

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ $\text{Cu} - \text{O}$ -ЦЕПОЧЕК В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,0+x}$

Б.А.Алексашин, А.М.Богданович, С.В.Верховский, Ю.И.Жданов,
В.Л.Кожевников, К.Н.Михалев, К.А.Окулова, А.А.Романюха, В.В.Сериков,
А.М.Соркин, В.А.Цурин, С.М.Чешницкий, Ю.А.Швачко, В.И.Анисимов,
М.И.Кацнельсон, А.И.Лихтенштейн, А.В.Трефилов, С.А.Туржевский

На основании измерений магнитной восприимчивости, ЭПР, ЯКР ^{63}Cu , ЯГР ^{57}Fe исследовано изменение состояния атомов Cu в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,0+x}$ ($0,05 \leq x < 0,95$). В совокупности с результатами расчетов магнитных взаимодействий полученные данные свидетельствуют о формировании магнитных моментов на $\text{Cu}1$ в дефектных по кислороду цепочках. Обнаружено "замораживание" магнитных моментов при $T \sim 10$ К в полупроводниковой области составов ($x < 0,4$). Обсуждено поведение частот ЯКР вблизи T_c .

При вариации содержания кислорода в ряду соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ происходят изменения структуры, электрических, магнитных и сверхпроводящих свойств. В связи с представлениями об особой роли магнетизма в высокотемпературной сверхпроводимости ¹ магнитные свойства исследовались многими авторами. Тем не менее ключевые вопросы о характере магнитных взаимодействий и возможности формирования локализованных магнитных моментов (ЛММ) на $\text{Cu}1$ и $\text{Cu}2$ до сих пор не выяснены. Целью настоящей работы является детальное исследование концентрационного поведения магнитных свойств атомов меди в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($0,05 \leq x \leq 0,95$) локальными методами. Мы не обнаружили признаков антиферромагнитного упорядочения в плоскостях $\text{Cu}2 - \text{O}$, существующего вблизи $x \approx 0$ ²⁻⁴ и, по-видимому, быстро исчезающего с ростом x . В то же время поведение магнитных свойств цепочек $\text{Cu}1 - \text{O}$ оказалось необычным.

Образцы были получены из соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ путем отжига при температурах и парциальном давлении O_2 , соответствующих искомому x равновесной $P_0 - T - x$ -диаграммы. Приводимые ниже x соответствуют данным термогравиметрического анализа ⁵. Подробности методик приготовления, аттестации, измерений, расчетов описаны в ⁶. Для ЯГР исследований Cu заменялась на 0,5% ^{57}Fe , которое для гарантии равномерного распределения атомов вводилось в шихту в виде $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Однородность распределения контролировалась микрорентгеноструктурным анализом.

Магнитная восприимчивость χ измерялась при $4,2 \text{ K} < T < 450 \text{ K}$. В области нормального состояния $70 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ ее поведение удовлетворительно описывается формулой: $\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta)$. Для $x < 0,6$ наблюдается при увеличении температуры выше 300 К слабое возрастание χ аналогичное ^{7, 8}, по-видимому, связанное с особенностями зонной структуры вблизи E_f . Из концентрационных зависимостей χ_0 , C , Θ и T_c , определенной при измерении χ на переменном токе, (рис. 1) видно, что: а) вклад ЛММ немонотонно зависит от x и максимален при $x = 0,3$; $\mu_{\text{эфф}}(x=0,3) = 0,4 \mu_B / \text{эл. яч.}$; б) $\Theta > 0$, что свидетельствует о ферромагнитном ближнем порядке. Прямую возможность определить, где формируются ЛММ (на $\text{Cu}1$ или $\text{Cu}2$), дает, по-видимому, метод ЯГР. Спектр ЯГР ^{57}Fe имеет при $T = 300 \text{ K}$ сверхтонкую структуру, которая показывает суперпозицию трех квадрупольных дублетов: внешний D_1 отвечает замещению $\text{Cu}2$ -позиций, средний $D_2 - \text{Cu}1$, а малоинтенсивный слабо расщепленный дублет — по-видимому, дефектной позиции с кислородным окружением, близким к октаэдрическому. Обоснованием такой интерпретации является тот факт, что отношение площадей внешнего и среднего дублетов равно $2,0 \pm 0,1$. Из функции распределения квадрупольных расщеплений QS , восстановленной из спектров ЯГР, видно, что при понижении T до 77 К D_1 почти не меняется, в то время как D_2 заметно размывается. Наплыв на внешнем крыле D_1 при $x = 0,2$ (рис. 2в) соответствует расщеплению D_2 , что следует из анализа площадей линий

спектра. Таким образом, естественно считать, что ЛММ возникает на атоме $\text{Cu}1$, а расщепление линий D_2 при понижении T является зеемановским и обусловлено возникновением магнитного порядка (вообще говоря, ближнего). Эти выводы подтверждаются данными спектров ЯКР ^{63}Cu и ^{65}Cu ⁶.

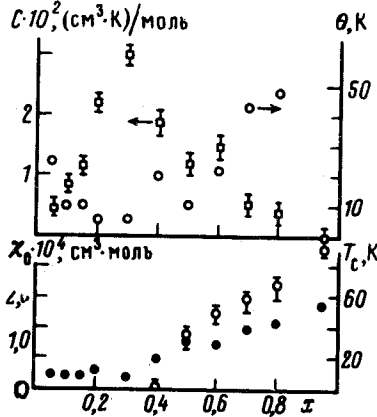


Рис. 1. Концентрационные зависимости C , θ , χ_0 и T_c , определенные из измерений магнитной восприимчивости

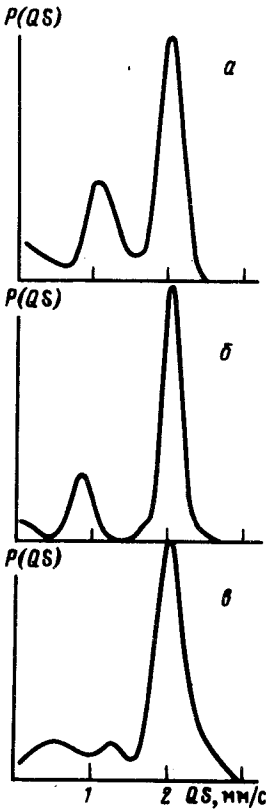


Рис. 2

Рис. 2. Функция распределения квадрупольных расщеплений, восстановленная из спектров ЯКР $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,995}\text{Fe}_{0,015}\text{O}_{6,0+x}$: а) $x = 0,95$, $T = 300 \text{ K}$; б) $x = 0,2$, $T = 300 \text{ K}$; в) $x = 0,2$, $T = 77 \text{ K}$

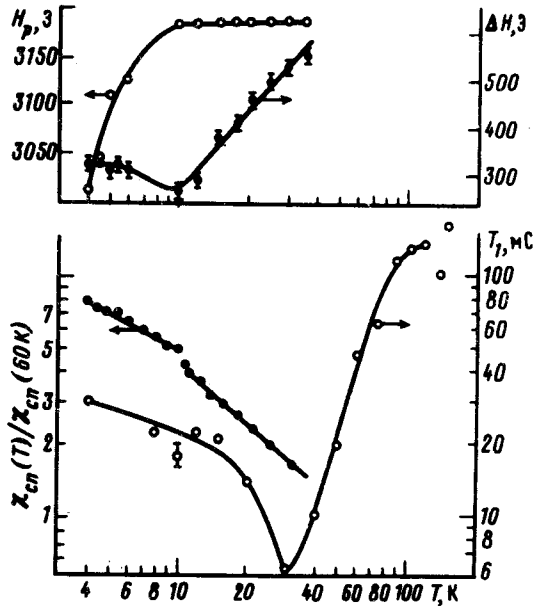


Рис. 3

Рис. 3. Температурные зависимости положения H_p и ширины ΔH линии ЭПР, спиновой восприимчивости χ_s и времени спин-решеточной релаксации T_1 ^{63}Cu -позиций $\text{Cu}2$ ($\nu_Q = 30,2 \text{ МГц}$) при $x = 0,3$

Решающим аргументом в пользу существования ЛММ является наблюдение сигнала ЭПР при $0,1 \leq x \leq 0,3$. Форма линии, величина g -фактора позволяют связать его с Cu^{2+} . Как видно из рис. 3 для $x = 0,3$ ширина линии ΔH линейно уменьшается с понижением T при $15 \text{ K} < T < 50 \text{ K}$, что обусловлено, по-видимому, фоновым механизмом релаксации. При $10 \text{ K} < T < 15 \text{ K}$ характер зависимости ΔH резко меняется. При дальнейшем понижении температуры происходит рост g -фактора и ΔH . Это позволяет заключить о существовании магнитно-

го фазового перехода для $x=0,3$ при $T \approx 10$ К. При этих же T наблюдается минимум времени спин-решеточной релаксации $T_1(T)$ ^{63}Cu атомов меди Cu2-позиций ($\nu_Q = 30,2$ МГц) ⁶ (рис. 3). Минимум свидетельствует о резком уменьшении частоты спиновых флуктуаций $\tau^{-1} \approx \omega_Q$, т.е. о замораживании электронных спинов в цепочках. Отметим, что спиновая восприимчивость, определенная из ЭПР $\chi_{\text{сп}}$ при $15 \text{ K} < T < 50 \text{ K}$ удовлетворительно описывается законом $\chi_{\text{сп}} \approx T^{-0,8}$, что характерно для квазиодномерных магнетиков ⁹.

Обнаруженные ЛММ в Cu1 могут быть связаны с позициями Cu1a (два соседних атома кислорода в позициях O_4), Cu1b (один кислород, одна вакансия) или Cu1в (две вакансии). Не ясна также природа ферромагнитного ближнего порядка. Для решения этих вопросов мы провели расчеты нелокальной магнитной восприимчивости

$$\chi_{ij} = \frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{LL'} \int dE \overset{E \phi}{G_{LL'}^{ij}(E)} G_{L'L}^{ji}(E),$$

где функция Грина определялась из ЛМТО зонных расчетов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ интегрированием по зоне Бриллюэна, ij – номера узлов, L – орбитальные состояния. Согласно критерию существования ЛММ ¹⁰: $I\chi_{00} \geq 1$ (I – стонеровский обменный параметр) – при $x=1$ ЛММ отсутствуют. Мы получили $I\chi_{00} = 0,14$ для Cu1 и 0,2 для Cu2. Согласно ⁴ при $x=0$ на Cu1 также нет ЛММ. Таким образом, при $0 < x < 1$ ЛММ, по-видимому, связаны с позициями Cu1b, что качественно согласуется с фактом максимальности $C(x)$ при $x=0,3$ (рис. 1), а также с концентрационной и температурной эволюцией ширины и относительной интенсивности линий ЯКР на частотах $\nu_Q = 22$ МГц (Cu1a); 24 МГц (Cu1в); 30 МГц (Cu2) ⁶.

Таблица обменных взаимодействий атомов медь-медь

	$\chi_{ij}, \text{ Ry}^{-1}$	$J_{ij}, \text{ K}$
Cu2 – Cu2	-0,051	-40
Cu1 – Cu1	0,072	+56
Cu2 – Cu1	-0,010	-7

Результаты расчетов χ_{ij} и $J_{ij} = I^2 \chi_{ij}$ для соседних атомов приведены в таблице. В случае возникновения ЛММ J_{ij} приобретают смысл параметров обменного взаимодействия. Из результатов расчета следует антиферромагнитный характер обмена в плоскостях и ферромагнитный в цепочках при слабой связи Cu1 – Cu2. Обменная связь цепочка-соседняя цепочка отсутствует ($|J| \ll 1 \text{ K}$), так что фактически имеет место суперобмен Cu – O – Cu.

Такая картина магнетизма Cu – O-цепочек, по-видимому, объясняет дробно-степенной закон $\chi_{\text{сп}}(T)$. При $0 < x < 1$ цепочки состоят из фрагментов ... – Cu – O – Cu ... длиной l , разделенных вакансиями, суперобмен ЛММ на концах фрагмента экспоненциально падает с ростом l . Тогда при пуассоновском распределении $p(l) \sim \exp\{-l(1-x)\}$ обычные соображения ⁹ приводят к дробно-степенной асимптотике распределения $p(J)$ при $J \rightarrow 0$ и, следовательно, к зависимости $\chi_{\text{сп}} \sim T^{-(1-\alpha)}$ ($\alpha \ll 1$).

Частоты ЯКР ν_Q демонстрируют весьма резкие аномалии (порядка нескольких %) вблизи T_c как в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ¹¹, так и в $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ¹². По нашему мнению эта особенность обусловлена аномалиями экранирования вблизи T_c . Известно, что в ведущем порядке по T_c/E поляризационный член $\pi(\mathbf{q}, 0)$, определяющий экранирование продольного неоднородного электромагнитного поля с волновым вектором \mathbf{q} , не меняется при переходе в сверхпроводящее состояние¹³. Можно показать, однако, что поправки к $\pi(\mathbf{q}, 0)$ за счет сверхпроводящего спаривания, характеризуемого щелью Δ , не слишком малы и сингулярны при $T \rightarrow T_c$ ($\Delta \rightarrow 0$). Расчет в рамках модели БКШ для $\bar{\pi} = \sum_{\mathbf{q}} \pi(\mathbf{q}, 0)$ дает $\delta \pi \approx 2N(E_\Phi) \cdot$

$\Delta(T) \ln(T_c/E_\Phi) \sim \sqrt{T_c - T}$, где $N(E_\Phi)$ – плотность электронных состояний в нормальной фазе. Таким образом, аномалии, обнаруженные в^{11, 12}, могут быть связаны с относительно большим значением $N(E_\Phi)\Delta$ в высокотемпературных сверхпроводниках. Аномалии ν_Q вблизи T_c при $x < 1$ нам не удалось наблюдать. По-видимому, это обусловлено как размытием перехода, так и резкими падениями $N(E_\Phi) \sim \chi_0$ (рис. 1) и Δ ¹⁴ с уменьшением x . Аналогичную природу имеют аномалии теплового расширения и модулей упругости в T_c ^{15, 16}, так как $\delta \pi$ определяет масштаб аномалий в фононных спектрах и в соответствующих вкладах в термодинамические свойства.

Литература

1. Anderson P.W. Preprint, Varenza Summer School Lectures, 1987.
2. Tranquada J.M. et al. Phys. Rev. Lett., 1988, 60, 156.
3. Mezei F. et al. Proc. HTSC-M²S Conference, Interlaken, Switz, 1988, p. 173.
4. Szpuner B. et al. Physica C, 1988, 152, 91.
5. Блиновсков Я.М. и др. Препринт УрО АН СССР, Сыктывкар, 1988.
6. Алексашии Б.А. и др. Препринт УрО АН СССР, Сыктывкар, 1988.
7. Takabatake T. et al. Jpn. J. Appl. Phys., 1987, 26, 1859.
8. Сериков В.В., Богданович А.М., Верховский С.В. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 451.
9. Булаевский Л.Н., Панюков С.В., Садовский М.В. ЖЭТФ, 1972, 62, 725.
10. Heine V. et al. J. Phys F, 1981, 11, 2645.
11. Riesermaier H. et al. Sol. St. Comm., 1987, 64, 309.
12. Watanabe I. et al. J. Phys. Soc. Jpn., 1988, 56, 3028.
13. Шриффер Дж. Теория сверхпроводимости. М.: Наука, 1963.
14. Верховский С.В., Жданов Ю.И., Алексашии Б.А. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 375.
15. Lang M. et al. Z. Phys. B, 1988, 69, 459.
16. Головашкин А.И. и др. Письма в ЖЭТФ, 1987, 46, 273.

Институт физики металлов Уральское отделение
Академии наук СССР

Институт атомной энергии
им. И.В.Курчатова

Поступила в редакцию
21 июля 1988 г.