

ПЕРЕМЕННАЯ ВАЛЕНТНОСТЬ И ЭПР ИССЛЕДОВАНИЯ ИТТРИЕВЫХ КЕРАМИК

А.А.Косов

*Марийский государственный университет,
424001, Йошкар-Ола*

Поступила в редакцию 16 марта 1992 г.

Получены формулы для спиновой восприимчивости, ширины линии ЭПР и сдвига резонансной частоты парамагнитных ионов, находящихся в состоянии с переменной валентностью. Установлено согласие между температурными зависимостями теоретических и экспериментальных параметров ЭПР спектра несверхпроводящих фаз керамики $YBa_2Cu_3O_x$. Сделано предположение о том, что по мере увеличения кислородного индекса в $YBa_2Cu_3O_x$ от 6,1, валентность ионов меди в позиции Cu1 падает и для сверхпроводящих фаз этой керамики она принимает значения $\leq 1,6 \div 1,7$. Этим же объясняется и резкое падение интенсивности сигнала ЭПР в сверхпроводящих образцах $YBa_2Cu_3O_x$.

Изучение ЭПР в металлооксидных керамиках показало, что в La_2CuO_4 и $La_{1,8}Sr_{0,2}CuO_{4-x}$ ¹ спиновый парамагнетизм меди сильно подавлен и сигналы ЭПР соответствуют лишь нескольким процентам Cu в спиново-некомпенсированном состоянии. Опубликованные же данные по ЭПР в иттриевых керамиках весьма противоречивы^{1,2}. Отсутствие значительных изменений в ЭПР спектрах этих соединений вблизи температуры сверхпроводящего (СП) перехода позволило ряду авторов^{3,4} и др. считать, что магнитный резонанс преимущественно возникает в фазах, не ответственных за сверхпроводимость. В СП же фазах считается, что ионы меди находятся в бесспиновом состоянии Cu^+ (по-видимому, это наиболее вероятно для позиций Cu1), либо в состоянии с большей валентностью (имеется много данных о том, что это реализуется для плоскостей CuO_2), приводящему к сильному уширению линии ЭПР из-за сильного обменного взаимодействия магнитных моментов меди между собой и дырками. На наш взгляд некоторые вопросы, связанные с изучением ЭПР в СП фазах иттриевых керамики и представляющие в настоящее время определенные трудности, могут получить ответ после всестороннего анализа известных результатов ЭПР в несверхпроводящих фазах этих соединений. Так дробно-степенной закон для температурной зависимости интегральной интенсивности ЭПР, появляющийся, согласно², от ионов Cu1: $\chi(T) \sim T^{-\alpha}$ с $\alpha = 0,95; 0,82; 0,71$ для $x = 6,1; 6,15; 6,28$ в $YBa_2Cu_3O_x$, установленный в³, в совокупности с тем, что ЭПР не наблюдается в СП фазе с $x > 6,5$, по-видимому, может быть связан с нахождением ионов меди Cu^{m+1} в состоянии с переменной валентностью m , понижающейся от $m \sim 2$ по мере роста кислородного индекса от значений $x \sim 6,1$. Это предположение основано также и на результатах изучения эффекта Мессбауэра в $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ ⁵, где показано, что в СП фазе состава $YBa_2Cu_2^{2+}2Cu^{1,5+}1O_6^{2-}O^-$ происходит зарядовый обмен $2Cu^{1,5+} \rightleftharpoons Cu^+ + Cu^{2+}$ со временем обмена быстрее времени мессбауэровского эксперимента с $^{57}Fe \sim 10^{-8}$ с. О промежуточной валентности меди в 1-2-3 сообщалось также и в работах^{6,7} и др.

Для нахождения динамической восприимчивости локализованных спинов ионов Cu1 с переменной валентностью мы исходили из гамильтониана:

$$\hat{H} = \sum_{k\sigma} \epsilon_{k\sigma} c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + \sum_{i\sigma} \epsilon_{i\sigma}^{2+} d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} + \sum e_i^+ e_i +$$

$$+\lambda \sum_i (e_i^+ e_i + \sum_{\sigma} d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} - 1) + V_0 \sum_{ik\sigma} [e_i d_{i\sigma}^+ c_{k\sigma} + \text{к.с.}],$$

где e_i^+ , $d_{i\sigma}^+$ - операторы рождения для Cu^+ и Cu^{2+} валентных состояний с энергиями ϵ^+ и $\epsilon_{\sigma}^{2+} = \epsilon^{2+} + \sigma \frac{\omega_d}{2}$; $\omega_d = g_d \mu_B H_0$; g_d , μ_B - g -фактор иона Cu^{2+} и магнетон Бора. H_0 - напряженность внешнего магнитного поля. $c_{k\sigma}^+$, $c_{k\sigma}$ - полевые операторы зонных электронов (дырок) с энергией $\epsilon_{k\sigma}$. V_0 - энергия гибридизации зонных и локализованных электронов на i -м ионе меди. λ - неопределенный множитель Лагранжа ⁸. Динамическая восприимчивость в рамках теории линейного отклика определялась через двухчастичную функцию Грина операторов магнитного момента ионов меди:

$$\chi^{+-}(\omega_0) = \langle T_{\tau} M^+(\tau) M^-(\tau') \rangle_{\omega_0}; \quad M^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} g_d \mu_B \sum_i d_{i\pm}^{\pm}; \quad (1)$$

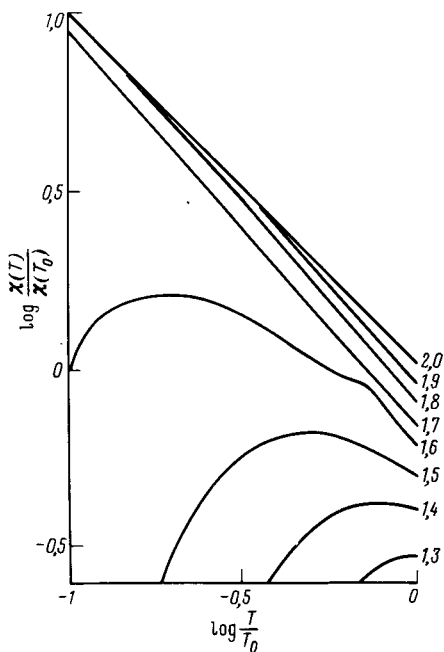


Рис.1.

Рис.1. Температурная зависимость спиновой восприимчивости, изображенная в логарифмическом масштабе

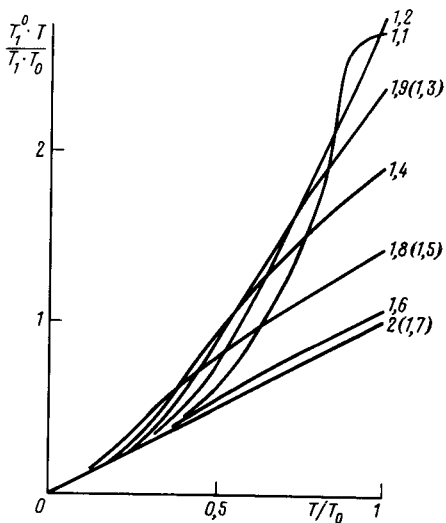


Рис.2.

Рис.2. Температурная зависимость скорости релаксации, определенная при $T_0/\Gamma = 2$

Вычисления динамического отклика (1) с помощью температурных функций Грина и фейнмановской диаграммной техники, развитой для аналогичного типа расчетов в работах ⁹⁻¹¹ привели в высокотемпературном приближении ($T \gg \omega_d$, ω_0) к следующему результату:

$$\chi^{+-}(\omega_0) = \frac{\omega_d \chi(T)}{\omega_d(1+k) - \omega_0 + i \frac{1}{T_1}}; \quad \chi(T) = \chi(T_0) \frac{T_0}{T} \frac{2}{\gamma T_0/T + 2}; \quad (2)$$

$$k = k_0(1 + B \frac{T_0}{D}); \quad \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^0}(1 + B \frac{T_0}{\Gamma}); \quad k_0 = \frac{g_e}{g_d} \rho J_0;$$

$$\frac{1}{T_0} = \pi \rho^2 J_0^2 T; \quad \chi(T_0) = \frac{c g_d^2 \mu_B^2}{4 T_0}; \quad J_0 = \frac{V_0^2}{\epsilon^2 + - \epsilon^+};$$

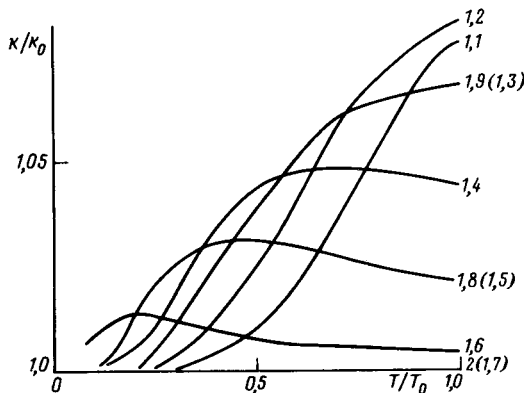


Рис.3. Температурная зависимость сдвига резонансной частоты, определенная при $T_0/D = 0,1$

$$B = 2 \frac{T_0}{T} \alpha^2 \frac{\gamma^{T_0/T}}{(\gamma^{T_0/T} + 1)^2}; \quad \alpha = \frac{\epsilon^{2+} - \epsilon^+}{T_0}; \quad \gamma = \exp \alpha;$$

c - концентрация ионов меди Cu^1 . D - полуширина зоны проводимости, Γ - ширина локализованного уровня иона Cu^{2+} . g_e - g -фактор зонных квазичастиц с плотностью состояний на поверхности Ферми ρ . T_0 - температура "тестирования" иона меди Cu^1 на валентность, которая при этой температуре определяется формулой: $m = (\gamma + 4)/(\gamma + 2)$. На рис.1-3 приведены температурные зависимости параметров ЭПР, определенные по формулам (2). Значения валентности m при $T = T_0$ указаны на соответствующих кривых. Температурная зависимость $\chi(T)$ на рис.1 показывает, что при $1,65 \leq m \leq 2$ проявляется зависимость $\chi(T) \sim T^{-\alpha}$ с $0,7 \leq \alpha < 1,0$. При $m < 1,65$ с понижением температуры $\chi(T)$ и, следовательно, интенсивность сигнала ЭПР резко уменьшаются. Такое поведение $\chi(T)$ дает основание заключить, что в СП фазах керамики 1-2-3 валентность ионов Cu^{m+1} меньше $1,65 \div 1,7$, в то время как в нормальных (с более низким кислородным индексом) фазах это значение меняется от $1,65$ до 2 . Это подтверждается также и согласием между температурными зависимостями ширины линии (рис.2) и сдвига резонансной частоты (рис.3), определенных из (2) и экспериментальными кривыми работ ^{2,3}. На значения $m \sim 1,65 \div 1,7$ указывают и результаты изучения γ -резонанса в работе ⁵, где сообщалось о наличии 30% ионов Cu^+1 и 70% ионов $\text{Cu}^{2+}1$ в СП фазе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$. Кривые рис.2 и 3 позволяют сделать некоторые выводы относительно процессов переноса магнитных возбуждений в соединениях с переменной валентностью. Например, интерес представляет то, что при $m \sim 1,6 \div 1,7$, где по настоящей версии возникает сверхпроводимость, скорость релаксации и сдвиг частоты имеют наименьшее значение. Имеющая же место при небольших отклонениях валентности от целочисленного значения наиболее эффективная магнитная релаксация, по-видимому, взаимосвязана с наблюдавшейся экспериментально корреляцией между значениями валентности и коэффициентом κ в температурной зависимости теплоемкости $c_V = \kappa T$ для ряда соединений. Так наивысшее значение κ наблюдалось в соединениях,

где валентность стремится к целочисленному значению. Например в CeAl_3 валентность церия $m_{\text{Ce}} \sim 3,03$ и $\kappa = 1100 \text{ мДж/К}^2$ ¹², в то время как в CuRu_2 , где $m_{\text{Cu}} \sim 3,3$ ¹³ $\kappa \approx 23 \text{ мДж/К}^2$ ¹².

Автор благодарен Кочелаеву Б.И. за полезные дискуссии.

-
1. Д.Л.Лыфарь, Д.П.Моисеев, А.А.Мотуз и др., ФНТ **13**, 876 (1987).
 2. А.А.Романюха, Ю.Н.Швачко, В.В.Устинов, УФН **161**, 37 (1991).
 3. A.A.Romanuy, Yu.N.Shvachko, V.Yu.Irkhin, et al., Phys. C **170**, 276 (1990).
 4. C.Rettori, D.Davidov, I.Belash, and I.Felner, Phys. Rev. B **36**, 4028 (1987).
 5. И.В.Вилкова, Ю.В.Дадали, Л.А.Ивченко и др., СФХТ, **4**, 1300, (1991).
 6. I.Hideo, H.Masayaki, T.Norio et al., Jap. J. Appl. Phys. **26**, L420 (1987).
 7. A.Fujimori, E.Takayama-Muronichi, Y.Uchida, and B.Okai, B. Phys. Rev. B **35**, 8814 (1987).
 8. J.P.Lu, Q.Si, Ju.H.Kim, K.Levin, Phys. C **179**, 191 (1991).
 9. S.E.Barnes, and J.Litkova-Wilcox, Phys. Rev. B. **7**, 2163 (1973).
 10. А.А.Косов, Б.И.Кочелаев, ЖЭТФ, **74**, 148 (1978).
 11. А.А.Косов, ЖЭТФ **96**, 1412 (1990).
 12. В.В.Мошалков, Н.Б.Брандт, УФН **149**, 585 (1986).
 13. D.Wohlleben, J.Röhler, J. Appl. Phys. **55**, 1904 (1984).