой стехиометрии требует сопутствующей вакансии иона кислорода. Согласно указанной работе, наиболее вероятными являются вакансии немоستيковых ионов кислорода O2. Вакансии ионов меди разрывают

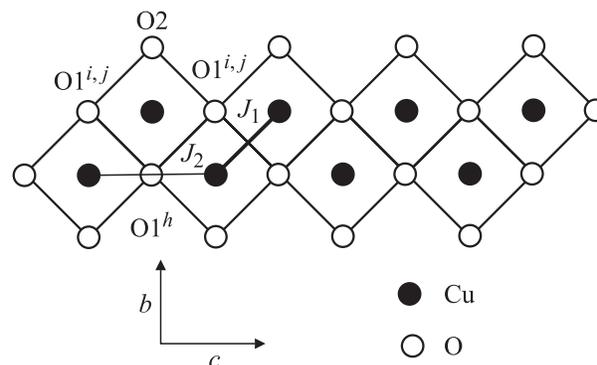


Рис. 3. Двойная зигзагообразная цепочка вдоль оси c в SrCuO_2 .

цепочки, и возможно нарушение скоррелированности спиновых состояний граничных ионов Cu^{2+} с состояниями других ионов меди. Дефекты такого рода рассматривались в [14]. Согласно полученным в [3] рентгеноструктурным данным, в полиэдре CuO_4 расстояния между атомами и углы между соответствующими осями связей составляют $R(\text{Cu}-\text{O}^h)=1.910 \text{ \AA}$, $R(\text{Cu}-\text{O}2)=1.930 \text{ \AA}$, $R(\text{Cu}-\text{O}^{i,j})=1.961 \text{ \AA}$, $\text{O}^h-\text{Cu}-\text{O}^{i,j} = 87.5^\circ$, $\text{O}2-\text{Cu}-\text{O}^{i,j} = 92.5^\circ$ (рис. 3). Видно, что даже в случае нелокальной компенсации заряда вакансии иона Cu в сочетании с вакансией кислорода $\text{O}2$ могла бы привести к сигналу ЭПР ромбической симметрии.

Процессы миграции кислорода, происходящие при проведении отжига и после них, рассмотрим в дальнейшем. Здесь отметим только, что постепенное исчезновение аксиальных сигналов после отжига II связано, видимо, с удалением части избыточного кислорода и его миграцией внутри образца. Это указывает на участие избыточного кислорода в образовании аксиальных центров. В образцах, допированных La^{3+} , в которых наблюдаются только аксиальные сигналы ЭПР, также должен присутствовать избыточный кислород, поддерживающий нарушение зарядовой стехиометрии, вызванное наличием трехвалентных ионов. Если предположить, что ионы избыточного кислорода не распределяются равномерно по объему образца, а локализируются в микрообластях, обогащенных кислородом, то наиболее вероятной позицией избыточного кислорода является, видимо, позиция между двумя атомами меди по оси c . Это должно привести к увеличению координационного числа CuO_4 -полиэдров до 5 или 6. В медно-кислородных октаэдрах CuO_6 должен наблюдаться сигнал аксиальной симметрии, поскольку в плоскости ac ионы кислорода становятся эквивалентными. Присутствие аксиального сигнала ЭПР в других образцах (не содержащих ионы La^{3+}), по-видимому, можно рассматривать как свидетельство неомогенного распределения кислорода с образованием микрообластей, обогащенных кислородом.

Наблюдаемая трансформация сигналов ЭПР после термообработки во время длительного хранения обусловлена миграцией кислорода. Тот факт, что в залитом парафином образце процессы протекают так же, как на воздухе, позволяет утверждать, что миграция кислорода происходит внутри образца, а не между образцом и окружающей воздушной средой.

Таким образом, возможность наблюдения ромбического и аксиального сигналов ЭПР может быть связана с особенностями распределения кислорода по объему в синтезированных нами образцах (существованием в них микрообластей, обедненных и обогащенных кислородом). Характер распределения кислорода в образце зависит от многих тонких, трудно поддающихся контролю особенностей процесса синтеза и воспроизводится плохо. Это объясняет тот факт, что литературные данные о наблюдаемых сигналах ЭПР не всегда согласуются. Например, в [7] в SrCuO_2 обнаружены только центры аксиальной симметрии. В наших экспериментах также

не удавалось проследить закономерную зависимость интенсивности наблюдаемых сигналов от концентрации допирующего иона.

Список литературы

- [1] T. Siegrist, S.M. Zahurak, D.W. Murphy, R.S. Roth. *Nature* **334**, 231 (1988).
- [2] A. Podlesnyak, A. Mirmelstein, V. Bobrovskii, V. Voronin, A. Karkin, I. Zhdakhin, B. Goshitskii, E. Midberg, V. Zubov, T. D'yachkova, E. Khlybov, J.-Y. Genoud, S. Rosenkranz, F. Fauth, W. Henggeler, A. Furrer. *Physica C* **258**, 159 (1996).
- [3] Y. Matsushita, Y. Oyama, M. Hasegawa, H. Takei. *J. Solid State Chem.* **114**, 289 (1994).
- [4] X. Zhou, C. Dong, F. Wu, H. Chen, G. Che, Yu. Yao, Zh. Zhao. *Physica C* **235-240**, 995 (1994).
- [5] M. Matsuda, K. Katsumata. *J. Magn. Magn. Mater.* **140-145**, 1671 (1995).
- [6] N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3212 (1996).
- [7] H. Ohta, N. Yamauchi, M. Motokawa, M. Azuma, M. Takano. *J. Phys. Soc. Jap.* **61**, 3370 (1992).
- [8] H. Ohta, N. Yamauchi, T. Nanba, M. Motokawa, S. Kawamata, K. Okuda. *J. Phys. Soc. Jap.* **62**, 785 (1993).
- [9] C. Oliva, L. Forni, A. Vishniakov. *Mendeleeev Commun.* (1992). P. 88.
- [10] I. Jacyna-Onyszkiewicz, M. Sidowski, A. Porebska. *Mol. Phys. Rep.* **12**, 109 (1995).
- [11] The Rietveld Method / Ed. R.A. Young. *Int. Union of Cryst., Oxford University Press, N. Y.* (1993). 312 p.
- [12] D. Risold, B. Hallstedt, L.J. Gauckler. *J. Am. Cer. Soc.* **80**, 3, 527 (1997).
- [13] L. Forni, C. Oliva, F. Vatti, N. Sinitsina, S.V. Sorochkin, A.V. Moev, A.V. Vishniakov. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 7, 1041 (1992).
- [14] А.И. Смирнов, В.Н. Глазков, Л.И. Леонюк, А.Г. Веткин, Р.М. Еремина. *ЖЭТФ* **114**, 5(11), 1876 (1998).