

**ЭЛЕКТРО-ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ПАРНЫХ ЦЕНТРОВ  
МЕДИ В КРИСТАЛЛАХ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА**

Д.В.Азамат<sup>1)</sup>, А.Г.Бадалян, П.Г.Баранов, П.П.Сырников, В.А.Трепаков,  
Я.Роса<sup>+2)</sup>, Л.Ястрабик<sup>+2)</sup>

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>+</sup>*Institute of Physics, Czech Academy of Sciences  
18040 Prague-8, Czech*

Поступила в редакцию 5 мая 1999 г.

В кристаллах со структурой перовскита методом ЭПР обнаружены парные центры меди, которые могут представлять интерес для получения количественной информации об обменных взаимодействиях в сверхпроводниках на основе купратных перовскитов. Такие центры исследованы в кристаллах  $\text{KTaO}_3:\text{Cu}$  и  $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3:\text{Cu}$ . Предложена модель центров, представляющая собой цепочку из двух эквивалентных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и трех вакансий кислорода, вытянутых вдоль оси (100). Обменное взаимодействие в парах имеет ферромагнитный характер.

PACS: 76.30.Fc, 77.84.Dy

Исследованию ЭПР примесных центров  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{KTaO}_3$  посвящено относительно небольшое количество работ. Двухзарядные ионы меди были исследованы методом ЭПР в [1]. При выращивании кристалла эти ионы замещают  $\text{Ta}^{5+}$  в октаэдрической позиции и образуют тетрагональные центры, что было показано в результате анализа сверхтонкого и суперсверхтонкого взаимодействий. В работе [2] была исследована угловая зависимость спектров ЭПР  $\text{Cu}^{2+}$  в  $Q$ -диапазоне, обнаружены два типа аксиальных центров  $\text{Cu}^{2+}$ . Авторы сделали предположение о том, что наличие двух центров меди связано с различным положением кислородных вакансий, которые присутствуют в кристалле для компенсации избыточного отрицательного заряда танталовых узлов ( $\text{Ta}^{5+}$ ), занимаемых ионами меди. Присутствие вакансий в ближайшем окружении ионов  $\text{Cu}^{2+}$  может стабилизировать статические искажения эффекта Яна – Теллера, который имеет место для конфигурации  $3d^9$  ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . При больших концентрациях примеси появляется значительная вероятность того, что ионы меди окажутся в соседних узлах  $\text{Ta}^{5+}$ . Взаимодействие между ионами в такой паре должно приводить к совершенно новому спектру ЭПР. Зная параметры спин-гамильтониана для одиночных  $\text{Cu}^{2+}$ , можно определить структуру парных центров. В настоящей работе обнаружены парные центры  $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$  в кристаллах  $\text{KTaO}_3:\text{Cu}$  и  $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3:\text{Cu}$ . Важной причиной интереса к исследованию таких центров является то, что кристаллы танталата калия имеют структуру перовскита, и центры меди в них могут быть модельными объектами для исследования обменных взаимодействий в купратных сверхпроводниках.

Исследуемые кристаллы были выращены в ФТИ им.А.Ф.Иоффе. Рост кристаллов  $\text{KTaO}_3:\text{Cu}$  и  $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3:\text{Cu}$  осуществлялся в платиновом тигле методом спонтанной кристаллизации [3]. Концентрация меди в шихте составляла от 0.05 до 0.5 мол%.

1) e-mail: D.Azamat@pop.ioffe.rssi.ru

2) J.Rosa, L.Jastrabik.

Спектры ЭПР регистрировались с помощью радиоспектрометра 3-сантиметрового диапазона. Угловые зависимости измерялись при вращении образца вокруг кристаллографических осей  $\langle 100 \rangle$  или  $\langle 110 \rangle$ . Для исследования температурной зависимости сигнала ЭПР в области 3.5 – 300 К использовался гелиевый проточный криостат.

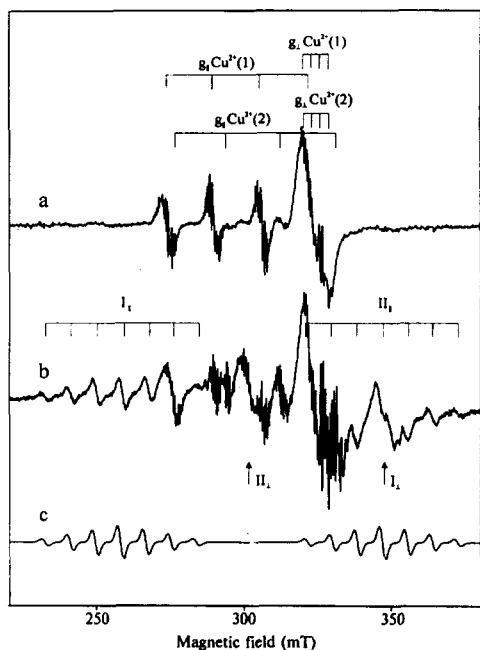


Рис.1. Спектры ЭПР одиночных  $\text{Cu}^{2+}(1)$  и  $\text{Cu}^{2+}(2)$  центров в кристалле  $\text{KTaO}_3:\text{Cu}$  (а) и парных центров  $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$  в кристалле  $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3:\text{Cu}$  (б), зарегистрированные при 300 К,  $\nu = 9.26$  ГГц,  $B \parallel \langle 100 \rangle$ ; симулированный спектр ЭПР  $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$  для  $B \parallel z$  (с)

**Одиночные центры  $\text{Cu}^{2+}$ .** Спектры ЭПР одиночных центров  $\text{Cu}^{2+}$  в кристалле  $\text{KTaO}_3:\text{Cu}$  показан на рис.1а. Спектр зарегистрирован при 300 К и  $B \parallel \langle 100 \rangle$ . На рисунке показаны линии, соответствующие двум типам аксиальных  $\text{Cu}^{2+}$ -центров с близкими параметрами спин-гамильтониана. Тетрагональные оси  $z$  центров направлены вдоль  $\langle 100 \rangle$ . Такие же спектры наблюдались и в кристалле  $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3:\text{Cu}$  (концентрация лития в шихте составляла 3 мол.%). Спектры ЭПР для каждого типа центров  $\text{Cu}^{2+}$  при ориентации  $B \parallel z$  представляют собой четыре линии сверхтонкой структуры (электронный спин  $S = 1/2$ , ядерный спин  $I = 3/2$ ). Для  $B \perp z$  линии сверхтонкой структуры (СТС) не разрешаются и наблюдается одна широкая интенсивная линия.

Спин-гамильтониан, описывающий угловую зависимость СТС спектров ЭПР, имеет вид

$$H = g_{\parallel} \mu_B B_z S_z + g_{\perp} \mu_B (B_x S_x + B_y S_y) + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y), \quad (1)$$

где  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  – компоненты  $g$ -тензора,  $A_{\parallel}$  и  $A_{\perp}$  – константы СТС. Полученные нами величины параметров спинового гамильтониана для одиночных  $\text{Cu}^{2+}(1)$  и  $\text{Cu}^{2+}(2)$  при 300 К:  $g_{\parallel}(1) = 2.24$ ,  $g_{\parallel}(2) = 2.20$ ,  $g_{\perp}(1) = g_{\perp}(2) = 2.04$  и  $A_{\parallel}(1) = 173 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $A_{\parallel}(2) = 193 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $A_{\perp}(1) = A_{\perp}(2) = 30 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  близки к величинам из [2]. В ориентации  $B \parallel z$  для каждого из центров  $\text{Cu}^{2+}(1)$  и  $\text{Cu}^{2+}(2)$  наблюдается хорошо разрешенная суперсверхтонкая структура (ССТС), обусловленная сверхтонким взаимодействием с восемью ионами калия. Константы ССТС не

зависят от присутствия лития в кристалле и для  $B \parallel \langle 100 \rangle$  приблизительно равны 0.1 мТл для  $\text{Cu}^{2+}(1)$  и 0.15 мТл для  $\text{Cu}^{2+}(2)$ . В различных образцах, отличающихся концентрацией меди, соотношение интенсивностей между центрами  $\text{Cu}^{2+}(1)$  и  $\text{Cu}^{2+}(2)$  не одинаковые. В одних образцах наблюдаются преимущественно центры только одного типа, тогда как в других – концентрация обоих центров сравнима. По-видимому, центры  $\text{Cu}^{2+}(1)$  и  $\text{Cu}^{2+}(2)$  отличаются расположением кислородных вакансий.

**Обменно-связанные пары  $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ .** На рис.1b показан спектр ЭПР кристалла  $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3:\text{Cu}$  с большой концентрацией меди. Наряду со спектрами одиночных ионов  $\text{Cu}^{2+}(1)$  и  $\text{Cu}^{2+}(2)$  видны две группы линий нового центра, обозначенные I и II. В каждой группе присутствует по 7 линий СТС. Группы линий  $I_{\parallel}$ ,  $II_{\parallel}$  и  $I_{\perp}$ ,  $II_{\perp}$  соответствуют ориентации оси  $z$  центра, параллельной и перпендикулярной направлению магнитного поля. Угловая зависимость групп линий I и II (рис.2) характерна для триплетного центра ( $S = 1$ ) аксиальной симметрии при условии  $g\mu_B B \gg D$ .

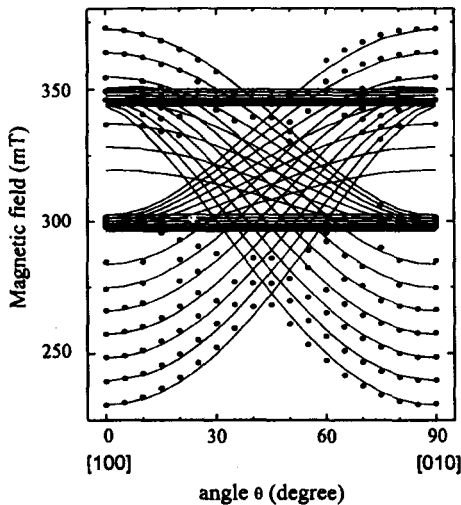


Рис.2. Угловая зависимость спектра ЭПР парных центров  $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$  при вращении образца вокруг оси  $\langle 100 \rangle$ . Точки – эксперимент, линии – расчет с использованием гамильтониана (3)

Каждая группа состоит из семи линий СТС шириной  $2.6 \pm 0.1$  мТл с соотношением интенсивностей 1:2:3:4:3:2:1, что указывает на взаимодействие неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами со спином  $I = 3/2$ . Константа СТС в спектре нового центра приблизительно равна половине от значений констант СТС для  $\text{Cu}^{2+}(1)$ - и  $\text{Cu}^{2+}(2)$ -центров. Все это свидетельствует в пользу того, что новый спектр ЭПР на рис.1b принадлежит обменно-связанной паре ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , расположенных в соседних танталовых узлах, причем ось  $z$  центра направлена по оси  $\langle 100 \rangle$  кристалла. Нами был смоделирован спектр ЭПР парного центра  $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$  для  $B \parallel z$ , который приведен на рис.1c. Видно хорошее совпадение экспериментального и рассчитанного спектров.

Гамильтониан обменно-связанной пары, включающий изотропное обменное взаимодействие двух спинов  $S_i = S_j = 1/2$  и зеемановское взаимодействие, имеет вид [5]

$$H = j\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \frac{1}{2}\mu_B \mathbf{B} \cdot (\mathbf{g}_i + \mathbf{g}_j) \cdot (\mathbf{S}_i + \mathbf{S}_j) + \frac{1}{2}\mu_B \mathbf{B} \cdot (\mathbf{g}_i - \mathbf{g}_j) \cdot (\mathbf{S}_i - \mathbf{S}_j), \quad (2)$$

где  $J$  – константа изотропного обмена,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $g_i$  и  $g_j$  – представляют  $g$ -тензоры двух ионов пары. Поскольку величина изотропного обмена  $J \gg (g_i + g_j)\mu_B B$ , два спина могут образовать состояния с общим спином, равным 0 и 1. Для аксиальной системы со спином  $S = 1$  спектр ЭПР описывается спиновым гамильтонном:

$$H = g_{\parallel}\mu_B B_z S_z + g_{\perp}\mu_B (B_x S_x + B_y S_y) + D_s [S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}, \quad (3)$$

где первые два члена представляют зеемановское взаимодействие, причем  $g_{\parallel} = 1/2[g_{1\parallel} + g_{2\parallel}]$ ,  $g_{\perp} = \frac{1}{2}[g_{1\perp} + g_{2\perp}]$ , третий член описывает взаимодействие, обусловленное симметричной частью анизотропного обмена и магнитным диполь-дипольным взаимодействием [5]. Четвертый член описывает сверхтонкую структуру парного спектра, которая связана с параметрами сверхтонкого взаимодействия для двух ионов пары:

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} = \frac{1}{2}\mathbf{S} \cdot (\mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{I}_1 + \mathbf{A}_2 \cdot \mathbf{I}_2), \quad I_1 = I_2 = \frac{3}{2}, \quad I = I_1 + I_2.$$

Рассчитанная и измеренная угловая зависимости спектра ЭПР парных центров приведены на рис.2. Расчеты угловой зависимости проводились с помощью программы, разработанной Грачевым [4].

Параметры спинового гамильтониана для  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$ -центра в кристалле  $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3:\text{Cu}$  при 300 К имеют следующие значения,  $|D_s| = 455 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $g_{\parallel} = 2.195$ ,  $g_{\perp} = 2.04$ ,  $A_{\parallel} = 90 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $A_{\perp} \approx 10 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . В кристалле  $\text{KTaO}_3:\text{Cu}$  величина  $|D_s| = 420 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , что несколько меньше, чем в  $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3:\text{Cu}$ .

Исследование температурной зависимости сигнала ЭПР показало, что при понижении температуры до 3.5 К амплитуда сигнала парных центров меди возрастает, хотя в интервале  $10 \div 3.5$  К сигнал слегка насыщается. Такое поведение указывает на то, что изотропный обмен имеет скорее всего ферромагнитный характер, то есть триплетное спиновое состояние имеет более низкую энергию, чем синглетное.

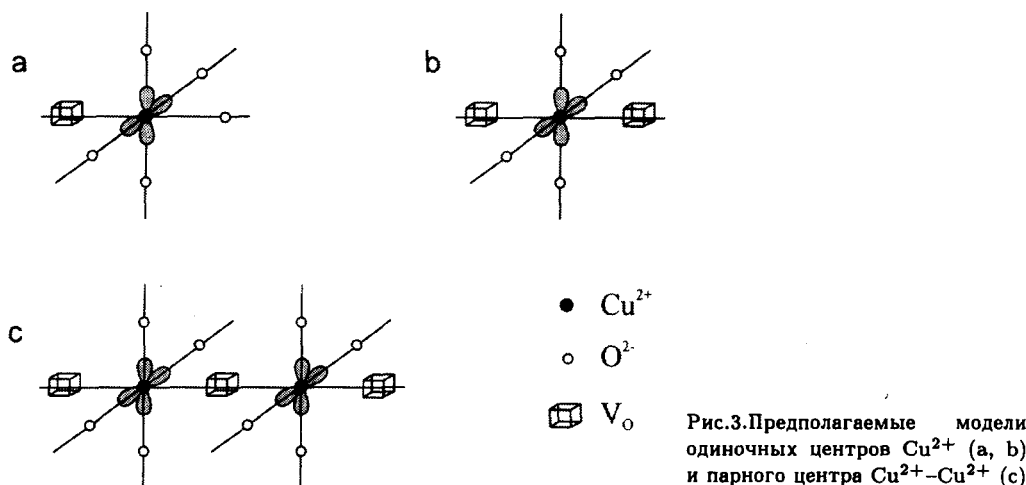


Рис.3.Предполагаемые модели одиночных центров  $\text{Cu}^{2+}$  (а, б) и парного центра  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  (с)

**Обсуждение результатов.** Спектры парных центров были обнаружены в кристаллах танталата калия в широком диапазоне концентраций меди. Их относительная

интенсивность увеличивается с возрастанием концентрации примеси. Было замечено, что наблюдаемый спектр интенсивнее в тех образцах, в которых концентрации  $\text{Cu}^{2+}(1)$ - и  $\text{Cu}^{2+}(2)$ -центров близки. Присутствие одной вакансии в ближайшем окружении  $\text{Cu}^{2+}$  (см. рис.3а) недостаточно для полной компенсации заряда. Полная компенсация заряда в этом случае может достигаться присутствием кислородной вакансии достаточно далеко от узла, занимаемого ионом  $\text{Cu}^{2+}$ , чтобы это можно было обнаружить в спектре ЭПР. В то же время, возможно образование одиночных  $\text{Cu}^{2+}$ -центров с двумя вакансиями в ближайшем окружении, расположенных по  $\langle 100 \rangle$  (рис.3б). В этом случае возникает избыточный положительный заряд. Два таких центра  $\text{Cu}^{2+}(1)$  и  $\text{Cu}^{2+}(2)$  полностью выполняют условие электронейтральности, находясь даже на значительном расстоянии друг от друга. Если два иона  $\text{Cu}^{2+}$  оказываются на месте соседних узлов тантала, то образуется парный центр, модель которого показана на рис.3с, и который состоит из двух одиночных  $\text{Cu}^{2+}(1)$ - и  $\text{Cu}^{2+}(2)$ -центров, изображенных на рис.3а и б. При этом достигается полная зарядовая компенсация. Так как  $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2$ , то ионы  $\text{Cu}^{2+}$  находятся в основном состоянии ( $x^2 - y^2$ ). Поэтому обменная связь в паре не может осуществляться через  $p_z$ -орбиталь иона кислорода, что также говорит в пользу предложенной модели.

Полученные параметры различных взаимодействий для парных центров меди могут представлять особый интерес при выяснении природы взаимодействий в купратных высокотемпературных сверхпроводниках, также имеющих структуру перовскита, и где также наблюдался магнитный резонанс, который был связан с медными кластерами [6].

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант # 97-02-18205).

- 
1. M.M.Abraham, L.A.Boatner, D.N.Olson, and U.T.Hoehli, J. Chem. Phys. **81**, 2528 (1984).
  2. И.П.Быков, В.В.Лагута, М.Д.Глинчук и др., ФТТ **27**, 1908 (1985) [Sov. Phys. Sol. St. **27**, 1149 (1985)].
  3. V.A.Trepakov, M.Savinov, V.Vikhnin et al., *Abstr. of 8<sup>th</sup> Europhys. Conf. on Defects in Insulating Materials*, Keele Staffs, 1998, p.16; *Radiation Effects and Defects in Solids*, (1999), in press.
  4. <http://www.physik.uni-osnabrueck.de/resonanz/Grachev>.
  5. J.Owen and E.A.Harris, in: *Electron Paramagnetic Resonance*, Ed. S.Geschwind, Plenum, N-Y, 1972, p.427.
  6. P.G.Baranov and A.G.Badalyan, in: *Phase Separation in Cuprate Superconductors*, Eds. E.Sigmund and K.A.Mueller, Berlin-Heidelberg, 1994, p.118.