

# Микрофазовое разделение и магнитные ян-теллеровские поляроны в $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4-\delta}$

© Ю.В. Яблоков, Т.А. Иванова, А.Е. Усачев

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

(Поступила в Редакцию 23 сентября 1997 г.)

Изучение ЭПР твердых растворов  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ , изоструктурных  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , показало, что, начиная с малых концентраций меди ( $x \approx 0.01$ ), возникает микрофазовое разделение структуры. Наряду с фазой  $\text{La}_2\text{AlO}_4$ , в которой присутствуют изолированные центры  $\text{CuO}_6$ , возникает фаза, обогащенная Cu. Установлено, что природа состояний и деформаций центров  $\text{CuO}_6$  определяется внутренними ян-теллеровскими причинами. При  $x \leq 0.1$  детектируются также сигналы ЭПР новых динамических центров, которые идентифицированы как ян-теллеровские центры  $\text{CuO}_6$  с дыркой, делокализованной по четырем плоскостным ионам кислорода (полный спин  $S = 1$ ). При  $0.1 \leq x < 1$  локальные дырочные центры  $\text{CuO}_6^-$  трансформируются в медной фазе структуры в магнитные ян-теллеровские поляроны, включающие пять и более фрагментов  $\text{CuO}_6$ . Обсуждаются их превращения и условия наблюдения.

В [1], исследуя ЭПР керамик  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ , изоструктурных  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , мы обнаружили магнитные центры, которые были идентифицированы как центры  $\text{CuO}_6$  с дыркой, делокализованной по четырем плоскостным ионам кислорода, т.е. как ян-теллеровские (ЯТ) центры  $\text{CuO}_6^-$ , имеющие спин  $S = 1$ . В [2] была предложена микроскопическая модель этих центров; они были сопоставлены магнитным квазичастицам, изученным в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , допированном дырками [3–6].

В данной работе результаты [1,2] развиты и проанализированы на основе дальнейших экспериментальных исследований системы  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ : обнаруженные ранее эффекты изучены на других сериях образцов; данные ЭПР дополнены результатами исследований другими методами. Установлено наличие микрофазового разделения исследуемых керамик на алюминиевую и медную микрофазы. Показана взаимосвязь электрон-фононных свойств дырочных центров в этих фазах.

## 1. Экспериментальные результаты

Исследовались различные серии твердых растворов  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4-\delta}$ , синтезированных как методом разложения нитратов [7], так и твердофазным методом из оксидов металлов. Рентгенофазовый анализ, выполненный на дифрактометре ДРОН-2, показал, что образцы принадлежат к структурному типу  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  при всех концентрациях меди ( $0 \leq x \leq 1$ ). На рис. 1 показано изменение параметров  $a$  и  $c$  элементарной ячейки с увеличением концентрации меди. Если  $a$  в пределах ошибок опыта ( $0.003 \text{ \AA}$ ) остается неизменным ( $a = 3.758 \text{ \AA}$  при  $x = 0$  и  $a = 3.759 \text{ \AA}$  при  $x = 0$ ),  $c$  монотонно увеличивается от 12.64 до 12.97  $\text{\AA}$ .

На спектрофотометре LAMDA9 (Perkin-Elmer) были записаны спектры диффузного отражения образцов с  $x = 0.01-0.10$ . Ожидаемых  $d-d$ -переходов обнаружить не удалось.

Методом иодометрического титрования для некоторых величин  $x$  было изучено состояние окисления меди

(среднее валентное состояние) в  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4-\delta}$ . Была также определена величина отклонения содержания кислорода от стехиометрии  $\delta$ . Формальные валентности и величины  $\delta$  показаны в таблице.

Величины формальной валентности ионов  $\text{Cu}^{m+}$  в  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4-\delta}$  и отклонение содержания кислорода  $\delta$  от стехиометрии

$x$	$m$	$\delta$
0.2	2.47	0.05
0.4	2.46	0.11
0.6	2.46	0.16
0.8	2.46	0.22

Спектры ЭПР  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4-\delta}$  записывались в  $X$ - ( $\nu = 9.46 \text{ GHz}$ ) и  $Q$ - ( $\nu = 37.1 \text{ GHz}$ ) диапазонах в интервале температур 4.2–300 К на радиоспектрометре ERS-230. Параметры экспериментальных спектров определялись оптимизацией модельных спектров.

Медь вводилась с соединения в состоянии  $\text{Cu}^{2+}$ . К этому состоянию окисления меди следует отнести все наблюдаемые сигналы ЭПР. Характерный спектр показан на рис. 2. Он состоит из сигналов двух типов.

Сигналы I типичны для изолированных центров  $\text{Cu}^{2+}$  в поликристаллической матрице. Они описываются спиновым гамильтонианом аксиальной симметрии с параметрами  $g_{\parallel} = 2.320 \pm 0.002$ ,  $g_{\perp} = 2.069 \pm 0.003$ ,  $A_{\parallel} = (150 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{\perp} < 10 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Для  $x = 0.01$  в  $X$ -диапазоне при  $T = 300 \text{ K}$   $\Delta H_{\perp}^I = 6 \text{ mT}$ . В параллельной ориентации постоянного магнитного поля  $\mathbf{H}$  и оси  $OZ$  центра ширина линии  $\Delta H_{\parallel}^I$  составляет 7 mT.  $\Delta H_{\parallel}^I$  и  $\Delta H_{\perp}^I$  увеличиваются в  $Q$ -диапазоне и уменьшаются при понижении температуры. Сигналы I наблюдаются во всем диапазоне концентраций  $x$  до значений  $x \cong 0.8$ . Их интенсивность достигает максимума при  $x = 0.04$  и при дальнейшем увеличении концентрации меди уменьшается (при равномерном распределении

наибольшее число этих центров должно наблюдаться при  $x = 0.08$ ). С увеличением  $x$  растет ширина линии.

Сигнал II наблюдается практически при всех концентрациях введенной меди. Он уверенно детектируется при  $x \geq 0.02$ , но присутствует и в образцах с  $x = 0.01$  и представляет собой одиночную практически симметричную линию с  $g^{\text{II}} = 2.123 \pm 0.003$ . Ее ширину  $\Delta H^{\text{II}}$ , измеренная в Q-диапазоне при  $T = 300$  К, последовательно увеличивается от 18.5 мТ при  $x = 0.01$  до 21 и 37 мТ при  $x = 0.04$  и 0.60. В X-диапазоне  $\Delta H^{\text{II}}$  меньше. Например, при  $x = 0.02$  и  $T = 300$  К  $\Delta H^{\text{II}} = 10$  мТ.  $\Delta H$  несколько уменьшается при понижении температуры. Относительное содержание центров II по сравнению с содержанием центров I ( $K_{\text{II}}$ ) увеличивается с ростом  $x$  (рис. 3, a). Суммарное количество центров I и II максимально при  $x = 0.04$  (рис. 3, b), а в некоторых сериях — при  $x = 0.02$ . Отметим, что сигнал II наблюдался также в изоструктурных твердых растворах  $\text{LaSrGa}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  с  $x = 0.02$  и 0.04, в которых в отличие от исследованной в [10] серии галлатов  $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  нарушена зарядовая стехиометрия.

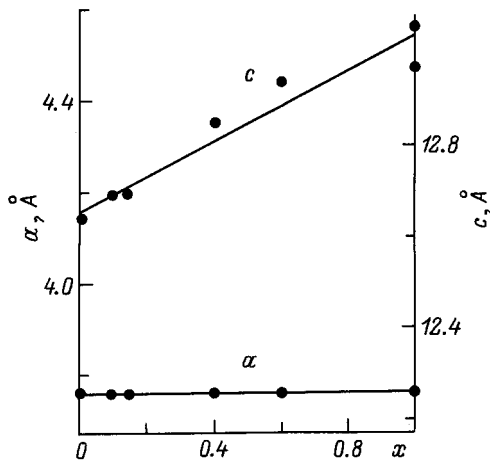


Рис. 1. Концентрационная зависимость постоянных решетки  $\alpha$  и  $c$  твердых растворов  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ .

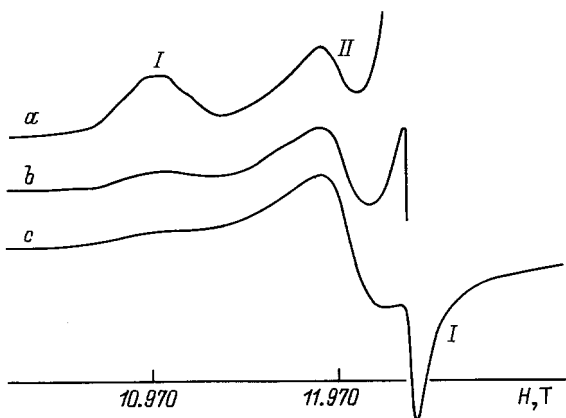


Рис. 2. Спектр ЭПР  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ .  $T = 300$  К.  $\nu = 35.6$  GHz.  $x = 0.04$  (a), 0.10 (b) и 0.40 (c).

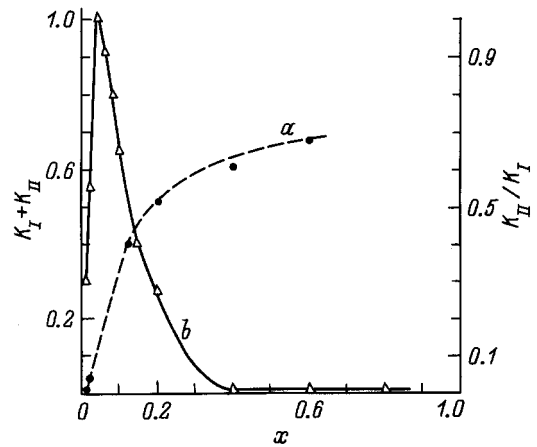


Рис. 3. Концентрационная зависимость относительного содержания центров II по сравнению с содержанием центров I (a) и суммарного количества центров I и II (b).

Неожиданной оказалась температурная зависимость интенсивности сигнала II в образцах с  $x \leq 0.10$  (IIa) и  $x > 0.10$  (IIb). Интенсивность сигналов IIb увеличивается при понижении температуры так же, как интенсивность сигнала I, подчиняясь закону Кюри. Например, для  $x = 0.4$  получили  $K_{\text{IIb}}(293 \text{ К}) = 0.61$  и  $K_{\text{IIb}}(4.2 \text{ К}) = 0.68$ . В пределах погрешностей эксперимента эти величины можно считать совпадающими. Интенсивность сигнала IIa увеличивается при понижении температуры до  $T \sim 30$  К, а затем резко уменьшается. Для значений  $x = 0.10$   $K_{\text{IIa}}(> 30 \text{ К}) = 0.41$ , тогда как  $K_{\text{IIa}}(4.2 \text{ К}) = 0.09$ . В образце с  $x = 0.02$  сигнал IIa при  $T = 4.2$  К практически не детектируется.

Была измерена также интегральная интенсивность наблюдаемого спектра ЭПР. Она определялась сравнением с сигналом эталонного образца  $\text{BaMnF}_4$ . Измерения показали неожиданный результат: для  $0.01 \leq x \leq 0.1$  ЭПР наблюдается не более чем от 10% ионов меди, введенных в матрицу. При увеличении  $x$  доля наблюдаемых ионов Cu уменьшается. Например, при  $x = 0.6$  число детектируемых центров в образце весом 50 мг оценено как  $10^{18}$  спинов. Ранее мы наблюдали подобную картину для La,Sr-алюминатов с  $\text{Ni}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  [8,9].

## 2. Обсуждение результатов

Параметры ЭПР центров I типичны для ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , находящихся в тетрагонально вытянутом октаэдрическом окружении лигандов. Из этого следует, что в обсуждаемых твердых растворах  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  ионы  $\text{Cu}^{2+}$  замещают  $\text{Al}^{3+}$  и образуют кислородные октаэдры, вытянутые вдоль оси [001], с нелокальной компенсацией заряда.

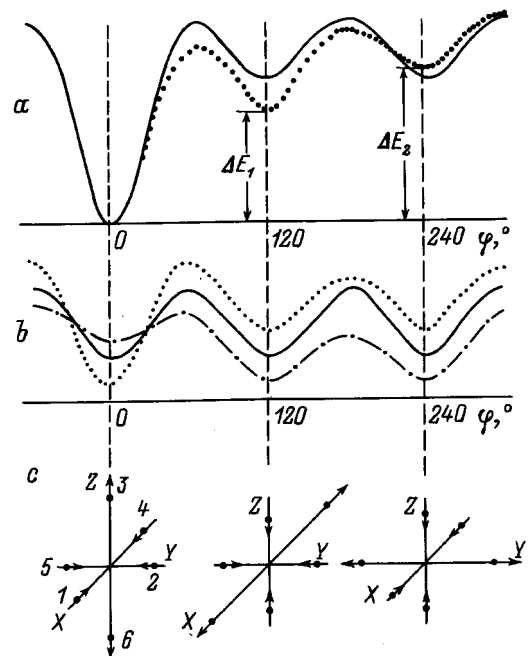
Величина тетрагональной компоненты кристаллического поля в октаэдрах  $\text{AlO}_6$  не остается постоянной: она различается для разных комбинаций ионов La и Sr вдоль направления [001] и отражает изменения решеточного

воздействия на позицию Me по мере возрастания  $c/a$  (рис. 1) при увеличении  $x$ .

Эти изменения кристаллических полей в позиции металла не приводят, однако, к изменению параметров спектров ЭПР меди. Фактически отсутствует зависимость  $g$ -факторов  $\text{Cu}^{2+}$  от концентрации меди. Не наблюдаются разновидности центров  $\text{CuO}_6$ , как это имело место для центров  $\text{NiO}_6$  в аналогичной керамике [8] и являлось следствием статистической разупорядоченности ионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ . Оказалось также, что параметры ЭПР центров I в  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  совпадают в пределах точности эксперимента с параметрами центров  $\text{CuO}_6$  в родственных твердых растворах  $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  [10], тогда как параметры  $a$  и  $c$  последних отличны от соответствующих параметров алюминатов и изменяются от  $a = 3.84 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.70 \text{ \AA}$  при  $x = 0$  до  $a = 3.798 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.154 \text{ \AA}$  при  $x = 0.8$ . Ионы  $\text{Cu(II)}$  "не чувствуют" сопутствующих изменений кристаллических полей.

Такое необычное для тетрагональных центров поведение легко объясняется в рамках эффекта Яна–Теллера ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Как известно, следствием электронно-колебательных взаимодействий в октаэдрическом комплексе  $\text{Cu(II)}$  является самопроизвольное искажение октаэдра вдоль одной из осей четвертого порядка. В адиабатическом приближении тетрагонально вытянутым конфигурациям комплексов отвечают три эквивалентных минимума потенциальной поверхности, разделенные барьером  $2\beta$ , где  $2\beta$  — параметр ангармоничности колебаний лигандов (сплошная линия на рис. 4, *b*). Величину деформаций изолированных ян-теллеровских (ЯТ) комплексов и искажения кристаллической решетки в неразбавленных ЯТ-кристаллах определяют электронно-колебательные взаимодействия.

Если позиция комплекса  $\text{CuO}_6$  имеет небольшие тетрагональные или ромбические искажения, минимумы адиабатического потенциала становятся энергетически неэквивалентными с энергетическими интервалами между минимумами  $\Delta E_1 = \delta E_2$  или  $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$  соответственно (рис. 4, *a*). Опыт и теоретические оценки показывают, что при  $\Delta r = r_z - r_{x,y} \cong 0.01\text{--}0.15 \text{ \AA}$  искажения комплексов в основном и возбужденных состояниях настолько близки к ян-теллеровским, что экспериментально не отличимы от них. Наблюдаемая температурная динамика комплексов и их спектр ЭПР зависят от величины искажения позиции и температуры. Если энергетические интервалы между минимумами  $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$  невелики, так что во всем интервале измерений  $kT > \Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$ , имеем пульсирующую конфигурацию с  $r_i = \langle r \rangle_{JT}$  и  $g_i = \langle g \rangle$ . При  $kT \sim \Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$  параметры комплекса и его спектр ЭПР зависят от температуры в соответствии с больцмановским фактором возбужденных состояний:  $r_i = r_i(T)$ ,  $g_i = g_i(T)$  [11]. При  $kT \ll \Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$  комплекс стабилизирован в нижнем состоянии. Его искажения усилены по сравнению с искажениями соответствующей позиции в кристаллической решетке (ЯТ-комплекс). Изменения тетрагональной (или ромбической) компоненты кристаллического поля



**Рис. 4.** Адиабатический потенциал ЯТ-центров  $\text{CuO}_6$  с небольшими тетрагональными и ромбическими искажениями в позиции  $\text{Cu}^{2+}$  (*a*) и динамических дырочных центров  $\text{CuO}_6^-$  (*b*). Различие возможных форм адиабатического потенциала обусловлено разбросом локальных кристаллических полей в позиции  $\text{Cu}^{2+}$ . *c* — ЯТ-деформации комплексов в минимумах адиабатического потенциала.

до определенных пределов приводят лишь к изменению интервалов между минимумами, а степень искажения комплекса и параметры наблюдаемого для основного состояния спектра не зависят от величины деформации. В линейном приближении этот предел  $E_{\text{tetr}}/2\beta < 3$  [12].

Очевидно, что для центров I реализуется такое соотношение тетрагональной составляющей кристаллического поля и вибронных констант, при котором величина деформаций комплекса  $\text{CuO}_6$  определяется взаимодействием с колебаниями  $e_g$ -типа, а величина решеточной "тетрагональной" составляющей кристаллического поля не превышает  $6\beta$  или  $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 0.2 \text{ eV}$ ). Изменение этой составляющей приводит лишь к изменению интервала  $\Delta E_{1,2}$  и практически не влияет на величину искажений комплекса и на значения  $g$ -факторов. Используя данные для расстояний Al–O в  $\text{LaSrAlO}_4$ :  $2 \times 1.997 \text{ \AA}$ ,  $4 \times 1.898 \text{ \AA}$ , т.е.  $\Delta r = 0.099 \text{ \AA}$ , и принимая константу линейной вибронной связи  $V = 10000 \text{ cm}^{-1}/\text{ \AA}$ , получаем, что в ЯТ-комплексах  $\text{CuO}_6$  в  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$   $\Delta E \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ . Это значит, что на  $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$  выше основного состояния  $|x^2 - y^2\rangle$  имеются возбужденные состояния  $|y^2 - x^2\rangle$  и  $|z^2 - x^2\rangle$ , отвечающие конфигурациям  $\text{CuO}_6$ , вытянутым вдоль направлений  $a$  и  $b$  кристалла. Под влиянием малых деформаций они могут приближаться к основному состоянию и существенно влиять на происходящие процессы. Изменение расстояния Me–O<sub>z</sub> на  $0.01 \text{ \AA}$  (здесь имеется в виду расстояние до апикального кислорода в исходной матрице, не искаженной еще

ян-теллеровскими деформациями) понижает эти уровни на  $100 \text{ cm}^{-1}$ , а замена  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Sr}^{2+}$  вызывает примерно такое же изменение кристаллического поля у ближайшего иона меди, расположенного на той же оси четвертого порядка, как и осевое сжатие комплекса на  $0.015 \text{ \AA}$ .

Таким образом, комплексы  $\text{CuO}_6$  являются ян-теллеровскими. Иначе говоря, природа их искажений определяется внутренними вибронами силами, а решеточные возмущения проявляются лишь в особенностях их динамики. Заключение о том, что имеет место сильная электрон-фононная связь в  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ , предопределяет существование такой связи и в купратах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . Это обстоятельство объясняет существенное удлинение октаэдров  $\text{CuO}_6$  вдоль направления  $[001]$  в этих соединениях: в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  эти расстояния  $\text{Cu-O}$  равны  $2 \times 2.46 \text{ \AA}$  и  $4 \times 1.905 \text{ \AA}$ , в  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  они равны  $2 \times 2.41 \text{ \AA}$  и  $4 \times 1.89 \text{ \AA}$  [13,14].

Приступая к анализу природы сигнала  $\Pi$ , будем иметь в виду два обстоятельства: условия появления сигнала (он возникает в условиях электронного дефицита в слоях  $\text{Al}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ ) и его форму (это одиночный симметричный сигнал).

Требование зарядовой нейтральности соединения  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4-\delta}$  предполагает существование наряду с ионами меди в устойчивом состоянии окисления  $\text{Cu}^{2+}$  либо ионов  $\text{Cu}^{3+}$ , либо ионов кислорода  $\text{O}^-$ , либо вакансий кислорода. Иодометрическое титрования подтвердило это ожидание, установив, что эффективное зарядовое состояние меди равно  $+2.47$ . Вакансии кислорода могут встретиться в разных местах структуры: в апикальных позициях октаэдров  $\text{AlO}_6$  и  $\text{CuO}_6$  при малых  $x$ , в слое  $\text{Al}(\text{Cu})\text{O}_2$ , а также в слоях  $\text{La}(\text{Sr})\text{O}$ . Апикальные вакансии сохранили бы осевую симметрию спектров ЭПР центров, оставили бы эти центры статическими и не нарушили бы антиферромагнитного характера взаимодействий в слое  $\text{CuO}_2$ . В случае плоскостных вакансий возникали бы центры  $\text{CuO}_5$  с достаточно сильными ромбическими искажениями, чего в эксперименте не наблюдается. Следовательно, сигнал  $\Pi$  не может быть связан с кислородными вакансиями. Он не может также принадлежать и ионам  $\text{Cu}^{3+}$  ( $3d^8$ ;  $S = 1$ ). В этом случае одиночная линия ЭПР может наблюдаться только от кубических центров. Позиции кубической симметрии для ионов меди в  $\text{LaSrAlO}_4$  отсутствуют. Остаются центры с  $\text{O}^-$ . В то же время экспериментальные данные позволяют заключить, что вакансия электрона должна быть связана и с ионом  $\text{Cu}^{2+}$ , поскольку только в этом случае можно понять наблюдаемую величину  $g = 2.123$ . В рассматриваемой матрице нет других ионов с достаточно большой величиной параметра спин-орбитальной связи. Вообще говоря, а priori нельзя исключить возможность загрязнения нестехиометрических твердых растворов  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  некой посторонней примесью, которая включает и парамагнитные центры. Эта примесь может не фиксироваться достаточно грубым дифрактометрическим методом, но проявиться в ЭПР. Однако хорошая воспроизводимость результатов

при многократных синтезах и варьировании их условий позволяет не рассматривать эту возможность.

Мы предположили в [1], что электронная вакансия иона кислорода не локализуется на одном узле, а распределена среди четырех плоскостных узлов кислорода октаэдра  $\text{CuO}_6$ . Воспользуемся схемой молекулярных орбиталей одиночного тетрагонально деформированного октаэдра  $\text{CuO}_4\text{O}_2$ . Ближайшими к орбиталам с симметрией  $e_g$ ,  $b_{2g}$ ,  $a_{1g}$  и  $b_{1g}$ , состоящим преимущественно из  $d$ -орбиталей меди, являются заполненные молекулярные орбитали, построенные только из плоскостных  $a_{2g}(\pi) = (1/2)[py_1 - px_2 - py_3 + px_4]$  и внеплоскостных  $b_{2u}(\pi) = (1/2)[pz_1 - pz_2 + pz_3 - pz_4]$   $2p$ -состояний кислорода. Орбитали  $a_{2g}(\pi)$  и  $b_{2u}(\pi)$  записаны здесь в системе координат центра  $\text{CuO}_6$ . Они ортогональны к  $a_{1g}$ - и  $b_{1g}$ -орбиталам, включающим  $|z^2\rangle$  и  $|x^2 - y^2\rangle$  состояния меди. Несвязывающие  $a_{2g}(\pi)$ - и  $b_{2u}(\pi)$ -состояния кислорода расположены в свободном комплексе ниже орбиталей с  $d$ -характером, однако взаимодействия в конденсированной матрице, прежде всего моделунговские эффекты, делают полосы этих состояний неотличимыми по энергиям, и мы полагаем, что именно состояния кислорода типа  $a_{2g}(\pi)$  и  $b_{2u}(\pi)$  займет дырка в комплексах  $\text{CuO}_6$  в  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ .

Появление в непосредственной близости от иона  $\text{Cu}^{2+}$  дырки, делокализованной по плоскостным ионам кислорода октаэдра  $\text{CuO}_6$ , приводит к уменьшению тетрагональной компоненты кристаллического поля вплоть до возможного изменения ее знака. Оно приводит также к возникновению спин-спиновых взаимодействий между неспаренными электронами  $(\text{O}_4)^-$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . При типичной величине обменного параметра  $J$  в оксидах  $|J| \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$  [15] сигнал  $\Pi$  может наблюдаться только при условии, что обменные взаимодействия являются ферромагнитными по природе. Такими они и должны быть в силу ортогональности состояний взаимодействующих спинов  $\text{Cu}^{2+}$  и дырки. Вместе с тем эти взаимодействия не нарушают орбитальную энергетическую структуру центра  $\text{CuO}_6^-$  и не подавляют присущие ему электронно-колебательные эффекты; центр остается ян-теллеровским, но в отличие от статического  $\text{CuO}_6$  с преимущественно тетрагональной деформацией медно-дырочный центр является динамическим.

Изолированные центры  $\text{CuO}_6^-$ , включающие дырку, обладают тремя приблизительно равновероятными конфигурациями с тетрагональными осями, параллельными направлениям  $a$ ,  $b$  и  $c$  структуры. Их адиабатический потенциал показан на рис. 4,  $b$ . Возмущения кристаллического поля из-за статистически разупорядоченного расположения ионов  $\text{La}$  и  $\text{Sr}$  в удаленных координатных сферах ионов  $\text{Cu}$  размывают картину минимумов на величину  $\Delta E$  порядка  $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$  и вызывают понижение одного (удлинение  $\text{CuO}_6$  вдоль оси  $z$ ) или двух (удлинение вдоль  $x$  и  $y$ ) минимумов адиабатического потенциала. Вдоль каждого направления связей  $\text{Cu-O}$  возникают две устойчивые позиции для плоскостных и апикальных ионов кислорода, смещенные относительно

центра на  $\sim 0.2\text{--}0.4 \text{ \AA}$ . При низких температурах система локализована в одной из этих позиций. Спектр ЭПР в этом случае обладает большой анизотропией из-за наличия тонкой структуры, линии которой уширены дисперсией кристаллических полей и в неупорядоченных образцах не фиксируются. При повышении температуры возрастает частота перескоков комплекса между минимумами адиабатического потенциала. Когда эта частота  $\nu > D/\beta h$  и  $\Delta g \beta H/h$ , наблюдается динамический (одиночный симметричный) сигнал типа *Pa*. Появлению этого сигнала отвечают изменение волновой функции состояния и изменение характера движения ионов кислорода комплекса. Если при низких температурах это прыжки с частотой  $< 10^7 \text{ Hz}$  между двумя устойчивыми положениями, выше некоторой температуры система делокализована между этими положениями.

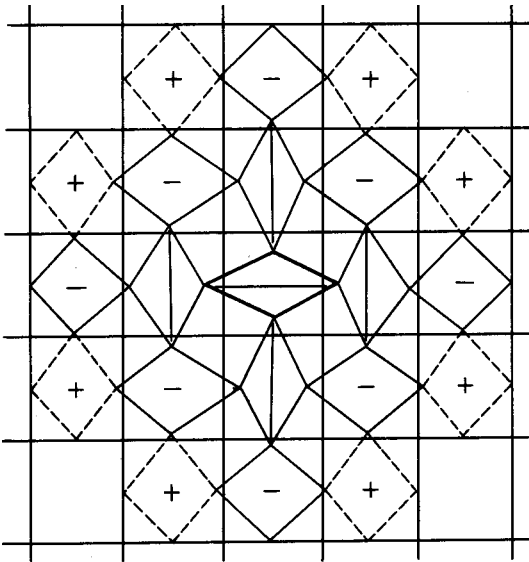
Переходя к анализу сигналов *Pb*, присущих композициям с  $x > 0.1$  и не исчезающих при гелиевых температурах, обратимся прежде к данным по измерению концентраций парамагнитных центров  $\text{Cu}^{2+}$ . Факт наблюдения в ЭПР лишь малой доли введенных в матрицу ионов меди может быть обусловлен двумя причинами: 1) либо основная часть ионов меди ( $> 90\%$ ) в позиции  $\text{Al}^{3+}$  имеет состояние окисления  $3+$ , и ЭПР не наблюдается из-за больших величин расщеплений спиновых уровней в нулевом поле и из-за сильной анизотропии спектра порошка и эффектов уширения линий тонкой структуры; 2) либо в результате неоднородного распределения ионов меди по позициям  $\text{Al}^{3+}$  уже при малых  $x$  возникают достаточно крупные агломераты центров  $\text{CuO}_6$  и  $\text{CuO}_6^-$ , парамагнитный резонанс от которых не обнаруживается (как показано далее, наблюдаются лишь слабые сигналы ЭПР в некоторых дефектных позициях). Рентгеноструктурные данные об увеличении параметра  $c$  структуры  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  с ростом  $x$  приводят к заключению, что справедливо второе предположение. Действительно, замена  $\text{Al}^{3+}$  на  $\text{Cu}^{3+}$  из-за близости их ионных радиусов ( $0.54$  и  $0.535 \text{ \AA}$  соответственно) не привела бы к увеличению параметра  $c$ . Оно может быть объяснено только все возрастающей долей фрагментов структуры, содержащих тетрагонально вытянутые за счет эффекта ЯТ октаэдры  $\text{Cu}^{2+}\text{O}_6$ .

Явление ранней кластеризации парамагнитных центров не является специфическим для оксидов  $\text{Cu}$ . Мы наблюдали его также в твердых растворах  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$  с  $\text{Me}=\text{Ni}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , причем в случае ионов  $\text{Cr}^{3+}$  оно было доказано непосредственным наблюдением соответствующего обменного сигнала ЭПР [9]. Наличие одного типа структуры при рентгенодифракционном методе контроля свидетельствует о микроскопическом характере возникающей неоднородности. Можно говорить о существовании в исследуемых соединениях фаз (при больших  $x$  микрофаз) алюминия и микрофаз (при больших  $x$  фаз) меди. Именно в алюминиевой фазе ионы  $\text{Cu}^{2+}$  образуют центры  $\text{CuO}_6$ , наблюдаемые как центры *I*, и центры  $\text{CuO}_6^-$  (центры *Pa*). Учитывая неизменность структурного типа при всех  $x$  в  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ , подтверждаемую

рентгеновской дифракцией, логично приписать медной микрофазе состав  $\text{LaSrCuO}_4$ . О наличии микрофазы с высокой концентрацией меди свидетельствует и отсутствие наблюдаемых  $d-d$ -переходов в оптическом спектре  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  даже при малых  $x$ , изменяющихся от  $0.01$  до  $0.1$ . Действительно, согласно [10], в оптических спектрах изоструктурных твердых растворов  $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  при  $x \approx 0.01$  наблюдается полоса переноса заряда с энергией  $\sim 27000 \text{ cm}^{-1}$ . С увеличением  $x$  эта полоса смещается в область меньших энергий, при  $x \approx 0.4$  достигает области  $d-d$ -переходов, а при  $x = 1$  простирается до энергий  $3000\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ . Именно широкая и интенсивная полоса переноса заряда медной микрофазы подавляет малые по интенсивности  $d-d$ -переходы центров  $\text{CuO}_6$  в алюминиевой микрофазе  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ .

По мере возрастания концентрации меди в  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4-\delta}$  происходит уменьшение доли алюминиевой фазы твердых растворов и увеличение медной микрофазы. В соответствии с этим уменьшается содержание одиночных центров  $\text{CuO}_6$  и изолированных дырочных центров  $\text{CuO}_6^-$  (*Pa*). Как отмечалось выше, это уменьшение опережает ожидаемое для среднестатистического распределения примесных ионов  $\text{Cu}$ . Вместе с тем одиночные центры *I* с разрешенной СТС наблюдаются вплоть до  $x \geq 0.4$ , что совершенно не типично для ЭПР твердых растворов и прямо указывает на сохранение *Al*-микрофазы до больших значений  $x$ . Как видно из рис. 3, *a*, с ростом  $x$  увеличивается относительное содержание центров *II* по сравнению с содержанием центров *I*, причем если до  $x \approx 0.10$  это преимущественно одиночные дырочные центры типа *Pa*, то в дальнейшем это содержащие дырочный центр обменные кластеры типа *Pb* с другими температурными свойствами.

В  $\text{LaSrCuO}_4$  концентрация дырок велика, хотя и меньше чем  $47\%$  от введенной меди, как следовало ждать для величины  $\text{Cu}^{+2.47}$ , идентифицированной из данных по иодометрическому титрованию, поскольку присутствуют кислородные вакансии. Как отмечалось выше, увеличение параметра  $c/a$  (рис. 1) позволяет утверждать, что структура  $\text{LaSrCuO}_4$  состоит в основном из вытянутых вдоль оси  $c$  октаэдров. Следуя сложившимся представлениям, можно считать, что дырки в слоях  $\text{CuO}_2$ , содержащих такие октаэдры, будут образовываться в широкой полосе  $2p$ -состояний кислорода [16,17], перекрывающей область  $d$ -состояний меди [10]. Вместе с тем нестатичность распределения тяжелых ионов и кислородные вакансии приводят к неоднородному распределению дырок в слое. Области, обедненные  $\text{Sr}^{2+}$ , обеднены и дырками; возможно такое распределение ионов  $\text{Sr}^{2+}$ , когда среди октаэдров  $\text{CuO}_6$  появится фрагмент  $\text{CuO}_6^-$ , в котором делокализация дырки ограничена четырьмя плоскостными ионами кислорода. В отношении ЯТ-динамики такой центр  $\text{CuO}_6^-$ , находящийся в окружении медных октаэдров  $\text{CuO}_6$ , аналогичен дырочным центрам в алюминиевой фазе структуры. Их искажения в плоскости  $ab$



**Рис. 5.** Деформации фрагмента плоскости  $\text{CuO}_2$ , порождаемые ЯТ-искажениями центра  $\text{CuO}_6^-$  (показан жирными линиями в центре рисунка). "Моментальный снимок" магнитного ЯТ-полярона.

становятся антиферродисторсионными [18], и возникают ферромагнитные кластеры, включающие 5–13 ионов меди (рис. 5).

Различие размеров дырочных магнитных структур в алюминиевой и медной фазах не является их единственным отличием. Еще одно связано с природой  $p$ -состояний кислорода, на которых находится дырка, и со значением полного спина фрагмента  $\text{CuO}_6^-$ . К плоскостным и внеплоскостным  $p_\pi$ -состояниям кислорода добавляются в  $p$ -зоне купратов также  $p_\sigma$ -состояния. В соответствии с [16] дырки занимают в купратах плоскостные  $p_\pi$ - или  $p_\sigma$ -орбитали кислорода. Рентгеноэлектронная спектроскопия [16] не позволила отдать предпочтение какой-либо из этих орбиталей. Теоретическое рассмотрение обменной связи между электронами кислорода и меди привело к синглетному основному состоянию [19]. За этими состояниями в литературе утвердилось наименование Zhang–Rice-синглетов. Однако важно подчеркнуть, что независимо от того, будет ли спин-спиновая связь во фрагменте  $\text{CuO}_6^-$  ферромагнитной ( $S = 1$ ) или антиферромагнитной ( $S = 0$ ), этот фрагмент останется динамическим ян-теллеровским. Даже при нулевом значении спина фрагмента  $\text{CuO}_6^-$  антиферродисторсионные искажения ближайших к нему октаэдров  $\text{CuO}_6$  сохраняют ферромагнитный характер взаимодействий и отличный от нуля магнитный момент в возникающем обменном кластере.

Таким образом, в медной фазе наряду с областями вытянутых вдоль оси  $c$  октаэдров, содержащими дырки в  $2p$ -полосе кислорода, существуют и ферромагнитные кластеры конечных размеров в обедненных дырками областях. Что касается магнитного поведения, то областям вытянутых вдоль оси  $c$  октаэдров присущи те же

кратковременные антиферромагнитные корреляции спинов, которые препятствуют наблюдению ЭПР, например в  $\text{LaSrCuO}_4$  и в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Ферромагнитные кластеры должны наблюдаться в ЭПР, и сигналы, обнаруживаемые при  $x \geq 0.2$ , естественно было бы объяснить возникновением таких кластеров. Вместе с тем возникший в процессе стабилизации структуры соединения при его синтезе ферромагнитный кластер является по существу магнитным ян-теллеровским поляроном. В силу эквивалентности позиций меди существует конечная вероятность перескоков дырки на другой центр  $\text{CuO}_6$ , причем небольшие различия кристаллического поля на ионе  $\text{Cu}$  до определенного предела не препятствуют этому процессу. Мигрируя по слою, дырка блуждает вместе с решеточными деформациями, вызываемыми как статической купоновской деформацией, так и деформацией вибронного происхождения. Эффективная масса ЯТ-полярона велика, и частота блужданий не превышает временной интервал шкалы ЭПР, т.е.  $< 10^{10}$  GHz. Встречаясь с другими ЯТ-кластерами или присоединяясь к областям со структурой  $\text{LaSrCuO}_4$  с дырками в  $2p$ -полосе кислорода, магнитные ян-теллеровские поляроны трансформируются и не дают сигнала ЭПР.

Что же касается наблюдаемых как сигналы  $\text{Pb}$  ферромагнитных ЯТ-кластеров, то они либо расположены в областях структуры, откуда им менее выгодно диффундировать (например, области, где ионы  $\text{Sr}^{2+}$  окружены ионами  $\text{La}^{3+}$ ), либо связаны с какими-либо нарушениями структуры иной природы. Вообще, движению полярона препятствует любой дефект структуры, возмущающий динамику центрального фрагмента. Систематическими, например, являются возмущения на границах микрофаз и кристаллов. Создавая осевую компоненту кристаллического поля, направленную вдоль плоскостных связей  $\text{Cu}-\text{O}$ , граничный или иной дефект выделяет один из минимумов адиабатического потенциала затравочного фрагмента и локализует магнитный ЯТ-полярон.

Магнитные квазичастицы (ферроны), возникающие в результате автолокализации электрона в ферромагнитной области внутри антиферромагнетика, были предсказаны Нагаевым еще в 1967 г. [20] и исследованы в последующие годы им и другими авторами [21]. В  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , допированном дырками, магнитные квазичастицы рассматривались теоретически Хижняковым и Зигмундом и были изучены Кремером и др. [3,5]. Ферроны в антиферромагнитно-упорядоченных слоях  $\text{CuO}_2$  исследовались в связи со сверхпроводимостью Горьковым и Соколом [22], а модели магнитных кластеров в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , включающих дырку и пять или четыре иона  $\text{Cu}^{2+}$ , рассматривались в [23]. Мы полагаем, что предложенная в нашем исследовании модель ЯТ-полярона (см. также [2]) отражает реальную ситуацию в  $\text{LaSrAl}$ -купратах и коррелирует с магнитными центрами с  $g = 2.120 \pm 0.02$  и  $\Delta H = 35$  мТ [6], наблюдаемыми в  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  в условиях опытов [5]. Неоднозначности появления сигнала с  $g = 2.12$ , связанные с условиями создания дырок в купратах (насыщением кислородом или замещением

части ионов  $\text{La}^{3+}$  ионами  $\text{Sr}^{2+}$ ) и зависящие от вида образца (керамика или монокристалл) [24], могут быть обусловлены несовершенством структуры материала, неоднородным распределением ионов тяжелых металлов в решетке, различными условиями диффузии наблюдавшихся магнитных центров и их локализации (ионы  $\text{Sr}^{2+}$ , агломераты  $\text{Sr}^{2+}$ , дефекты структуры, граничные условия и т. д.).

Итак, экспериментальное исследование твердых растворов  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4-\delta}$  показало, что введение ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  и некоторых других ионов группы железа в  $\text{LaSrAlO}_4$  приводит к резко неоднородному распределению Me группы железа по позициям Al и является еще одной иллюстрацией интенсивно изучаемого в последние годы явления разделения фаз в магнитных материалах [4,25]. Специфические явления развиваются при замещении ионов  $\text{Al}^{3+}$  ионами двухвалентной меди. Возникновение медной микрофазы  $\text{LaSrCuO}_{4-\delta}$  наряду с алюминиевой фазой происходит уже при малых концентрациях меди. В алюминиевой фазе присутствуют тетрагонально искаженные за счет эффекта ЯТ центры  $\text{CuO}_6$  без локальной компенсации заряда. Искажения этих центров, как и кооперативные искажения в медной фазе, определяются внутренними вибранными причинами. Кооперативные ЯТ-эффекты определяют структурные параметры купратов  $\text{LaSrCuO}_{4-\delta}$  и  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и сильные электрон-фононные взаимодействия в них. С другой стороны, восстановление зарядовой нейтральности соединения приводит к возникновению дырочных центров — медных октаэдров с дыркой, делокализованной по четырем плоскостным ионам кислорода,  $\text{CuO}_6^-$  — как в алюминиевой, так и в медной фазах структуры.

В алюминиевой фазе эти центры  $\text{CuO}_6^-$  являются изолированными и обладают ЯТ-динамикой. Возможность существования динамических ЯТ-центров  $\text{CuO}_6^-$  в медной фазе зависит прежде всего от концентрации дырок и характера распределения тяжелых ионов La и Sr. При не слишком большом количестве дырок центр  $\text{CuO}_6^-$  в медной фазе, оставаясь динамическим ян-теллеровским, создает антиферродисторсионные искажения ближайших к нему фрагментов слоя  $\text{CuO}_2$ , отстоящих от него на одну-три координационных сферы. Возникающий ферромагнитный кластер является магнитным ЯТ-поляроном и может мигрировать по кристаллической решетке. В  $\text{LaSrCuO}_4$  концентрация дырочных центров велика. В этих условиях ЯТ-поляроны обусловлены нестатистичностью по La и Sr и исчезают, подсоединяясь к областям со структурой  $\text{LaSrCuO}_4$  с дырками в 2p-полосе кислорода. В ЭПР наблюдаются ЯТ-поляроны, стабилизированные на дефектах структуры.

Единая ЯТ-природа центров  $\text{CuO}_6$  во всех купратах со структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  делает наше исследование модельным и позволяет аппроксимировать обнаруженные в  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  явления на процессы, происходящие в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  при допировании ионами Sr (Ba) или кислорода. Особого внимания заслуживают при этом осознание и исследование условий зарождения и специфики дырочных центров в них.

Авторы выражают благодарность Н.Н. Кристофелю и В.В. Хижнякову за полезные дискуссии, а также Д. Рейнену и У. Кеспер за снятие спектров диффузного отражения и определение эффективных зарядов меди методом иодометрического титрования.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 94-02-03136 и 96-02-180075) и Фонда Дж. Сороса (грант RKD000 и RKD300).

## Список литературы

- [1] Т.А. Иванова, Е.Ф. Куковицкий, Э.Н. Набиуллина и др. Письма в ЖЭТФ **57**, 1, 60 (1993).
- [2] Ю.В. Яблоков, Т.А. Иванова, А.Е. Усачев и др. Письма в ЖЭТФ **60**, 11, 775 (1994).
- [3] V. Hizhnyakov, E. Sigmund. Physica C **156**, 655 (1988).
- [4] Proc. 2nd Workshop on "Phase Separation in Cuprate Superconductors" (Sept. 4–10, 1993, Cottbus, Germany) / Ed. E. Sigmund and K.A. Müller. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1994) (and references therein).
- [5] R.K. Kremer, E.F. Sigmund, V. Hizhnyakov et al. Z. Phys. B: Cond. Matter. **86**, 319 (1992).
- [6] G. Wübbeler, O.F. Schirmer. Phys. Stat. Sol. (b) **174**, K21 (1992).
- [7] Т.А. Иванова, Е.Ф. Куковицкий, А.Е. Усачев и др. СФХТ **5**, 5, 860 (1992).
- [8] Yu.V. Yablokov, T.A. Ivanova, S.Yu. Shipunova et al. Appl. Mag. Res. **2**, 3, 547 (1990).
- [9] Ю.В. Яблоков, Т.А. Иванова, С.Ю. Шипунова, И.А. Зверева, Н.П. Бобрышева. ФТТ **34**, 1, 336 (1992).
- [10] D. Reinen, J. Wegwerth. Physica C **183**, 261 (1991).
- [11] V.E. Petrashen, Yu.V. Yablokov, R.L. Davidovich. Phys. Stat. Sol. (b) **101**, 1, 117 (1980).
- [12] Г.Л. Бир. ФТТ **6**, 6, 1627 (1964).
- [13] B. Grande, Hk. Müller-Buschbaum, M. Schweizer. Z. Anorg. Allg. Chem. **428**, 120 (1977).
- [14] J.D. Iorgensen, D.G. Hinks, G.P. Felcher. Phys. Rev. **B35**, 10, 5365 (1987).
- [15] T. Thio, T.R. Thurston, N.W. Preyer et al. Phys. Rev. **B38**, 1, 905 (1988).
- [16] N. Nücker, J. Fink, H.A. Romberg et al. Physica C **153–155**, 119 (1988).
- [17] Ю.А. Изюмов, Н.М. Плакида, Ю.Н. Скрыбин. УФН **159**, 4, 621 (1989).
- [18] М.В. Еремин, Ю.В. Яблоков, Т.А. Иванова и др. ЖЭТФ **87**, 1, 220 (1984).
- [19] F.C. Zhang, T.M. Rice. Phys. Rev. **B37**, 7, 3759 (1988).
- [20] Э.Л. Нагаев. Письма в ЖЭТФ **6**, 1, 484 (1967).
- [21] Э.Л. Нагаев. Физика магнитных полупроводников. Наука, М. (1979).
- [22] L.P. Gorkov, A.V. Sokol. Physica C **159**, 329 (1989).
- [23] M. Eremin, E. Sigmund. Solid. State. Commun. **90**, 795 (1994).
- [24] O.F. Schirmer, G. Wübbeler, Th. Wahlbrink. Proc. 2nd Workshop on "Phase Separation in Cuprate Superconductors" (Sept. 4–10, 1993, Cottbus, Germany) / Ed. E. Sigmund and K.A. Müller. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1994). P. 133.
- [25] Э.Л. Нагаев. УФН **165**, 5, 529 (1995).