

# ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС С $g_{eff} \approx 4.2$ В $YBa_2Cu_3O_{6.35}$ . МОДЕЛЬ ЦЕПОЧЕЧНЫХ МЕДНО-КИСЛОРОДНЫХ ФРАГМЕНТОВ

М. В. Еремин<sup>a\*</sup>, Р. М. Еремина<sup>b</sup>, М. Р. Гафуров<sup>a</sup>, В. А. Иванъшин<sup>ac</sup>,  
И. Н. Куркин<sup>a</sup>, С. П. Курзин<sup>a</sup>, Х. Келлер<sup>d,\*\*</sup>, М. Гутман<sup>e\*\*</sup>

<sup>a</sup> Казанский государственный университет  
420008, Казань, Россия

<sup>b</sup> Казанский физико-технический институт  
420029, Казань, Россия

<sup>c</sup> Experimentalphysik V, EKM, Institut für Physik, Universität Augsburg  
D-86159 Augsburg, Germany

<sup>d</sup> Physik-Institut der Universität Zürich  
CH-8057 Zürich, Switzerland

<sup>e</sup> Laboratory for Neutron Scattering, ETH Zürich & Paul Scherrer Institut  
CH-5232 Villigen, Switzerland

Поступила в редакцию 11 мая 1999 г.

Проведены систематические измерения спектров ЭПР с  $g \approx 4.2$  в соединениях  $YBa_2Cu_3O_{6+y}$  при различных индексах допирования  $y$ . Температурные зависимости интенсивности спектров показывают, что основные состояния центров синглетны, а энергии возбужденных состояний  $M_S = \pm 1$  соответствуют 8–11 К. В общем случае интенсивность спектров ЭПР меняется со временем и зависит от технологии приготовления образцов. Наиболее вероятными моделями исследованных парамагнитных центров считаются цепочечные фрагменты ионов меди переменной валентности. Описаны общие закономерности энергетической структуры таких центров.

PACS: 74.72.Bk; 76.30.-v; 74.62.Bf

## 1. ВВЕДЕНИЕ И ОБЗОР ПРЕДШЕСТВУЮЩИХ РАБОТ

Соединения состава  $YBa_2Cu_3O_{6+y}$  являются сверхпроводниками при  $y > 0.35$  и в связи с этим интенсивно исследуются различными методами, в том числе методом ЭПР. Как правило, спектр ЭПР состоит из единственной линии с  $g \approx 2.0$ – $2.4$  [1–5]. В зависимости от технологии приготовления образцов спектр ЭПР наблюдается либо при высоких температурах [1–3] (назовем его высокотемпературным спектром), либо только при  $T < 40$  К [1, 4, 5] (назовем его низкотемпературным спектром). Природа центров ЭПР с  $g \approx 2$  неоднократно обсуждалась

в литературе, однако окончательно она еще не выяснена. В большинстве работ за неимением лучшей модели этот сигнал условно связывается с одиночными ионами  $Cu^{2+}$  в цепях. Авторы [5] допускают, что низкотемпературный спектр обусловлен медно-кислородным кластерам с  $S = 2$ . Предположение о наличии медно-кислородных центров со спинами  $S = 1/2$  и  $S = 2$  в плоскостях  $YBa_2Cu_3O_{6+y}$  хорошо объясняет температурные и полевые зависимости удельной теплоемкости в  $YBa_2Cu_3O_{6+y}$  [6] при низких температурах.

В ряде публикаций сообщалось о наблюдении в спектре ЭПР соединений  $YBaCuO$  сигнала при  $g \approx 4.2$ . Естественно, допускалось и обсуждалось, что линия ЭПР при  $g \approx 4.2$  связана с наличием парамагнитных центров с  $S \neq 1/2$ , например ионов  $Cu^{3+}$  ( $S = 1$ ), пар  $Cu^{2+}$ - $Cu^{2+}$  ( $S = 1$ ) или случай-

\*E-mail: Mikhail.Eremin@ksu.ru

\*\*H. Keller, M. Gutmann.

ной примеси ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

Наблюдение в спектре ЭПР единственной линии с  $g \approx 2$  допускает различные точки зрения на структуру центра. В связи с этим исследование спектра ЭПР линии в «половинном» поле ( $g \approx 4.2$ ) представляется более информативным для установления природы парамагнитных центров. Отметим некоторые публикации, в которых сообщалось либо о наблюдении ЭПР при  $g \approx 4.2$ , либо предполагалось, что сигнал ЭПР обусловлен ионами с  $S \neq 1/2$  [7–24].

Авторы работ [7–10, 15] считают, что в исследуемых ими образцах ионы меди имеют не только валентность  $\text{Cu}^{2+}$ , но и  $\text{Cu}^{3+}$  ( $S = 1$ ). Однако спектр ЭПР с  $g \approx 4.2$  в этих работах не наблюдается.

В работе [11] исследован ЭПР соединений  $\text{Pr}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  и наблюдается несколько линий ЭПР, в том числе линия небольшой интенсивности с  $g = 4.19(1)$ . Авторы [11] считают, что спектр ЭПР обусловлен парами ионов  $\text{Cu}^{2+}$  со слабым обменным взаимодействием, а линия с  $g = 4.19$  соответствует переходу  $\Delta M = \pm 2$ . Предполагается, что пары  $\text{Cu}^{2+}$  находятся в плоскостях  $\text{Cu}(1)\text{O}$  и каким-то образом магнитно-изолированы от антиферромагнитно-связанных ионов меди в плоскостях  $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ . В качестве маловероятного предположения линию с  $g = 4.19$  авторы [11] относят к случайной примеси ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . В [11] также отмечается, что интенсивность линии с  $g = 4.19$  существенно уменьшается через один месяц после приготовления образца.

В работе [12] исследован ЭПР соединений  $\text{RBaCuFeO}_5$  ( $R = \text{Eu}, \text{Y}, \text{Yb}$ ). Наблюдается ряд линий и в том числе линия с  $g = 4.21(1)$  и с шириной  $\Delta H = 3.1(1) \cdot 10^{-3}$  Тл. Авторы [12] считают, что спектр ЭПР принадлежит двум типам центров ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (один из них дает сигнал при  $g = 4.21$ ).

В [13] исследован ЭПР соединения  $\text{LaBaSrCu}_3\text{O}_{6+x}$  в тетрагональной фазе. Авторы [13] наблюдают кроме сигнала ЭПР от ионов  $\text{Cu}^{2+}$  также широкую линию при  $g \approx 2.1$  и  $\Delta B_{pp} = 0.19(1)$  Тл. Кроме того, при  $T < 20$  К наблюдается узкая линия при  $g \approx 4.2$  и  $\Delta B_{pp} = 5 \cdot 10^{-3}$  Тл. Этот сигнал авторы [13] относят к переходу  $\Delta M = \pm 2$  обменно-связанных пар  $\text{Cu}^{2+}$ .

В тетрагональной фазе соединения  $\text{Y}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  наблюдали ЭПР при  $g = 4.22(1)$  и  $\Delta H = 0.012(1)$  Тл [14]. Природу этого сигнала, как и в работе [13], относят к обменно-связанным парам ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Конкретная модель пары не указывается, так как предложить разумную модель такой пары не удастся. Дело в том, что параметр суперобменной связи между ближайшими ионами меди должен быть примерно 1500 К (как в плоскостях  $\text{Cu}(2)\text{O}$ ), а не  $0.22 \text{ см}^{-1}$ , как требуется для объяснения спектра ЭПР в [11].

Если же предположить, что это пара вторых или третьих соседей, то непонятно, каким образом спины такой пары в позициях  $\text{Cu}(1)$  оказались изолированными от спинов в позициях  $\text{Cu}(2)$ . Согласно правилам Гудинафа—Канамори, связь спинов  $\text{Cu}(1)$ - $\text{Cu}(2)$  через апикулярный кислород должна быть порядка 100 К!

В работе [16] исследован ЭПР  $\text{YBa}_{1.9}\text{K}_{0.1}\text{Cu}_3\text{O}_x$ . При  $T < 40$  К наблюдается линия ЭПР с  $g \approx 4.5$ . Природа этого сигнала не обсуждается. В [17] в соединениях  $\text{YBaCuO}$  наблюдался слабый сигнал ЭПР с  $g \approx 4.5$  при комнатной температуре. ЭПР наблюдается только в образцах, имеющих сростки «черных» и «зеленых» частиц. Авторы работы [17] связывают эти сигналы с ионом  $\text{Cu}^{3+}$  (при  $D > h\nu$ , где  $D$  — параметр начального расщепления).

В  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  ЭПР с  $g \approx 4.18$  наблюдался в [18]. Ссылаясь на работу [19], авторы склонны считать, что линия с  $g \approx 4$  характеризует триплетные состояния с  $S = 1$ , которые образуются парами дырок при избытке последних при допировании стронцием. Это объяснение основано на наблюдении увеличения интенсивности сигнала ЭПР при увеличении количества стронция. Однако в работе [18] было отмечено также увеличение интенсивности сигнала с  $g \approx 4$  при допировании ионами железа. Так как введение железа уменьшает концентрацию дырок, то объяснение, предложенное в [19], вызывает сомнения.

В работе [20] исследовано соединение  $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ . Наблюден слабый сигнал ЭПР с  $g \approx 4$ . Интенсивность сигнала следует закону Кюри. Авторы [20] предполагают, что линия с  $g \approx 4$  относится либо к ферромагнитным парам  $\text{Cu}^{2+}$ , либо к  $\text{Cu}^{3+}$  ( $S = 1$ ).

Исследовано соединение состава  $\text{BaBiO}_3$  [21]. Изучались  $\text{BaBiO}_3$  как без дополнительных примесей, так и с добавкой Mg, Al, Co, Fe, Mn. Кроме того, изучались соединения  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  с  $x = 0.1$  и примесью 0.1% Co или 1% Al. Во всех образцах наблюдался ЭПР с  $g \approx 4$ –4.5. Очень интенсивная линия ЭПР в образцах с добавкой кобальта, несомненно, соответствует иону  $\text{Co}^{2+}$ . В других образцах интенсивность сигнала с  $g \approx 4.2$  существенно слабее, и причина его не обсуждается.

В статьях [22–24] обнаружена важная особенность ЭПР с  $g \approx 4.2$  в системах  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  и  $\text{BaPb}_y\text{Bi}_{1-y}\text{O}_3$ . Анализируя температурную зависимость интенсивности данного сигнала ЭПР, авторы [22–24] нашли, что ЭПР с  $g \approx 4.2$  наблюдается от возбужденных триплетных состояний. Предположительно, эти триплетные состояния отнесены к парам кислородных дырок, локализованных на апикулярных кислородах.

И обратим также внимание на статью [25], в которой соединение  $YBa_2Cu_3O_x$  исследовалось методом ЭПР и при  $T < T_c$  наблюдался интенсивный сигнал в слабом магнитном поле ( $< 100$  Э). Авторы работы [25] связывают этот сигнал с образованием пар  $Cu^{2+}-Cu^{4+}$ . Это ошибочный вывод, так как сигнал в «нулевом» магнитном поле не ЭПР, а нерезонансное СВЧ-поглощение, свойственное сверхпроводникам. Однако их рассуждения о флуктуациях (скорость  $< 10^{10}$  с $^{-1}$ ) валентности меди типа  $2Cu^{3+} \rightarrow Cu^{4+} + Cu^{2+}$  и  $2Cu^{+} \rightarrow Cu^{2+} + Cu^0$  представляют интерес в плане обсуждаемых ниже моделей центров переменной валентности.

Завершая обзор литературы, можно сделать такой вывод: хотя публикаций по наблюдению линии ЭПР в «половинном» поле достаточно много, однако экспериментальные результаты все еще противоречивы и, соответственно, заключения и предположения авторов о природе этого сигнала, по крайней мере в  $YBa_2Cu_3O_{6+y}$ , неоднозначны. В ряде случаев этот сигнал обусловлен наличием посторонних или специально внедренных примесей ( $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ). Однако это, по-видимому, не единственная причина появления ЭПР в половинном поле в  $YBa_2Cu_3O_{6+y}$ .

В настоящей работе сообщается об исследовании соединений  $YBaCuO$  с различным содержанием кислорода и различной технологией приготовления образцов с целью обнаружения сигнала ЭПР с  $g \approx 4$ . Выполнены измерения как на неориентированных образцах  $YBaCuO$ , так и на образцах, ориентированных внешним магнитным полем (квазиоднокристаллы). Температурная зависимость интенсивности спектра ЭПР с  $g \approx 4.2$  показала, что ЭПР наблюдается от возбужденных состояний с  $S = 1$ . Полученные экспериментальные результаты наиболее естественно объясняются цепочечными кластерами меди переменной валентности.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

В настоящей работе методом ЭПР исследованы соединения состава  $YBa_2Cu_3O_{6+y}$ , как правило, с примесью редкоземельных ионов ( $Yb$ ,  $Er$ ). Исследования выполнены на ЭПР-спектрометре марки ИРЭС-1003 ( $X$ -диапазон, частота 9.25–9.48 ГГц) в диапазоне температур 4–100 К.

Исследовались три серии образцов  $YBaCuO$  с различным содержанием кислорода, различающиеся методикой их приготовления.

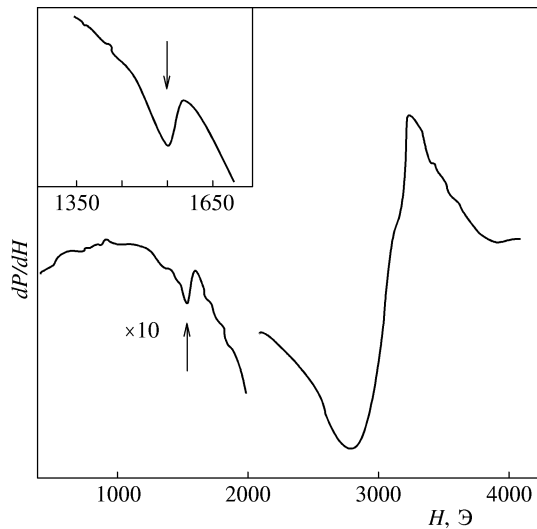
**Серия А.** Образцы этой серии готовились по обычной керамической технологии из компонент  $Y_2O_3$ ,  $R_2O_3$  (1% по отношению к  $Y_2O_3$ ,  $R = Er$  или  $Yb$ ),  $BaCO_3$  и  $CuO$ . Сначала были приготовлены сверхпроводящие образцы А1 (без примеси  $R^{3+}$ ), А2

(с примесью  $Yb^{3+}$ ), А3 (с примесью  $Er^{3+}$ ) (перетиравание смеси компонент в течение 1 часа; медленный нагрев до 850°C, выдержка 15 часов, быстрое охлаждение, снова перетирание, медленный нагрев до 900°C, выдержка 6 часов, медленное охлаждение). Вся процедура в атмосфере воздуха. Полученные образцы А1, А2, А3 имели  $T_c \approx 85$  К,  $x \approx 6.85$ . Затем из части образцов А1–А3 были приготовлены несверхпроводящие образцы А4, А5, А6 (образцы А1–А3 отжигались на воздухе при температуре 900°C в течение 2.5 часов, затем закалялись в азоте и сушились в атмосфере гелия). В полученных образцах А4–А6 сверхпроводимость отсутствовала (при  $T \approx 10$  К), а содержание кислорода, оцененное из измерений параметра решетки  $c$ , составило  $x \approx 6.35$ . ЭПР редкоземельных ионов ( $Er^{3+}$  и  $Yb^{3+}$ ) в образцах серии А нами исследован в работе [26]. Образцы серии А были приготовлены Р. Ю. Абдулсабировым и С. Л. Кораблевой.

**Серия В.** Образцы этой серии ( $Y_{0.99}Er_{0.01}Ba_2Cu_3O_x$ ), так же как и образцы серии А, приготовлены методом твердофазного синтеза из компонент  $Y_2O_3$ ,  $Er_2O_3$ ,  $BaCO_3$  и  $CuO$ . Однако в отличие от серии А использован другой температурный и атмосферный режим. Сначала получены соединения с кислородным содержанием  $x \approx 7$  (медленный нагрев сначала в атмосфере воздуха и затем азота до 940°C, выдержка в азоте и затем в кислороде около 10 часов, потом медленное трехступенчатое охлаждение в кислороде до комнатной температуры). Весь цикл продолжается около 110 часов. Образцы этой серии с кислородным индексом  $x < 7$  получены из образцов с  $x = 7$  путем отжига в атмосфере азота. Количество кислорода в образце зависит от температуры отжига ( $T_{ann}$ ). Чем выше  $T_{ann}$ , тем ниже содержание кислорода. Например, при  $T_{ann} = 930^\circ C$  получен образец с  $x \approx 6.12$ , а при  $T_{ann} = 320^\circ C$  — с  $x = 6.96$ . Время отжига было около 30 часов. Получено 10 образцов с различным содержанием кислорода. Серия В была выращена Р. Ш. Ждановым и М. В. Митягиным.

**Серия С.** Технология приготовления образцов этой серии ( $YBa_2Cu_3O_{6+y}$  с примесью 1% иона  $Er^{3+}$ ) существенно отличается от технологии приготовления образцов серии А и серии В и подробно излагается в [27, 28]. Здесь мы только отмечаем, что серия С приготовлена по золь-гель-технологии, а исходные материалы представляют собой нитраты металлов. Полученные образцы этой серии имели различное содержание кислорода от 6 до 7.

Все образцы серий А, В и С были исследованы методом ЭПР на предмет наличия линии при  $g \approx 4.2$ . В некоторых образцах эта линия наблюдалась, а в некоторых нет. Так, в образцах серии А

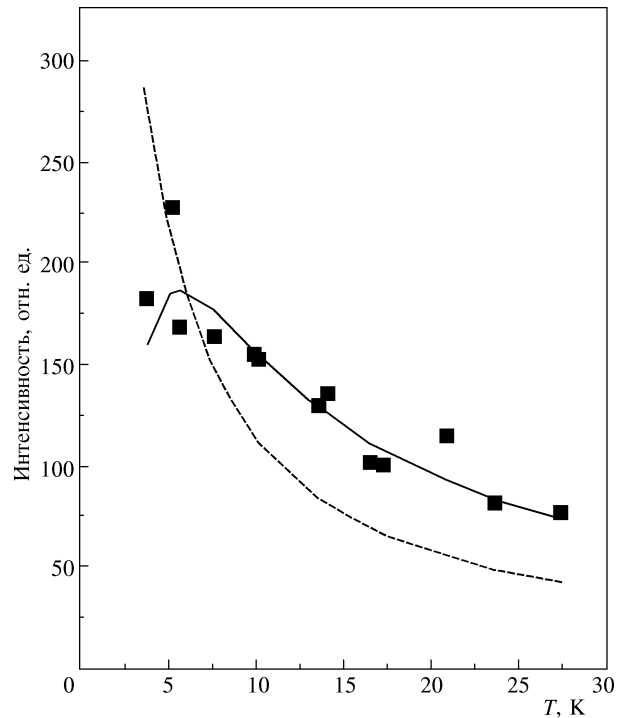


**Рис. 1.** Спектр ЭПР образца  $A5$  ( $YBa_2Cu_3O_{6.35}$ ) в диапазоне магнитного поля 400–4000 Э,  $T \approx 14$  К. На вставке — фрагмент спектра в диапазоне 1300–1700 Э,  $T \approx 4$  К. Стрелкой отмечена линия с  $g \approx 4.2$

этот сигнал наблюдался в несверхпроводнике с примесью  $Yb^{3+}$  ( $A5$ ) и в несверхпроводнике без примеси  $R^{3+}$  ( $A4$ ) и не наблюдался в сверхпроводниках  $A1$ ,  $A2$ ,  $A3$  и в несверхпроводнике с  $Er^{3+}$  ( $A6$ ). На рис. 1 приведен спектр ЭПР образца  $A5$ . Образцы серии  $A$  представляли собой порошок в парафине и не были ориентированы.

В образцах серии  $B$  и серии  $C$  сигнал с  $g \approx 4$  не наблюдался при любых значениях кислородного индекса от 6 до 7.

Линия ЭПР при  $g \approx 4.2$  была более подробно исследована на образце  $A5$ . Этот сигнал имеет малую интенсивность (см. рис. 1) и наблюдается лишь при  $T < 100$  К. Величина  $g = 4.24(2)$  и не зависит от температуры. Ширина линии слабо зависит от температуры (в образце  $A5$   $\Delta H_{pp} \approx 40$  Э при  $T \approx 5$  К и  $\Delta H_{pp} \approx 50$  Э при  $T \approx 30$  К). Существенным фактом оказалось наблюдение аномальной (не соответствующей закону Кюри) температурной зависимости интегральной интенсивности этой линии (см. рис. 2). Из этого факта следует, что линия ЭПР с  $g = 4.24$  принадлежит не основному, а возбужденным состояниям парамагнитных центров (оценки энергии возбуждения будут сделаны ниже). Для того чтобы убедиться в том, что аномальная зависимость интегральной интенсивности от температуры не обусловлена характеристиками установки или свойствами образца, были выполнены измерения интенсивности линии ЭПР с  $g \approx 2$ . При  $T < 15$  К на линии ЭПР с  $g \approx 2$  закон Кюри хорошо выполняет-



**Рис. 2.** Относительная интенсивность сигнала ЭПР с  $g \approx 4.2$  в образце  $A5$ . Сплошная линия соответствует расчету по формуле (2), параметр  $\Delta \approx 9.5 \pm 1.5$  К, штриховая — закону Кюри

ся. Кроме того, следует отметить, что образцы  $A4$  и  $A5$ , в которых наблюдается ЭПР с  $g \approx 4.2$ , не являлись сверхпроводниками. И, наконец, отметим еще следующее обстоятельство. При длительном хранении образцов при комнатной температуре происходят изменения в спектрах ЭПР. В образцах  $A4$  и  $A5$  наблюдается уменьшение интенсивности линий при  $g \approx 4.2$  и исчезновение через несколько лет, а сигнал ЭПР с  $g \approx 2$  сохраняет высокую интенсивность, меняя, однако, при этом форму линии. Особенно резкие изменения наблюдаются в образцах серий  $B$  и  $C$  с низким содержанием кислорода — катастрофическое увеличение интенсивности линии с  $g \approx 2$ . Каких-либо изменений на линиях  $R^{3+}$ -ионов не наблюдается в образцах всех серий. Исходя из этого логично заключить, что линии ЭПР с  $g \approx 2$  и  $g \approx 4$  относятся к разным парамагнитным центрам.

Суммируя экспериментальные факты, можно сделать следующие выводы.

1. В закаленных образцах  $YBa_2Cu_3O_{6+y}$ , полученных методом твердофазного синтеза и имеющих  $y \approx 0.35$ , наблюдался ЭПР с  $g \approx 4.2$ . В отожженных образцах  $YBaCuO$ , полученных методом твердофазного синтеза, и в образцах  $YBaCuO$ , полученных золь-гель-методом, ЭПР с  $g \approx 4.2$  не наблюдался

при любом содержании кислорода.

2. ЭПР с  $g \approx 4.2$  и ЭПР с  $g \approx 2$  относятся к различным типам центров.

3. ЭПР с  $g \approx 4.2$  имеет аномальную зависимость интенсивности от температуры (соответствующую, как и в [22–24], регистрации ЭПР на возбужденных уровнях энергии).

### 3. АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ ПАРАМАГНИТНОГО ЦЕНТРА С $g \approx 4.2$

На первый взгляд, следуя [22], линию ЭПР с  $g \approx 4.2$  логично было бы отнести сразу к паре локализованных дырок ( $O^-$ ) на апикальных позициях кислорода. В нашем случае, однако, непонятно, как такая пара оказывается «изолированной». Известно, что в  $YBa_2Cu_3O_{6+y}$  состояния  $O^-$  ( $S = 1/2$ ) сильнее всего связаны со спинами меди. Образуются медно-кислородные синглетные состояния, которые ниже для простоты будем обозначать через « $Cu^{3+}$  ( $S = 0$ )». Образовывать только из них триплетные состояния невозможно. В этой связи мы обратимся к анализу медно-кислородных центров с участием цепочечных спинов меди  $Cu^{2+}$  ( $S = 1/2$ ). Модели образования цепочечных фрагментов меди с постоянной валентностью обсуждались в работе [29]. Ниже для полноты последующего анализа мы дополнительно кратко рассмотрим цепочечные фрагменты из ионов переменной валентности. Так как заполнение позиций  $O(4)$  ионами кислорода приводит к изменению валентности ионов меди в цепочках, и так как в итоге эти цепочки оказываются проводящими, представляется вполне естественным допустить образование в цепочках  $YBa_2Cu_3O_{6+y}$  фрагментов типа:

- 1)  $Cu^{2+}-Cu^+-Cu^{2+}$  или  $Cu^{2+}-\langle Cu^{3+} \rangle-Cu^{2+}$ ,
- 2)  $Cu^{2+}-Cu^+-Cu^{2+}-Cu^{2+}$  или

$Cu^{2+}-\langle Cu^{3+} \rangle-Cu^{2+}-Cu^{2+}$  и др.

Избыточные заряды « $Cu^{3+}$ » (дырка) или  $Cu^+$  (электрон), очевидно, могут мигрировать между различными позициями меди, в связи с чем состояния фрагментов из двух звеньев трехкратно вырождены по способу расположения  $Cu^+$  (или « $Cu^{3+}$ »), а состояния фрагментов из трех звеньев вырождены четырехкратно. Возможность образования таких примесных центров с эффективным спином  $S = 1/2$  в цепочках  $YBa_2Cu_3O_{6+y}$  впервые упоминалась в работе [30] по ЯМР этих соединений при низких температурах.

Рассмотрим вначале вариант, когда основным состоянием « $Cu^{3+}$  ( $S = 0$ )» является синглетное состояние, как в плоскостях  $YBa_2Cu_3O_{6+y}$ . По расчетам [31–33] и др. такого рода синглетное состоя-

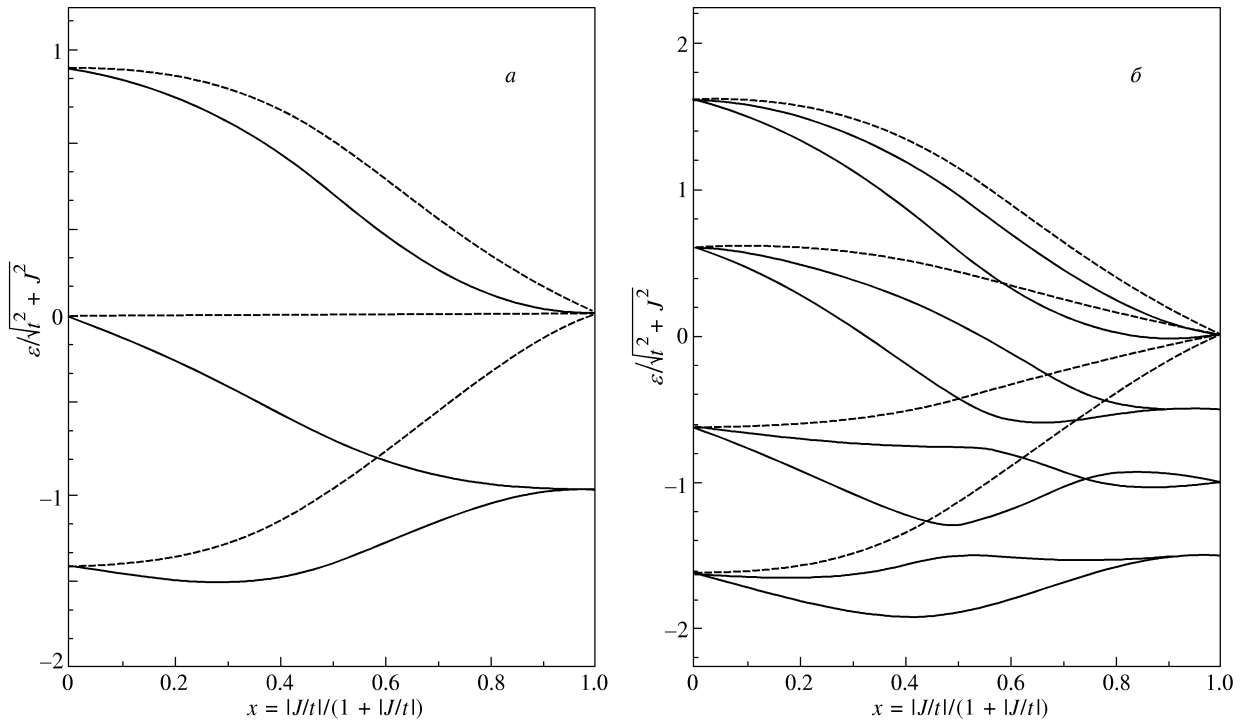
ние соответствует суперпозиции состояний синглета Занга–Райса, трехвалентной меди  $Cu^{3+}$  ( $S = 0$ ) и нейтрального кислорода. Уровни энергии дырочно-го и электронного фрагментов могут быть рассчитаны путем диагонализации гамильтониана

$$H = \sum t_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + \sum J_{ij} \left[ (S_i S_j) - \frac{n_i n_j}{4} \right], \quad (1)$$

где  $J_{ij}$  — параметр суперобменной связи спинов  $Cu^{2+}$ ,  $t_{ij}$  — интеграл переноса состояний  $Cu^+$  или « $Cu^{3+}$ » между ближайшими соседями меди,  $n_i$  — числа заполнения. В первом случае мигрирует электрон, поэтому  $J/t < 0$ , во втором случае — дырка и, следовательно,  $J/t > 0$ . Значение  $J = 1500$  К мы можем взять такое же, как для состояний меди в плоскостях  $YBa_2Cu_3O_{6.1}$  [34], а  $t \approx 330$  К, как было измерено для пар  $Cu^{3+}-Cu^{2+}$  в  $KZnF_3$  [35]. Заметим, что оба параметра нашей модели больше, чем обменный интеграл связи спинов  $Cu(1)-Cu(2)$ , и поэтому последние сейчас не обсуждаются.

Диагонализация гамильтонианов проводилась численным методом. Результаты расчета приведены на рис. 3. Как и ожидалось, энергетические схемы уровней энергии не зависят от того, мигрирует дырка или электрон. Важна лишь абсолютная величина параметра  $t$ . В случае двухзвенного фрагмента при любых соотношениях параметров  $t$  и  $J$  основным состоянием является синглет, а у трехзвенного фрагмента основное состояние — дублет с эффективным спином  $S = 1/2$ . Для удобства представления результатов по осям ординат отложен безразмерный параметр  $x = |J/t|/(1 + |J/t|)$ . Изменение параметра  $x$  от нуля до единицы представляет все возможные значения отношения  $J/t$ . По осям абсцисс отложены возможные уровни энергии центров в единицах  $\sqrt{t^2 + J^2}$ . Проведенное рассуждение легко обобщить на случай цепочечных фрагментов с произвольным числом звеньев. Основным состоянием фрагмента из четного числа звеньев с одной дыркой будет синглет, а из нечетного числа звеньев — дублет с  $S = 1/2$ . Таким образом, мы приходим к выводу, что в цепочках  $YBa_2Cu_3O_{6+y}$ , вообще говоря, возможно образование различных центров с  $S = 1/2$ . Однако, поскольку образование приведенных выше центров наиболее вероятно при малых значениях индекса допирования  $y$  в  $YBa_2Cu_3O_{6+y}$ , мы ограничим наше рассмотрение в данной работе только этими моделями.

Как видно на рис. 3а и 3б, имеется довольно много низколежащих возбужденных состояний, наличие которых необходимо для объяснения отличия температурных зависимостей интенсивностей сигналов ЭПР от закона Кюри. В линейных фрагментах из ионов постоянной валентности возбужденные со-



**Рис. 3.** Энергетические схемы уровней энергии кластеров меди переменной валентности при различных значениях параметров  $t$  и  $J$ :  $a$  — кластер типа  $\text{Cu}^{2+}-\langle\text{Cu}^{3+}\rangle-\text{Cu}^{2+}$ , сплошные линии соответствуют состояниям с  $S = 0$ , штриховые — состояниям с  $S = 1$ ;  $b$  — кластер типа  $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}-\langle\text{Cu}^{3+}\rangle-\text{Cu}^{2+}$ , сплошные линии соответствуют состояниям с  $S = 1/2$ , штриховые — состояниям с  $S = 3/2$

стояния расположены гораздо выше и отличия от закона Кюри будут ничтожны. В этом аспекте наши модели принципиально отличаются от рассмотренных в работе [29].

Итак, предположим, что кластеры переменной валентности меди с основным состоянием  $S = 0$  и возбужденным  $S = 1$  ответственны за наблюдаемые сигналы ЭПР с  $g \approx 4.2$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ , и обратимся к анализу температурных зависимостей сигналов ЭПР. Измеренные в данной работе температурные зависимости относительных интенсивностей сигналов ЭПР в поле 1590 Э приведены на рис. 2. Если линия ЭПР с  $g \approx 4.2$  связана с возбужденным состоянием парамагнитного центра  $S = 1$  (переход между состояниями  $M_S = +1$  и  $M_S = -1$ ), то ее интенсивность должна определяться формулой

$$I = \text{const} \times \frac{\exp(-g\beta H/kT) - \exp(g\beta H/kT)}{1 + \exp(-g\beta H/kT) + \exp(g\beta H/kT) + \exp(\Delta/kT)}, \quad (2)$$

где  $\Delta$  — абсолютная величина энергетического интервала между основным синглетом и возбужденным триплетом. Методом наименьших квадратов из экспериментальных данных, приведенных на рис. 2, находим, что  $\Delta \approx 9$  К для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.35}$ . На рис. 3а

видно, что эти интервалы при значениях параметра  $t$  порядка 330 К значительно больше. В связи с этим модель центра  $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$  не подходит для объяснения наших экспериментов. Что касается модели  $\text{Cu}^{2+}-\langle\text{Cu}^{3+}\rangle-\text{Cu}^{2+}$ , то она вполне может быть согласована с наблюдаемой температурной зависимостью интенсивности сигнала ЭПР с  $g \approx 4.2$ , если учесть неэквивалентность положения состояния  $\langle\text{Cu}^{3+}\rangle$  в центре кластера и на его концах. На рис. 4 приведены уровни энергии кластера при разности энергии связи полярона  $\langle\text{Cu}^{3+}\rangle$  в центре кластера и на его концах, равной  $G_{pol} = -0.25$  эВ. Видна нетривиальная важная особенность модели. Возбужденное состояние  $S = 1$  располагается вблизи основного синглетного состояния, хотя все три параметра —  $t$ ,  $J$  и  $G_{pol}$  — значительно больше этого масштаба энергий. В рассматриваемых моделях парамагнитных центров можно указать три источника анизотропного спин-спинового взаимодействия вида  $DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) + \dots$ : диполь-дипольное и псевдо-дипольное взаимодействия спинов  $\text{Cu}^{2+}$  как для пар изолированных ионов [36], так и анизотропное обменное взаимодействие спина дырки на кислороде со спинами меди. Последнее в нашем случае, по-видимому, доминирует. По оценкам работы [37], для медно-кислородных кластеров с основным син-

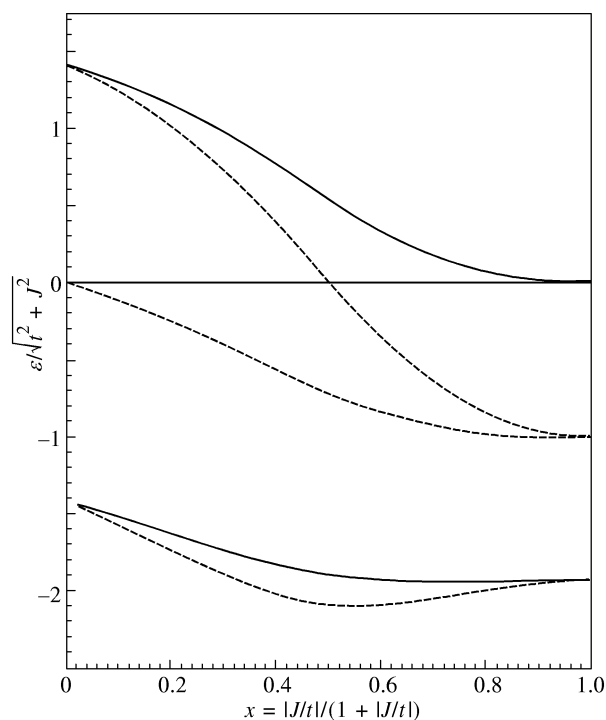


Рис. 4. Энергетические схемы уровней кластера  $\text{Cu}^{2+}$ -« $\text{Cu}^{3+}$ »- $\text{Cu}^{2+}$  с учетом  $G_{\text{pol}} = -0.25$  эВ. Сплошные линии соответствуют состояниям с  $S = 0$ , штриховые — состояниям с  $S = 1$

глетным состоянием в плоскостях  $\text{CuO}_2$  анизотропия спин-спинового взаимодействия дырок кислорода и меди может привести к  $D = 0.05$ – $0.2$  мЭВ. Это заключение справедливо и в нашем случае, поэтому становится понятным отсутствие сигнала ЭПР от рассматриваемых кластеров с  $g \approx 2$ .

Обсудим теперь вопрос, почему ЭПР в «половинном» магнитном поле наблюдался нами лишь в закаленных несверхпроводящих образцах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.35}$ , полученных методом твердофазного синтеза. В нашей модели ЭПР с  $g \approx 4.2$  соответствует переходу  $|+1\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$  и запрещен, когда эти состояния не содержат малой примеси состояния  $|0\rangle$ . Именно такова ситуация для идеально упорядоченной кристаллической решетки или для изолированного кластера  $\text{Cu}^{2+}$ -« $\text{Cu}^{3+}$ »- $\text{Cu}^{2+}$ , и ЭПР в «половинном» поле не наблюдается. Ситуация, однако, меняется, когда мы имеем дело с образцами с неоднородным распределением кислорода у границы перехода из тетрагональной фазы в ромбическую, такими как закаленные  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.35}$ . Эти «плохие» несверхпроводящие образцы имеют максимальные искажения локальных кристаллических полей, что и объясняет частичное разрешение перехода  $\Delta M = \pm 2$ .

Заметим, что полученные нами по температурной зависимости энергии возбужденных состояний парамагнитных центров с  $M_S = \pm 1$  не противоречат данным по удельной теплоемкости [6], так как описанные нами центры «вымораживаются» при сверхнизких температурах и не дают вклада в удельную теплоемкость.

Вообще говоря, линейный цепочечный фрагмент  $\text{Cu}^{3+}$  ( $S = 1$ )- $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ )- $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ )- $\text{Cu}^{3+}$  ( $S = 1$ ), как показывают наши расчеты<sup>1)</sup>, обладает аналогичной структурой нижних спиновых состояний. Для описания энергетического спектра этого фрагмента, конечно, требуется выходить за рамки  $t$ - $J$ -модели. Так же, как и у фрагмента  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ )-« $\text{Cu}^{3+}$  ( $S = 0$ )»- $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ ), его основное состояние (при  $x > 0.5$ ) является синглетным, а возбужденный триплет отстоит сравнительно невысоко. Оба типа фрагментов при своем образовании в процессе допирования образцов кислородом не приводят к появлению дырок в плоскостях  $\text{CuO}_2$  и, следовательно, не разрушают антиферромагнитных корреляций спинов  $\text{Cu}(2)$ . Обе модели центров могут объяснить наблюдаемый нами следующий экспериментальный факт: в образцах А4 и А5 интенсивность линии ЭПР с  $g \approx 4.2$  со временем уменьшается. Через несколько лет после приготовления образцов она исчезает, тогда как сигнал ЭПР с  $g \approx 2$  сохраняется, меняя, однако, при этом форму линии. Все это представляется естественным из-за диффузии и упорядочения кислорода. Цепочечные фрагменты  $\text{Cu}^{2+}$ -« $\text{Cu}^{3+}$ »- $\text{Cu}^{2+}$  представляются наиболее вероятными и интересными для физики зарядового упорядочения оксидов переходных металлов. Недавно они независимо<sup>2)</sup> были предложены для объяснения удельной теплоемкости, ЯМР/ЯКР и спиновой восприимчивости квазиодномерных цепочек меди в  $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  [39, 40].

#### 4. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Итак, наиболее естественной моделью центра ЭПР с  $g \approx 4.2$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.35}$  являются цепочечные медно-кислородные кластеры переменной валентности. Выделенные фрагменты ионов переменной валентности  $\text{Cu}^{2+}$ -« $\text{Cu}^{3+}$  ( $S = 0$ )»- $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.35}$  и  $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  [39, 40], как выясняется в последнее время, имеют свои аналоги в других оксидах переходных ме-

<sup>1)</sup> Анализ силы кристаллического поля на трехкратно координированной меди показал, что ее основное состояние должно быть скорее  $\text{Cu}^{3+}$  ( $S = 1$ ), нежели « $\text{Cu}^{3+}$  ( $S = 0$ )».

<sup>2)</sup> Наша работа была представлена в печать в мае 1999 г. и доложена на Коллоквиуме Ампер в г. Пиза в июне 1999 г. [38].

таллов. Фрагменты переменной валентности  $\text{Ni}^{2+}(S = 1/2)\text{-Ni}^{3+}(S = 1)\text{-Ni}^{2+}(S = 1/2)$ , оказываются, являются структурной единицей страйповой структуры в никелатах  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.17}$  [41, 42]. Зигзагообразные структуры из троек  $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}\text{-Mn}^{3+}$  имеются в манганитах  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3)$  (см. обзор [43]). Тенденция к образованию структурных фрагментов переменной валентности, очевидно, является общим свойством допированных мотт-халлардовских диэлектриков. В этой связи значение выводов нашей работы выходит далеко за рамки проблемы ЭПР в половинном поле.

Авторы благодарны М. А. Теплому за постоянное внимание и обсуждение проблемы магнитных центров в ВТСП на начальном этапе настоящих исследований и А. Ю. Якубовскому за критические замечания.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 97-02-18598, 98-02-17687), Государственной научно-технологической программы «Сверхпроводимость» (проект 98014) и Swiss National Science Foundation (grant № 7SUPJ048660).

## ЛИТЕРАТУРА

- J. Genossar, D. Shaltiel, V. Zevin et al., J. Phys.: Condens. Matter **1**, 9471 (1989).
- I. A. Garifullin, N. N. Garif'yanov, N. E. Alekseevskii et al., Physica C **179**, 9 (1991).
- B. I. Kochelaev, J. Sichelschmidt, B. Elschner, W. Lemor, and A. Loidl, Phys. Rev. Lett. **79**, 4274 (1997).
- J. Stankowski, W. Kempinski, and Z. Trybula, Acta Phys. Polonica A **80**, 571 (1991).
- Р. М. Еремина, М. Р. Гафуров, И. Н. Куркин, ФТТ **39**, 432 (1997).
- J. P. Emerson, D. A. Wright, B. F. Woodfield et al., Phys. Rev. Lett. **82**, 1546 (1999).
- D. H. A. Blank, J. Flokstra, G. J. Gerritsma et al., Physica B **145**, 222 (1987).
- U. Straub, D. Krug, Ch. Ziegler et al., Mat. Res. Bull. **24**, 681 (1989).
- M. D. Glinchuk and A. P. Pecheniy, Physica C **220**, 233 (1994).
- A. P. Pechoniy, M. D. Glinchuk, V. A. Mineev, and I. G. Babich, Phase Transitions **29**, 105 (1990).
- V. Likodimos, N. Guskos, G. Palios et al., Phys. Rev. B **52**, 7682 (1995).
- N. Guskos, V. Likodimos, J. Kuriata et al., Phys. Stat. Sol. (b) **181**, K69 (1994).
- N. Guskos, V. Likodimos, J. Kuriata et al., Phys. Stat. Sol. (b) **180**, 491 (1993).
- N. Guskos, V. Likodimos, G. Palios et al., Phys. Stat. Sol. (b) **184**, K31 (1994).
- N. Guskos, Th. Leventouri, Ch. Trikalinos et al., Phys. Stat. Sol. (b) **152**, K9 (1989).
- S. K. Misra and L. E. Misiak, Solid State Comm. **72**, 1207 (1989).
- Д. Л. Лыфарь, Д. П. Моисеев, А. А. Мотуз и др., ФНТ **13**, 876 (1987).
- A. Sienkiewicz, M. Z. Cieplak, G. Xiao, and C. L. Chien, J. Less-Common Metals **164-165**, 870 (1990).
- H. Thomann, R. A. Klemm et al., Phys. Rev. B **38**, 6552 (1988).
- В. Е. Катаев, Е. Ф. Куковицкий, Ю. И. Таланов, Г. Б. Тейтельбаум, Письма в ЖЭТФ **48**, 96 (1988).
- G. Wubbelier, *Elektronenspinresonanz-Untersuchungen und Cu-freie Hochtemperatursupraleitern*, Universitat Osnabruck (1990).
- A. Yakubovskii, S. Gudenko, A. Rusakov et al., Physica C **282-287**, 1929 (1997).
- A. I. Golovashkin, A. Yakubovskii, S. Gudenko, and A. P. Rusakov, Physica C **317-318**, 432 (1999).
- А. Ю. Якубовский, С. В. Гуденко, Н. В. Аншукова, А. И. Головашкин, Л. И. Иванова, А. П. Русаков, ЖЭТФ **115**, 1326 (1999).
- M. D. Sastry, A. G. I. Dalvi, Y. Babu et al., Nature **330**, 49 (1987).
- Р. Ю. Абдулсабиров, Р. Ш. Жданов, Я. С. Изыгзон и др., Сверхпроводимость: физика, химия, техника, **2** (11), 52 (1989).
- V. A. Ivanshin, M. R. Gafurov, I. N. Kurkin et al., Physica C **307**, 61 (1998).
- P. Meufels, B. Rupp, and E. Poerschke, Physica C **156**, 441 (1988).
- G. Uimin, Phys. Rev. B **50**, 9531 (1994).
- М. А. Теплов, О. Н. Бакharev, А. В. Дооглав et al., in *Materials of the 13th Workshop of Int. School Solid State Physics*, Erice, Italy (1998).
- А. С. Москвин, Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков и др., ЖЭТФ **105**, 967 (1994).



32. R. Martin, *Phys. Rev. B* **53**, 15501 (1996).
33. М.В. Еремин, С. Г. Соловьянов, С. В. Варламов, ЖЭТФ **112**, 1763 (1997).
34. Guo-meng Zhao, K. Conder, H. Keller, and K. A. Muller, *Nature* **381**, 676 (1996).
35. М. В. Еремин, С. И. Никитин, Н. И. Силкин и др., Письма в ЖЭТФ **61**, 599 (1995).
36. J. Owen and E. A. Harris, in *Electron Paramagnetic Resonance*, Plenum Press, New York, London (1972), p. 427.
37. M. Eremin and E. Sigmund, *Solid State Comm.* **90**, 765 (1994).
38. M. Eremin, R. Eremina, M. Gafurov, V. Ivanshin, I. Kurkin, S. Kurzin, H. Keller, and M. Gutmann, in *Abstr. Specialized Colloque AMPERE*, Pisa, Italy (1999), p. 123.
39. K. Kumagai, S. Tsuji, R. Nishikawa, K. Maki, and K. Ueno, in *Abstr. LT22*, Helsinki, Finland (1999), p. 238.
40. S. Ohsugi, Y. Kitaoka, K. Magishi, T. Nagata, H. Fujino, and J. Akimitsu, in *Abstr. LT22*, Helsinki, Finland (1999), p. 238.
41. I. M. Abu-Shiekh, O. O. Bernal, H. B. Brom, M. L. de Kok, A. A. Menovsky, J. T. Witteveen, and J. Zaanen, E-prints archive, cond-mat/9805124; submitted to *Phys. Rev. Lett.*
42. P. Wochner, J. M. Tranquada, D. J. Buttrey, and V. Sachan, *Phys. Rev. B* **57**, 1066 (1998).
43. D. I. Khomskii and G. A. Sawatzky, *Solid State Comm.* **102**, 87 (1997).