

## ДЫРОЧНЫЕ ЦЕНТРЫ В $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4-\delta}$ И МАГНИТНЫЕ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИЕ ПОЛЯРОНЫ В $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

Ю.В.Яблоков, Т.А.Иванова, А.Е.Усачев, Д.Райнен\*, У.Кэспер\*

Казанский физико-технический институт РАН  
420029 Казань, Россия

\*Марбургский университет  
D-35043 Марбург, Германия

Поступила в редакцию 19 октября 1994 г.

В результате изучения центров  $\text{CuO}_6$  с дыркой на плоскостных кислородах в  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  высказано предположение, что появление дырки на фрагменте  $\text{CuO}_6$  в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  приводит к кулоновским и вибронным деформациям центра  $\text{CuO}_6$  и соседних октаэдров. Блуждающий в результате миграции дырки ферромагнитный кластер является магнитным ян-теллеровским поляроном. Сделаны заключения о его электронной структуре и динамических характеристиках.

В последние годы развивается концепция [1, 2], суть которой состоит в том, что при нарушении стехиометрии слоистых купратов  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (А) введением Sr или Ba в позиции La или созданием избытка кислорода структура купрата становится микронеоднородной. Наряду с непроводящей антиферромагнитной фазой  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  возникает перколяционная фаза, которая обеспечивает проводимость, а ниже 40 К – сверхпроводимость материала. Предполагается что затравкой проводящей фазы и структурным фрагментом перколяционных сеток являются магнитные квазичастицы. Они возникают в результате нарушения антиферромагнитного упорядочения дырками в  $p$ -состояниях кислорода, появляющимися при допировании, и включают примерно 15 ферромагнитно взаимодействующих спинов. Образование проводящей фазы становится возможным в результате диффузии магнитных квазичастиц [3]. В [4] существование в условиях опыта [3] магнитных частиц было подтверждено также наблюдением ЭПР. В [5] теоретически рассмотрены две модели кластеров, включающих дырку и 5 или 4 иона  $\text{Cu}^{2+}$ . В данной работе предлагается микроскопическая модель магнитной квазичастицы основанная на новых фактах и на анализе сигналов ЭПР центров  $\text{CuO}_6$  в  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4-\delta}$  (В) [6].

Рентгено-фазовый анализ твердых растворов В показал, что при всех концентрациях меди ( $0 \leq x \leq 1$ ) сохраняется структурный тип  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . Существование серии В было известной неожиданностью, поскольку здесь ионы  $\text{Al}^{3+}$  замещаются во все больших количествах двухзарядными ионами  $\text{Cu}^{2+}$ . Из ЭПР действительно следует, что ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в образцах В присутствуют и центры  $\text{CuO}_6$  характеризуются параметрами:  $g_{\parallel} = 2,320 \pm 0,002$ ;  $g_{\perp} = 2,069 \pm 0,002$ ;  $A_{\parallel} = (150 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ;  $A_{\perp} < 10 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  (центры типа I на рис.1). Анализ этих данных, а также результатов изучения  $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  [7] и  $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  [8] позволил заключить, что величина и характер искажения октаэдров  $\text{CuO}_6$  в В, природа энергетических состояний и связь ионов меди с решеткой определяются внутренними электронно-колебательными причинами, то есть являются ян-теллеровскими (ЯТ). Вместе с данными о параметрах структур А и В [9,7] это свидетельствует, что ЯТ природу имеют и центры  $\text{CuO}_6$  в купратах А.

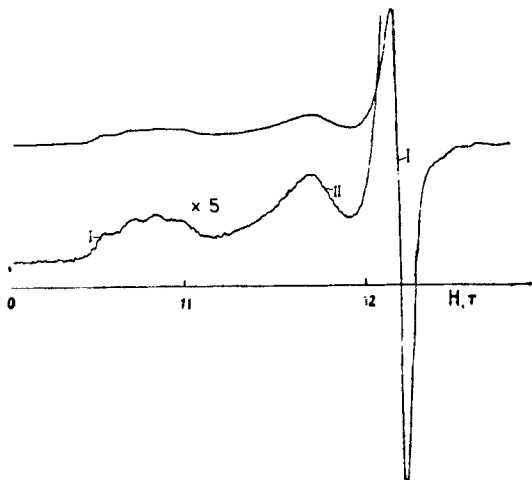


Рис.1

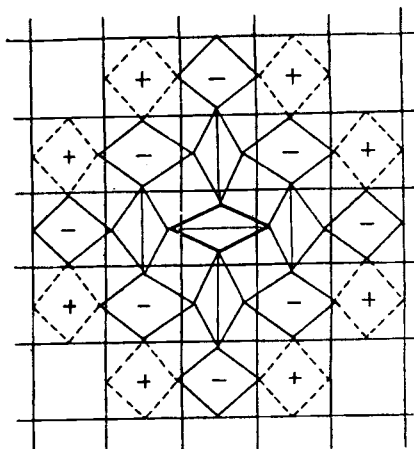


Рис.2

Рис.1. Спектр ЭПР  $\text{LaSrAl}_{0,98}\text{Cu}_{0,02}\text{O}_4$ ;  $T = 300 \text{ K}$ ,  $\nu = 35,14 \text{ Гц}$

Рис.2. Модель ян-теллеровского полярона

Ясно, что центры  $\text{Cu}^{2+}\text{O}_6$  нарушают стехиометрию  $B$  и создают условия возникновения дырок в слоях  $\text{Al}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ . Иодо-метрическое титрование показало что эффективное зарядовое состояние меди равно  $+2,47$  и практически не зависит от  $x$ , а величина  $\delta = 0,05; 0,11; 0,16$  и  $0,22$  при  $x = 0,2; 0,4; 0,6$  и  $0,8$ , соответственно. Восстановление зарядового баланса приводит к появлению новых магнитных центров, которые наблюдаются методом ЭПР в серии  $B$  при  $x > 0,02$  (сигнал II на рис.1). Сигнал ЭПР этих центров представляет собой одиночную симметричную линию с  $g^{\text{II}} = 2,123 \pm 0,003$  и  $\Delta H^{\text{II}} = 100 \text{ Э}$  (для  $x = 0,1$ ;  $X$ -диапазон),  $g^{\text{II}}$  не зависит от  $x$  и  $T$ . В образцах с  $x < 0,1$  интенсивность сигнала II резко уменьшается ниже  $30-40 \text{ K}$  и при  $4,2 \text{ K}$  ЭПР практически не наблюдается. В образцах с  $x > 0,1$  такая аномалия в температурной зависимости сигнала II отсутствует и его интенсивность растет при понижении температуры как и интенсивность сигнала I.

Центры типа II могут быть интерпретированы как центры  $\text{CuO}_6$  с дыркой делокализованной по четырем плоскостным кислородам. Для выяснения природы состояний и магнетизма центров  $\text{CuO}_6$  воспользуемся схемой молекулярных орбиталей (МО) тетрагонально деформированного октаэдра  $\text{CuO}_6$ . Ближайшими к МО с симметрией  $e_g, b_{2g}, a_{1g}$  и  $b_{1g}$  состоящими преимущественно из  $d$ -орбиталей меди, являются 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 кислородов. Орбитали  $a_{2g}(\pi)$  и  $b_{2u}(\pi)$  записаны здесь в системе координат центра  $\text{CuO}_6$ . Они ортогональны к  $a_{1g}$  и  $b_{1g}$  орбиталиям, включающим  $|z^2\rangle$  и  $|x^2 - y^2\rangle$  состояния меди. Мы полагаем, что именно состояния кислородов типа  $a_{2g}(\pi)$  и  $b_{2u}(\pi)$  займет дырка в комплексах  $\text{CuO}_6$  в серии  $B$ .

Появление в ближайшем окружении иона  $\text{Cu}^{2+}$  дырки, делокализованной по четырем плоскостным кислородам, приведет к уменьшению тетрагональной компоненты кристаллического поля на ионе меди вплоть до возможно-

го изменения ее знака. Оно приведет также к появлению спин-спинового взаимодействия между неспаренными электронами  $O^-$  и  $Cu^{2+}$ . Вследствие ортогональности соответствующих орбиталей это взаимодействие будет ферромагнитным по природе. В результате будем иметь ЯТ центр  $CuO_6$  с  $S = 1$  и тремя приблизительно равновероятными конфигурациями комплекса с тетрагональными осями, направленными вдоль осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  структуры. Изолированные центры  $CuO_6^-$  являются динамическими. Усреднение различных ЯТ конфигураций при высоких температурах, когда частота переходов между ними больше частоты ЭПР, приводит к симметричному одиночному сигналу, а замораживание одной из тетрагональных конфигураций затрудняет детектирование линий тонкой структуры, уширенных из-за дисперсии кристаллических полей. Возникают два устойчивых положения как для плоскостных, так и для апикальных кислородов с существенно ангармоничным потенциалом.

Физическая природа центров  $CuO_6$  в серии  $B$ , а также в  $LaSrCuO_4$  и в  $A$  одна и та же – это тетрагонально деформированные за счет эффекта ЯТ и кооперативного эффекта ЯТ центры. Родственной должна быть и природа дырочных центров в этих соединениях поскольку во всех случаях остается основная причина возникновения ЯТ динамики – уменьшение тетрагональной компоненты кристаллического поля – независимо от способа введения дырки в ближайшее окружение  $Cu^{2+}$ . Сопоставим наблюдаемые нами центры  $CuO_6^-$  с тем, что должно ожидаться в материалах со слоями  $CuO_2$ .

Экспериментально установлено, что дырки находятся в зоне, включающей  $2p$ -состояния кислорода [10], перекрывающей не полностью занятую зону  $3d$ -состояний меди [7]. При высокой температуре, когда  $T > 300$  К, образцы  $A$  обладают металлической проводимостью. В образцах  $B$  при  $x = 1$  проводимость имеет полупроводниковый характер с очень малой, порядка  $kT$  при комнатной температуре, энергией активации. Это подтверждают наши измерения проводимости в образцах  $B$ . С понижением температуры дырки со все большей вероятностью локализуются на кислородах вокруг иона меди. ЯТ деформации центра  $CuO_6^-$  приводят к антиферродисторсионному характеру искажений соседних октаэдров в  $ac$ -плоскости [11] и к возникновению ферромагнитного кластера, включающего от 5 до 13 ионов меди (рис.2). Симметрия структуры и сравнительно слабая кулоновская связь дырки с ионом  $Sr^{2+}$  не препятствуют перескокам дырки на другой, вообще говоря, не обязательно соседний центр  $CuO_6$ , вызывая одновременно перемещения решеточных деформаций. Мигрируя по слою, дырка может блуждать вместе с решеточными деформациями, вызываемыми как статической кулоновской деформацией, так и деформациями вибронного происхождения. Возникший ферромагнитный кластер является по существу магнитным ЯТ поляроном.

Магнитные поляроны постулировались в [1] в связи с обсуждением фазовой неоднородности купратов. Ферромагнитные поляроны (ферроны), создаваемые электронами в антиферромагнитно упорядоченных слоях  $CuO_2$ , рассматривались также в [12,13]. Мы полагаем, что предлагаемая здесь модель ЯТ полярона отражает реальную ситуацию в купратах и коррелирует с наблюдаемым [4] в  $La_2CuO_{4+\delta}$  сигналом ЭПР: сигнал с  $g = 2, 12 \mp 0, 02$ ,  $\Delta H = 350$  Э появляется после нагревания образца до 500–800 К и последующего резкого охлаждения.

ЯТ поляроны в образцах  $A$  имеют то же происхождение что и дырочные центры  $CuO_6^-$  в разбавленных образцах  $B$ , но имеют несколько существенных

отличий. Первое связано с природой  $p$ -состояний кислорода, на которых находится дырка. К плоскостным и внеплоскостным  $p_{\pi}$ -состояниям кислорода в образцах  $B$  добавятся в  $p$ -зоне соединений  $A$  также  $p_{\sigma}$ -состояния. В соответствии с данными рентгеновской спектроскопии [10] дырки могут занимать плоскостные  $p_{\pi}$ - или  $p_{\sigma}$ -орбитали кислорода. Спин-спиновая связь в  $\text{CuO}_6^-$  будет соответственно ферромагнитной ( $S = 1$ ) или антиферромагнитной ( $S = 0$ ). В обоих случаях центр  $\text{CuO}_6^-$  сохраняет ЯТ природу. Второе отличие обусловлено размерами возникающего магнитного кластера, который объединяет 2-3 сферы ближайшего окружения центра  $\text{CuO}_6^-$ . Искажения комплексов  $\text{CuO}_6^-$  имеют антиферродисторсионный характер (см., например, [11]) и приводят к возникновению ферромагнитного кластера независимо от величины спина центрального фрагмента (рис.2). Третье отличие определяется временем жизни возникающего магнитного ЯТ полярона. Ясно, что его "мгновенный снимок" должен обладать анизотропными свойствами и только динамика и быстрое блуждание полярона усредняет их. Оценка времени жизни полярона в определенной позиции структуры  $\tau$  может быть получена из ЭПР;  $\tau$  определяется скоростью усреднения анизотропии зеемановских взаимодействий ЯТ полярона или анизотропии обмена в нем, то есть  $\tau < h/\Delta g\beta H$ , или  $\tau < D$  ( $\tau < 10^{-8}$  с).

Авторы выражают признательность Н.Н.Кристоффелю, В.В.Хижнякову и И.А.Гарифуллину за стимулирующие дискуссии и М.В.Еремину за информацию литературного характера.

Выполнение работы стало возможным благодаря поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (94-02-03136).

- 
1. V.Hizhnyakov and E.Sigmund, *Physica C* **156**, 655 (1988).
  2. Proc. 2nd Workshop on "Phase Separation in Cuprate Superconductors", Sept 4-10, 1993, Cottbus, Germany, E.Sigmund and K.A.Muller (eds.). Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1994) and references therein.
  3. R.K.Kremer, E.Sigmund, V.Hizhnyakov et al., *Z.Phys. B-Condensed Matter* **86**, 319 (1992).
  4. G.Wubbele and O.F.Schirmer, *Phys. Stat. Sol. (b)* **174**, K21 (1992).
  5. M.Eremin and E.Sigmund, *Solid St. Comm.* **90**, 795 (1994).
  6. Т.А.Иванова, Е.Ф.Куковицкий, Э.Н.Набиуллина и др., *Письма в ЖЭТФ* **57**, 60 (1993).
  7. D.Reinen and J.Wegwerth, *Physica C* **183**, 261 (1991).
  8. Т.А.Иванова, Е.Ф. Куковицкий, А.Е. Усачев и др., *СФХТ* **5**, 860 (1992).
  9. J.D.Jorgensen, H.-B.Schuttler, D.G.Hinks et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1024 (1987).
  10. N.Nucker, J.Fink, H.A.Romberg et al., *Physica C* **153-155**, 119 (1988).
  11. М.В.Еремин, Ю.В.Яблоков, Т.А.Иванова и др., *ЖЭТФ* **87**, 220 (1984).
  12. Э.Л.Нараев, *ЖЭТФ* **54**, 228 (1968).
  13. L.P.Gorkov and A.V.Sokol, *Physica C* **159**, 329 (1989).