

ДИНАМИКА КИСЛОРОДА В ПЛОСКОСТИ CuO_2 В СОЕДИНЕНИЯХ $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$

*Т.А.Иванова, Е.Ф.Куковицкий, Э.Н.Набиуллина, В.Е.Петрашень,
А.Е.Усачев, Ю.В.Яблоков, В.В.Зеленцов*

*Физико-технический институт Казанского научного центра РАН,
420029, Казань, Россия*

Поступила в редакцию 23 октября 1992 г.
После переработки 4 декабря 1992 г.

Показана ян-теллеровская природа центров Cu^{2+} в $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$. Экспериментально обнаружены центры Cu , в которых лигандные кислороды в плоскости CuO_2 мигрируют между положениями, соответствующими двум минимумам адиабатического потенциала. Построена модель этих центров.

Исследованию различных аспектов фононного механизма спаривания носителей в ВТСП посвящен ряд работ ¹⁻⁵. Установлена важная роль ангармонизма колебаний атомов кислорода в усилении электрон-фононного механизма спаривания ^{2,5}, оценена энергия спаривания при учете ряда колебаний, активных в эффекте Яна-Теллера (ЭЯТ) ³. Прямым методом обнаружения ЯТ динамики является ЭПР, однако парамагнитный резонанс на отдельных центрах CuO_6 в ВТСП не наблюдается. Цель настоящей работы состояла в моделировании кристаллохимических условий ВТСП типа $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ ("А") (кристаллических полей, действующих на ион меди, зарядовых и спиновых состояний в слоях CuO_2), экспериментальном обнаружении и исследовании методом ЭПР вибронных взаимодействий в меднокислородных комплексах купратов.

Удобной для этой цели является система $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ("В"). Мы убедились, что она допускает любую степень диамагнитного разбавления не только при $\text{M}=\text{Cr}^{3+}$, Ni^{3+} , ^{6,7} но и с $\text{M}=\text{Cu}$ ($0 \leq x \leq 1$). Системы А и В изоструктурны, постоянные решетки в них близки ^{6,8}. Кристаллические поля, действующие на ион М, в основном определяются ближайшим окружением из 6 ионов кислорода и 2-ой сферой из 10 ионов La, Sr. В системе В с Ni^{3+} обнаружена сильная связь электронной и фононной подсистем ⁹, что позволяло ожидать проявления ЯТ динамики и в центрах Cu^{2+} , поскольку медь обладает большими константами спин-фононной связи, чем никель.

Спектры ЭПР керамик $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ исследованы в $X(\nu = 9,3 \text{ ГГц})$ - и $Q(\nu = 37 \text{ ГГц})$ -диапазонах в интервале температур 4,2 - 300 К. Контроль однофазности образцов и измерения концентрационных зависимостей постоянных решетки a и c проводились на дифрактометре ДРОН-2. При изменении x постоянные решетки изменяются монотонно в пределах точности эксперимента от $a = 375,8$, $c = 1264$ пм при $x = 0$ до $a = 375,9$, $c = 1297$ пм при $x = 1$.

Наблюдаются два типа сигналов ЭПР (рис.1). Сигнал I наблюдается при всех x до значений $x \leq 0,6$. Он типичен для изолированных центров Cu^{2+} и описывается спин-гамилтонианом аксиальной симметрии с параметрами: $g_{\parallel}^I = 2,320 \pm 0,002$; $g_{\perp}^I = 2,069 \pm 0,003$; $A_{\parallel}^I = (150 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ (СТС разрешается при $x \leq 0,10$); $A_{\perp}^I < 10 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Для $x = 0,01$ в X -диапазоне $\Delta H_{\perp}^I = 3,8 \text{ мТл}$, $\Delta H_{\parallel}^I = 6 \text{ мТл}$. Интенсивность сигнала I имеет немонотонную

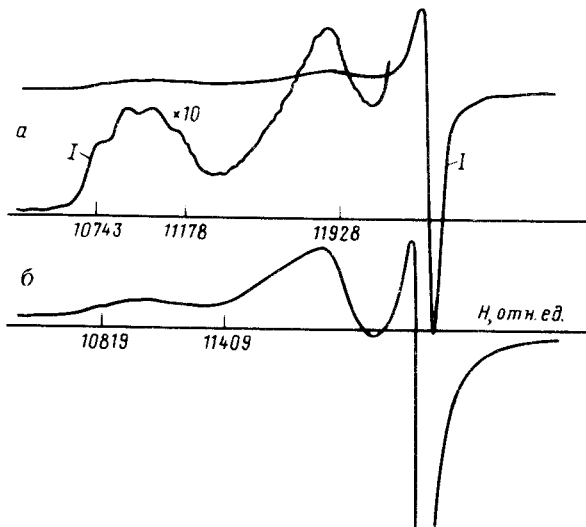


Рис.1. Спектры ЭПР $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$; $T = 293 \text{ K}$; $\nu = 35,14 \text{ ГГц}$. $a - x = 0,02$; $b - x = 0,10$

зависимость от x с максимумом при $x = 0,04$. Ее уменьшение при $x > 0,04$ связано с образованием обменно-связанных пар и более крупных кластеров меди, которые в спектрах ЭПР непосредственно не наблюдаются. Отметим, что при статистически равномерном распределении изолированных центров их наибольшее количество отвечает $x \sim 0,08$. Сигнал II детектируется, начиная с $x \geq 0,02$ и представляет собой одиночную практически симметричную линию с $g^{\text{II}} = 2,123 \pm 0,003$ и $\Delta H^{\text{II}} = 10 \text{ мТл}$ ($x = 0,02$, X-диапазон). Приведенные значения параметров получены в результате оптимизации модельных спектров. При моделировании оценивалось также относительное содержание центров I и II: K_I, K_{II} – весовые коэффициенты при сложении спектров I и II ($K_I + K_{\text{II}} = 1$). Параметры $g_i^I, A_i^I, g^{\text{II}}$ практически не зависят от x и T (небольшие изменения g^{II} от T здесь не обсуждаем). ΔH_{\parallel}^I увеличивается с ростом x , причем $\Delta H_{\parallel}^I > \Delta H_{\perp}^I$ и $\Delta H_{\parallel}^I(Q) > \Delta H_{\parallel}^I(X)$, что указывает на наличие вкладов диполь-дипольного уширения и влияние разброса локальных кристаллических полей на ионах Cu^{2+} . ΔH^{II} также возрастает с ростом x и при повышении частоты СВЧ генератора. Форма линии при этом не изменяется, свидетельствуя об обменной природе сигналов II. Относительное содержание центров II растет с увеличением x .

Характер температурной зависимости интенсивности сигнала II в образцах с $x \leq 0,1$ (IIa) и $x > 0,1$ (IIб) различен. Интенсивность сигнала IIб, как и интенсивность сигнала I, растет при понижении температуры: например, для $x = 0,4$ $K_{\text{II}}(293 \text{ K}) = 0,61$; $K_{\text{II}}(4,2 \text{ K}) = 0,68$, то есть совпадают с учетом погрешностей оценок. Интенсивность сигнала IIa ниже 30–40 K резко уменьшается: для $x = 0,10$ $K_{\text{II}}(> 30 \text{ K}) \simeq 0,41$; $K_{\text{II}}(4,2 \text{ K}) = 0,09$ (рис.2). Это указывает, что вклад в сигнал II дают центры разной природы, причем в образцах с $x < 0,1$ преобладают центры типа IIa; с ростом x их вклад в сигнал II уменьшается, и при $x > 0,1$ преобладают центры типа IIб.

Сравнение интегральной интенсивности спектров ЭПР исследуемых образцов с эталонном показали, что при $x = 0,01$ вклад в наблюдаемый спектр дают

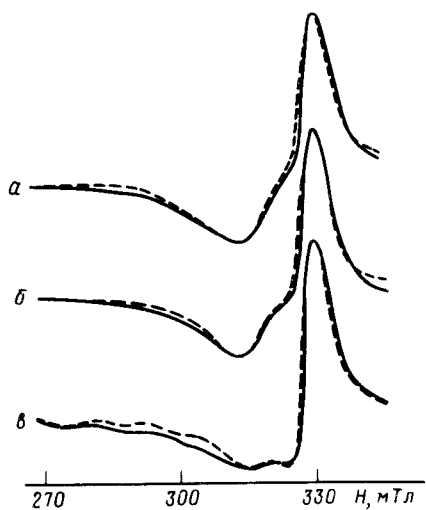


Рис.2

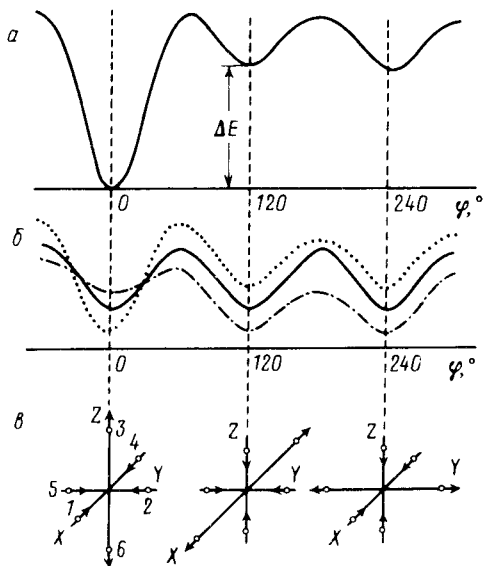


Рис.3

Рис.2 Спектры ЭПР $\text{LaSrAl}_{0,90}\text{Cu}_{0,10}\text{O}_4$; $\nu = 9,48$ Гц. — — — экспериментальный спектр; - - - — теоретический спектр; *a* — $T = 293$ К, $K_{II} = 0,41$; *b* — $T = 30$ К, $K_{II} = 0,39$; *в* — $T = 4,2$, $K_{II} = 0,09$
 Рис.3 Адиабатический потенциал комплекса CuO_6 для случаев: *a* — тетрагонально вытянутого октаэдра CuO_6 (центры I); *b* — октаэдра CuO_5O^- , деформированного за счет влияния дальних координационных сфер (центры IIa); *в* — характер искажений комплекса в соответствующих минимумах АП.

только $\sim 10\%$ от введенного количества ионов меди, и с ростом x эта доля уменьшается. В LaSrCuO_4 сигнал ЭПР не наблюдается.

Полученные данные позволяют предложить следующие модели центров. Одиночные центры типа I — это ионы Cu^{2+} , замещающие Al^{3+} и образующие вытянутые вдоль оси [001] октаэдры CuO_6 . Характерная особенность этих центров состоит в том, что изменение параметров кристаллической решетки в определенных пределах не приводит к изменению параметров спектров ЭПР:

- фактически отсутствует концентрационная зависимость g -факторов при росте x и изменении постоянных решетки a и c ;

- отсутствуют разновидности центров, которые хорошо наблюдаются в системе с Ni^{3+} и связаны с изменением тетрагональной компоненты кристаллического поля (ТКП) при различных комбинациях ионов La, Sr по оси [001] ⁶;

- параметры спектров I совпадают, в пределах ошибок эксперимента, с параметрами центров Cu^{2+} в твердых растворах $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ⁷, то есть ионы Cu^{2+} не чувствуют различия кристаллических полей в матрицах с Al и Ga.

Такая ситуация возможна в комплексах CuX_6 с сильной электрон-фононной связью при небольшом тетрагональном вытягивании, если величина ТКП не превышает более чем в три раза квадратичную константу электрон-фононного взаимодействия (или постоянную ангармонизма колебаний лигандов) ⁸. Тогда адиабатический потенциал (АП) комплекса имеет вид, изображенный на рис.3а. Искажения в каждом минимуме АП показаны на рис.3в (ρ и φ — нормальные

деформации комплекса CuO_6 в полярных координатах). В основной конфигурации ($\varphi = 0$) кислородный октаэдр вытянут вдоль оси Z , а изменение ТКП приводит лишь к изменению ΔE и практически не влияет на величину искажений комплекса и значения g -факторов. Различие расстояний медь-кислород составляет $\sim 0,85\rho$. Согласно ¹⁰ величины ρ для Cu^{2+} лежат в диапазоне 30–70 пм, а тетрагональные решеточные деформации ~ 1 пм вызывают изменение энергетического интервала ΔE между основным и двумя возбужденными уровнями на $\sim 100\text{см}^{-1}$. По нашим оценкам в $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ средний интервал $\Delta E \sim 800\text{см}^{-1}$, а различие расстояний между осевыми и плоскостными ионами кислорода 8–16 пм.

Таким образом, комплексы CuO_6 имеют ЯТ природу, то есть характер их искажений определяется внутренними вибронными силами, а решеточные возмущения проявляются, в основном, в особенностях их динамики. Заключение о сильной электрон-фононной связи в комплексах Cu^{2+} в В подразумевает сохранение их вибронной природы и в купратах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, что объясняет факт большого вытягивания октаэдра CuO_6 по оси $[001]$ в этих соединениях: в La_2CuO_4 расстояния Cu-O 2×246 пм и $4 \times 190,5$ пм⁷; в $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ они равны 2×241 пм и 4×189 пм¹¹.

Возникновение центров II связано с существованием в слое $\text{Al}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ электронных дефектов. Действительно, требование зарядовой нейтральности соединения $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ предполагает существование наряду с ионами меди в устойчивом состоянии окисления Cu^{2+} ионов Cu^{3+} , ионов кислорода O^- и, возможно, вакансий кислорода. Появление в ближайшем окружении иона Cu^{2+} "дырки" (ион O^-), делокализованной по четырем плоскостным кислородам октаэдра CuO_6 , приводит к уменьшению ТКП вплоть до изменения знака, а также к возникновению спин-спинового взаимодействия между неспаренными электронами O^- и Cu^{2+} . При $|J| \sim 10^3\text{см}^{-1}$ сигнал Πa может наблюдаться лишь при ферромагнитном характере обмена. При этом кристаллическое поле на ионе Cu^{2+} сохраняет аксиальную симметрию, а АП имеет вид, показанный на рис.3б (d -вклады функции основного электронного состояния $\sim |x^2 - y^2| >$, $\sim |y^2 - z^2| >$ или $\sim |z^2 - x^2| >$). За счет деформаций в дальних координационных сферах величина ΔE может изменяться в пределах $\sim (\pm 50\text{см}^{-1})$, размывая картину рис.3б и приводя к понижению одного или двух минимумов АП. При низких температурах комплекс стабилизирован в одном из них, что соответствует вытягиванию октаэдра вдоль одной из осей $< 100 >$. Возникают по две устойчивые позиции иона O^{2-} вдоль каждой оси связи Cu-O в плоскости $\text{Al}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$, смещенные относительно центра на $\sim (20 - 40)$ пм). Спектр ЭПР в этом случае обладает большой анизотропией и не фиксируется. При повышении температуры комплекс мигрирует между минимумами АП, и при частоте перескоков $\nu > D/\hbar$, $\Delta g\beta H/\hbar$ в спектре появляется динамический сигнал Πa . Появление такого сигнала означает изменение функции основного состояния CuO_6 и характера движения кислорода. Если при низкой температуре оно носило характер скачкообразных переходов между устойчивыми позициями с частотами $\sim 10^7$ Гц, то выше определенной температуры система оказывается делокализованной между ними.

Сигналы Πb ($0,1 < x < 0,8$), интенсивность которых возрастает вплоть до 4,2 К, имеют обменное происхождение и возникают в результате обменного сужения спектров: одиночных центров типа Πa , в которых ЯТ динамика подавлена взаимодействием через поле фононов ⁹; ферромагнитных антифер-

родисторсионных димеров типа $IIa-IIa$ или $IIa-I$ с разными направлениями осей $g-$ и D -тензоров; многоцентровых ферромагнитных кластеров, включающих Cu^{2+} , Cu^{3+} и O^- . Существенно, что во всех случаях необходимо участие вибронных центров IIa .

Центрами, от которых ЭПР в керамике $LaSrAl_{1-x}Cu_xO_4$ не наблюдается, могут быть: микровключения фазы $LaSrCuO_4$, не нарушающие рентгенофазную однородность образца; центры Cu^{3+} ; димеры $Cu^{2+} - Cu^{2+}$ или $Cu^{3+}-Cu^{3+}$; конгломераты центров с преобладающим содержанием гомовалентных ионов меди. Количество таких центров велико ($> 90\%$) уже при малых x , что свидетельствует о тенденции к ранней кластеризации медных октаэдров. Это согласуется с заключением ряда авторов о микронеоднородности такого рода материалов в пределах одного структурного типа ^{12,13}.

В заключение отметим, что характер искажений центров типа IIa в $LaSrAl_{1-x}Cu_xO_4$ и комплексов CuO_6 в La_2CuO_4 при допировании ионами Sr^{2+} имеют одну и ту же природу (возникновение дырки в слое CuO_2). Следовательно, в $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ в соответствии с предложенным механизмом могут возникать центры с сильной связью через фононные моды e_g и значительным ангармонизмом колебаний ионов кислорода между двумя устойчивыми положениями по линии связи $Cu-O-Cu$. Появление таких центров приводит также к возникновению ферромагнитных кластеров, включающих одну-две ближайшие координационные сферы ионов меди ⁸. Их образованием можно объяснить чрезвычайно низкое значение $x \simeq 0,02$, при котором пропадает антиферромагнитное упорядочение системы ¹⁴.

Авторы выражают благодарность профессору М.В.Еремину за интерес к работе и полезные дискуссии.

1. K.H.Johnson, D.P.Clougherty, and M.E.McHenry, *Modern Phys. Lett. B* **3**, 1367 (1989).
2. N.M.Plakida, *Physika Scripta* **129**, 77 (1989).
3. Г.И.Берсукер, Н.И.Горничой, В.З.Полингер, А.О.Солоненко, *СФХТ* **5**, 1003 (1991).
4. Л.П.Горьков, А.В.Сокол, *Письма в ЖЭТФ*, **16**, 333 (1987).
5. R.M.Cohen, W.E.Pickett, and H.Krakaver, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2575 (1990).
6. Т.А.Иванова, Е.Ф.Куковицкий, А.Е.Усачев, Ю.В.Яблоков, *СФХТ* **5**, 860 (1991).
7. D.Reinen and J.Wegwerth. *Physica C*, **183**, 261 (1991).
8. Ю.В.Яблоков, А.Е.Усачев, Т.А.Иванова, *Радиоспектроскопия конденсированных сред*, М.: Наука, 1990, с.147.
9. М.В.Еремин, Т.А.Иванова, Ю.В.Яблоков, Р.М.Гумеров, *Письма в ЖЭТФ* **37**, 226 (1983).
10. А.Абрагам, Б.Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, М.: Мир, 1973.
11. R.J.Cava, A.Santoro, D.W.Johnson Jr, and W.W.Rhodes, *Phys. Rev. B* **35**, 6716, (1987)
12. Yu.V.Yablokov, T.A.Ivanova, S.Yu.Shipunova, et al., *Appl. Mag. Res.* **2**, 547 (1991).
13. Н.Е.Алексеевский, И.А.Гарифуллин, Н.И.Гарифьянов, и др. *Письма в ЖЭТФ* **48**, 36 (1988).
14. R.J.Birgenau and Shirane. G.Shirane. *Properties of High Temperature Supercond.*, Singapore: World Scientific., 1989.