

ЭПР МОНОКРИСТАЛЛОВ YBa₂Cu₃O_{6+δ} : Yb³⁺ В СЛАБЫХ ПОЛЯХ

© Р.М.Еремина, Е.Ф.Куковицкий, С.Г.Львов

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

(Поступила в Редакцию 24 ноября 1995 г.)

В окончательной редакции 12 марта 1996 г.)

Исследованы спектры ЭПР YBa₂Cu₃O_{6+δ} : Yb³⁺ в слабых магнитных полях. Интегральные интенсивности линий изменяются со временем, что позволяет говорить о принадлежности их к нестабильным парамагнитным центрам. Линии ЭПР с $g_{\text{eff}} = 4, 6$ и 8 сопоставляются с метастабильными медно-кислородными кластерами со спинами $S = 3/2, 5/2$ и $7/2$ соответственно.

Несмотря на значительное число работ, посвященных исследованию высокотемпературных сверхпроводников методом ЭПР, ряд сигналов ЭПР в слабых полях все еще не имеет однозначной интерпретации. Наиболее подробно изучены линии с эффективным g -фактором, приблизительно равным двум. Так, согласно [1], спектры ЭПР в X -диапазоне монокристалла GdBa₂Cu₃O_{6+δ} практически не зависят от температуры. В интервале температур 30–1.6 К значения g -факторов примерно постоянны: $g_{\parallel} = 2.1$ и $g_{\perp} = 2.2$ [1]. Однако при переходе к Q -диапазону характер температурной зависимости g -факторов резко меняется: g_{\parallel} уменьшается от 2.0 при 30 К до 1.4 при 1.6 К, а g_{\perp} увеличивается с 2.1 до 2.7 соответственно [1]. Такое поведение спектра ЭПР не может быть приписано одиночным ионам меди. Для интерпретации эксперимента [1] в [2] привлечена модель медно-кислородного кластера со спином $S = 2$ с начальным немагнитным расщеплением D между синглетом $|0\rangle$ и дублетом $|\pm 1\rangle$.

На возможность образования медно-кислородных кластеров в соединениях YBa₂Cu₃O_{6+δ} при промежуточных значениях кислородного индекса между 6 и 7 указывалось в [3–7]. При допировании кислородом YBa₂Cu₃O₆ происходит разупорядочение антиферромагнитного порядка спинов Cd в плоскости CuO₂. Дырка кислорода взаимодействует со спинами меди, и в зависимости от симметрии центра локализации могут образовываться метастабильные образования — кластеры как с целыми, так и полуцелыми спинами [4]. Модели остовов медно-кислородных кластеров со спинами $S = 2$ и $3/2$ предложены в [8]. В формировании метастабильных кластеров определяющими являются 1) обменное взаимодействие между спином кислородной дырки и

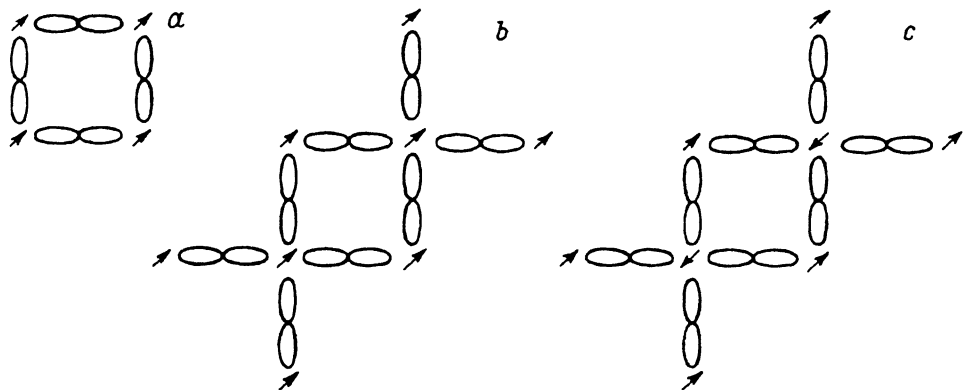


Рис. 1. Модели кластеров со спинами $S = 3/2$ (a), $7/2$ (b), $5/2$ (c). Дырка кислорода распределена по σ -орбиталям. Стрелки соответствуют спинам меди.

спинами меди $J^{pd}[1/2 - 2(S_p S_d)]$, где $-J^{pd} \sim 1$ eV; 2) антиферромагнитное обменное взаимодействие между спинами меди $J^{dd}[1/2 - 2(S_d S_d)]$, где $-2J^{dd} \sim 0.13$ eV. В зависимости от относительной величины этих взаимодействий и пиннирующих дефектов в кристалле могут реализоваться два типа кластеров. В первом случае, когда преимущественным является обменное взаимодействие между кислородной дыркой и спинами меди, антиферромагнитные корреляции подавляются, происходит переворачивание пары спинов меди, общий спин остова кластера равен $S = 3/2$ (рис. 1, a) [8]. При этом если произойдет поляризация спинов меди из второй сферы, то общий спин будет равен $S = 7/2$ (рис. 1, b) [7]. Во втором случае, когда определяющим будет антиферромагнитное взаимодействие между спинами Cu, антиферромагнитные корреляции сохраняются, и общий спин медно-кислородного кластера оказывается равным $S = 5/2$ [7] (рис. 1, c). Спин-гамильтониан взаимодействий медно-кислородных кластеров со спинами $S = 3/2$, $5/2$ и $7/2$ в магнитном поле имеет вид

$$\mathcal{H} = DS_z^2 - g\beta HS, \quad (1)$$

где D — параметр анизотропного обмена, H — величина напряженности магнитного поля. Состояние полного спина S под действием анизотропного обмена расщепляется на дублеты. Эффективный g -фактор дублета $|\pm 1/2\rangle$ при перпендикулярной ориентации поля рассчитывается по формуле

$$g_{\perp} = g_{\parallel} \sqrt{(S(S+1) + 1/4)}, \quad (2)$$

где g_{\parallel} — фактор Ланде, приблизительно равный двум. Таким образом, эффективные значения g_{\perp} -факторов для $S = 3/2$, $5/2$ и $7/2$ приблизительно равны соответственно 4, 6 и 8.

Хотя метод ЭПР позволяет непосредственно регистрировать данные кластеры, систематические работы в этом направлении не проводились. Однако необычные сигналы в слабых полях, соответствующие $g = 4$, уже наблюдались, например, в [9, 10]. В работе [11] была предпринята попытка идентифицировать линии спектра ЭПР, соответствующие эффективным g -факторам от 4 до 6, в $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ за счет образования положительных ионов кислорода. Однако такая интерпретация

является спорной и не получила подтверждения. Ранее спектры ЭПР в слабых полях описаны лишь в порошках.

В данной работе приводятся результаты исследования спектра ЭПР монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$, активированных ионами иттербия. Наблюдавшиеся линии ЭПР в слабых полях с $g_{\text{eff}} = 4, 6$ и 8 объясняются метастабильными медно-кислородными кластерами с $S = 3/2, 5/2$ и $7/2$ соответственно.

1. Образцы

Для выяснения условий образования активных центров ЭПР в керамике $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ были использованы различные методы синтеза и допирования керамики: 1) общепринятый метод твердофазного синтеза с использованием смеси порошков окислов и углекислого бария; 2) твердофазный синтез с использованием гидроокиси бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$; 3) термическое разложение смеси соответствующих нитратов; 4) термическое разложение раствора окислов и карбонатов в расплаве нитрата аммония [12].

Редкоземельный ион Yb^{3+} вводился либо непосредственным добавлением соответствующих окислов, либо смешиванием порошка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ с отдельно синтезированным $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ и последующим спеканием полученной смеси. Монокристаллы $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ выращивались из раствора в расплаве окиси меди. Чистые монокристаллы размером $2 \times 2 \times 0.2$ мм были получены деконтакцией флюса — сливанием жидкой фазы на конечном этапе процесса выращивания. Во всех исследуемых образцах по данным рентгеноструктурного анализа примесных фаз не обнаружено. Для исследуемых монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ $T_c = 50 \pm 2$ К.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Измерения проводились на спектрометре «Varian» в X-диапазоне при температурах от 4.2 до 300 К. Отметим, что проводить измерения ЭПР в сверхпроводящей керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ удобно при температуре жидкого азота, так как при этой температуре интенсивность сигнала в нулевых полях достаточно слабая и можно регистрировать спектры ЭПР при максимальном усилении прибора.

В некоторых монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta} : \text{Yb}^{3+}$ кроме сигнала иона Yb^{3+} и линии с $g \sim 2$ в спектре ЭПР наблюдались дополнительные линии. В монокристалле № 1 при температурах 4.2 и 77 К в спектре ЭПР зарегистрирован сигнал, соответствующий эффективно-му $g_{\perp} \sim 6.16$, $\Delta H = 300$ Ое, при ориентации постоянного магнитного поля перпендикулярно оси c . Вид спектра приведен на рис. 2, с. Линии в спектре ЭПР соответствуют: в поле 1000 Ое — эффективно-му g -фактору, равному 6.16, в области ~ 2000 Ое — примесному иону Yb^{3+} , в области 3000 Ое — предположительно одиночным ионам Cu^{2+} и медно-кислородному кластеру со спином $S = 2$. При повороте образца в магнитном поле на несколько градусов от плоскости ab сигнал с $g_{\perp} \sim 6.16$ сдвигался в сторону сильных полей, и амплитуда его падала. При комнатной температуре при $T = 1.6$ К данный сигнал не наблюдался. Температурная зависимость и эффективное значение $g_{\perp} \sim 6.16$

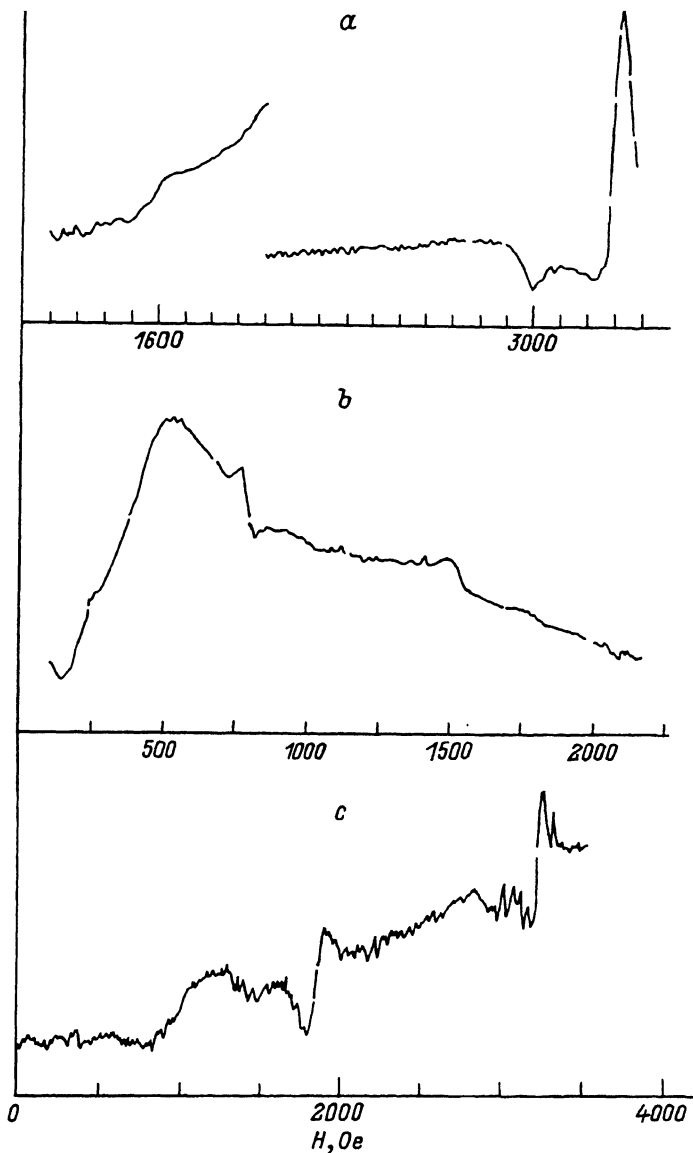


Рис. 2. Спектры ЭПР $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$.

a — керамика при $T = 77$ К, *b* — монокристалл № 2 с примесью Yb^{3+} при $T = 4.2$ К (магнитное поле параллельно плоскости *ab*), *c* — монокристалл № 1 с примесью Yb^{3+} при $T = 77$ К (магнитное поле параллельно плоскости *ab*).

свидетельствуют в пользу существования в образце метастабильного кластера со спином $S = 5/2$. Спин-гамильтониан кластера имеет вид (1), где параметр анизотропного обмена D , по оценкам [7], отрицателен, и его среднее значение составляет ~ -1.2 К. Энергетическая схема уровней приведена на рис. 3, *с*. При низких температурах магнитный дублет $|\pm 1/2\rangle$ не заселен, что объясняет отсутствие сигнала с $g_{\perp} = 6.16$

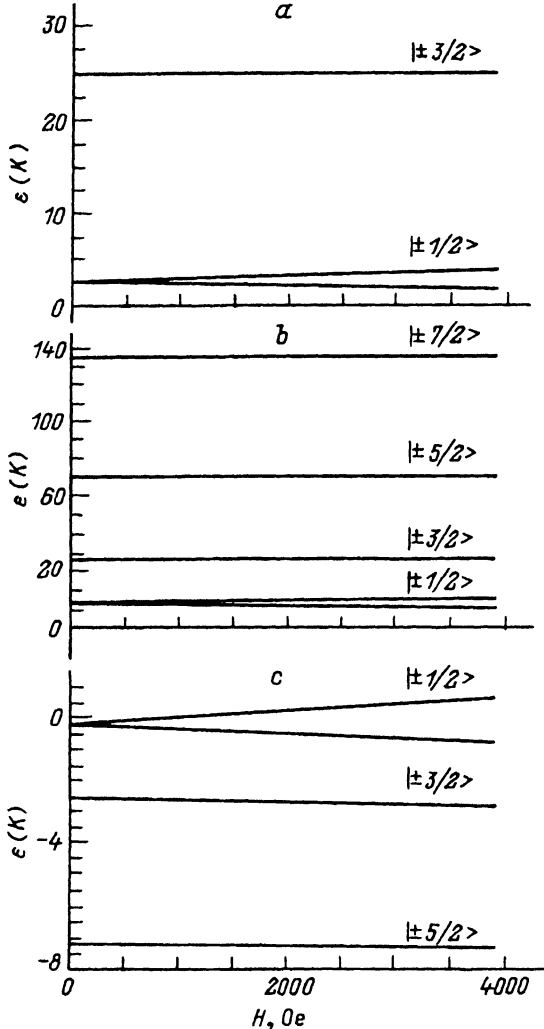


Рис. 3. Расщепление уровней энергии спинов $S = 3/2$ (а), $7/2$ (б), $5/2$ (с) в магнитном поле.

при 1.6 К. Рассчитанное значение $g_{\perp} = 6.0$ совпадает с экспериментальным в пределах ошибки эксперимента. Переходы $|\pm 3/2\rangle - |\pm 1/2\rangle$ и $|\pm 5/2\rangle - |\pm 3/2\rangle$ не наблюдались. Возможно, это объясняется большим разбросом параметра D , который вызывает сильное неоднородное уширение линии (по предварительным расчетам порядка 1600 Oe).

Параллельную составляющую спектра кластера выделить не удалось, так как $g_{\parallel} = 2.0$, а в этой области спектра ЭПР имеется сильное наложение от уже упоминавшихся сигналов кластера с $S = 2$ и одиночных ионов Cu^{2+} .

Сигнал уверенно регистрируется в только что приготовленных («молодых») образцах, затем по мере старения образца интенсивность линии падает. Спустя год после выращивания величина сигнала уменьшается в 10 раз. Это обстоятельство указывает на то, что

медно-кислородные кластеры с $S = 5/2$ со временем перестраиваются и действительно являются метастабильными образованиями.

Еще один дополнительный сигнал в «молодом» монокристалле № 2 при $T = 4.2$ К соответствует эффективному $g \sim 8$, когда направление постоянного магнитного поля перпендикулярно оси c монокристалла (рис. 2, *b*). Как видно из этого рисунка, сигнал в поле ~ 800 Ое ($g \sim 8$) накладывается на линию нерезонансного микроволнового поглощения в нулевых полях, характерную для высокотемпературных сверхпроводников. При повороте образца на несколько градусов от плоскости ab к оси c сигнал ЭПР с $g \sim 8$ уширяется от 50 Ое при 0° до 150 Ое при 10° , амплитуда его падает, и при дальнейшем вращении линия уже не наблюдается. Данный сигнал можно приписать медно-кислородному кластеру с $S = 7/2$. Параметр анизотропного обмена D такого кластера, по оценкам [7], положителен, и его среднее значение составляет 11 К. Состояния спина $S = 7/2$ расщепляются на четыре дублета: $|\pm 7/2\rangle$, $|\pm 5/2\rangle$, $|\pm 3/2\rangle$, $|\pm 1/2\rangle$ (рис. 3, *b*). Нижним является магнитный дублет $|\pm 1/2\rangle$, с эффективным g -фактором $g_{\perp} \sim 8$, что и наблюдается в эксперименте. По мере старения образца величина сигнала падает, а через год он уже не наблюдается. Правилами отбора разрешены переходы $|\pm 7/2\rangle - |\pm 5/2\rangle$, $|\pm 5/2\rangle - |\pm 3/2\rangle$ и $|\pm 3/2\rangle - |\pm 1/2\rangle$, но в эксперименте они не наблюдались, так как величина D достаточно велика.

В керамике $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$, приготовленной способом 3, кроме линии с $g \sim 2$ имеется лишь один дополнительный сигнал. Положение сигнала соответствует эффективному g -фактору ~ 4.23 . Его спектр при температуре $T = 77$ К приведен на рис. 2, *a*. Линии в спектре ЭПР соответствуют: в районе ~ 1500 Ое — эффективному g -фактору, равному 4.23, в поле ~ 3000 Ое, возможно, обязаны одиночным ионам меди Cu^{2+} и медно-кислородным кластерам со спином $S = 2$. Можно предположить, что сигнал ЭПР с $g \sim 4.23$ в порошке состава $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ обязан существованию в данном образце кластеров со спином $S = 3/2$. Модель такого кластера предложена в [8]. Среднее значение параметра спин-гамильтониана D по оценкам [7] приблизительно равно 11 К. В магнитном поле уровни энергии спина $S = 3/2$ расщепляются на два дублета (рис. 3, *a*). Нижним является магнитный дублет $|\pm 1/2\rangle$ с $g_{\perp} = 4.2$ и $g_{\parallel} = 2.4$. При комнатной температуре данный сигнал в спектре ЭПР не обнаружен. Правилами отбора разрешен переход $|\pm 3/2\rangle - |\pm 1/2\rangle$, который в эксперименте не наблюдался, что можно объяснить большой величиной параметра D ($D > h\nu$).

Таким образом, сигналы ЭПР в $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ с $g_{\text{eff}} \sim 4, 6$ и 8 мы связываем с динамически перестраивающимися со временем медно-кислородными кластерами. Основные состояния таких кластеров соответствуют $S = 3/2, 5/2, 7/2$. Из-за анизотропного обменного взаимодействия кислородной дырки с ионами меди в спин-гамильтониане кластеров имеется слагаемое типа DS_z^2 , которое расщепляет состояние кластера на крамерсовы дублеты. Предполагая, что $D > g\beta H$, мы приходим к заключению, что g_{\parallel} всех кластеров приблизительно 2, в то время как эффективные значения g_{\perp} разные: $g_{\perp} \sim 4$ для $S = 3/2$, $g_{\perp} \sim 6$ для $S = 5/2$ и $g_{\perp} \sim 8$ для $S = 7/2$. Наблюдаемые значения эффективных перпендикулярных g -факторов хорошо коррелируют с этими значениями.

Авторы благодарны М.А. Теплову за обсуждение проблемы магнитных кластеров в ВТСП и А.Е. Усачеву за критический просмотр рукописи и замечания.

Список литературы

- [1] P.G. Baranov, A.G. Badalyan. *Solid State Commun.* **85**, 11, 987 (1993).
- [2] О.Н. Бахареv, М.В. Еремин, М.А. Теплов. Письма в ЖЭТФ **61**, 5-6, 499 (1995).
- [3] V. Hizhnyakov, E. Sigmund. *Physica C* **165**, 655 (1988).
- [4] V.L. Pokrovsky, G.V. Uimin. *Physica C* **160**, 323 (1989).
- [5] D.N. Aristov, S.V. Maleyev. *Phys.* **B 93**, 181 (1994).
- [6] O.N. Bakharev, A.V. Dooglav, A.V. Egorov, O.B. Marvin, V.V. Naletov, M.A. Teplov, A.G. Volodin, D. Wagener. *Phase Separation in Cuprate Supercon* / Ed. E.Sigmund and K.A. Muller. Springer-Verlag. Berlin-Heidelberg (1994). P. 257.
- [7] O.N. Bakharev, A.V. Dooglav, A.V. Egorov, M.V. Eremin, E.V. Krjukov, O.B. Marvin, I.R. Mukhamedshin, V.V. Naletov, M.A. Teplov, A.G. Volodin, H.B. Brom, J. Witteveen, H. Alloul, L.K. Aminov, R.M. Eremina. *Phys. Rev. B*. In print (1996).
- [8] M.V. Eremin, E. Sigmund. *Solid State Commun.* **91**, 5, 367 (1994).
- [9] В.Е. Катаев, Е.Ф. Куковицкий, Ю.И. Таланов, Г.Б. Тейтельбаум. Письма в ЖЭТФ **48**, 96 (1988).
- [10] Н.М. Сулейманов, В.Е. Катаев, Е.Ф. Куковицкий, Х. Друлис, Г. Ходзыньский. СФХТ **3**, 4, 608 (1990).
- [11] А.Г. Максимов, Я.Н. Блиновсков, И.А. Леонидов, А.В. Дмитриев, П.Я. Новак, В.Л. Кожевников. СФХТ **2**, 11, 56 (1989).
- [12] Е.Н. Куркин. СФХТ **3**, 11, 2596 (1990).