

## ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ МАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В СОЕДИНЕНИИ $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ( $x \ll 1$ )

*М.А.Иванов, В.М.Локтев, Ю.Г.Погорелов*

*Институт теоретической физики АН УССР  
252130, Киев, Украина*

Поступила в редакцию 10 октября 1991 г.

После переработки 21 ноября 1991 г.

Предложена схема электронных процессов и ионная структура базисных плоскостей при заполнении последних кислородом в ВТСП соединении 1-2-3. Показано, что в его диэлектрической фазе формируются локализованные магнитные моменты, которые проявляют парамагнитное поведение при отсутствии сигнала ЭПР.

Хорошо известно, что при изменении кислородного состава соединения  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  ( $0 < x < 1$ ) происходит заполнение вакансий (позиции  $O(1)$  либо  $O(5)$ )<sup>1</sup> в базисной плоскости. При  $x \approx 0,5$  формируются цепочки  $CuO$  и осуществляется переход системы в металлическое (в том числе сверхпроводящее) состояние. Поскольку до настоящего времени нет хорошего теоретического понимания перехода диэлектрик-металл и природы металлической фазы в данном соединении, представляется разумным попытаться подойти к нему с "диэлектрической" стороны, исходя из понятной и общепризнанной электронной (ионной) структуры  $YBa_2Cu_3O_6$  ( $x = 0$ ). Так, схема электронных процессов при заполнении кислородом базисной плоскости была предложена недавно в работе<sup>2</sup>, где в рамках модели Эмери рассматривались цепочки, формирующиеся в этой плоскости и состоящие из ионов  $Cu^{2+}$ ,  $O^-$  (спины  $1/2$ ) и  $O^{2-}$  (спин  $0$ ), с антиферромагнитным (АФМ) обменом  $J \approx 10^3$  К между соседними спинами, общее число которых четно (поскольку каждый кислород поставляет в исходно бесспиновую базисную плоскость два спина). Из такого представления, в частности, следует, что при малых  $x \ll 0,5$  (диэлектрическая фаза), когда в предположении о хаотическом распределении доминируют цепочки с малым числом атомов кислорода, цепочки являются полностью инертными в магнитном отношении (основное синглетное состояние отделено от возбужденных щелью  $\sim J$ ), не давая вклада вплоть до членов порядка  $x^4$  ни в статическую восприимчивость  $\chi$ , ни в сигнал ЭПР.

В данном сообщении предлагается несколько иная электронная структура локализованных центров, связанных с внедренными в базисную плоскость атомами кислорода. Как будет показано ниже, такие центры должны обладать характерными магнитными свойствами, что могло бы облегчить экспериментальную проверку возможности их существования. Если последнее подтвердится, то учет таких центров может и должен оказаться существенным и при последующем построении теории перехода рассматриваемой системы в металлическое состояние.

Следует отметить, что до настоящего времени еще нет полной ясности в вопросе о характере распределения внедренного в базисную плоскость кислорода по числам  $n_O$  его атомов в кластере. В предположении о хаотическом распределении подавляющее число внедренных атомов должно образовывать (с относительной вероятностью  $w_1 \sim x$ ) изолированные центры, а остальные - кластеры из 2-х, 3-х и т.д. атомов в соседних позициях, вероятности которых

убывают как  $w_2 \sim x^2$ ,  $w_3 \sim x^3$ , ... . Если же имеет место корреляция, способствующая формированию достаточно длинных цепочек <sup>3</sup>, то, можно думать, и в этом случае при  $x \ll 0,5$  заметная доля внедренного кислорода будет приходиться на фрагменты малой длины, хотя их вероятности  $w_{nO}$  уже не даются упомянутыми простыми степенными зависимостями.

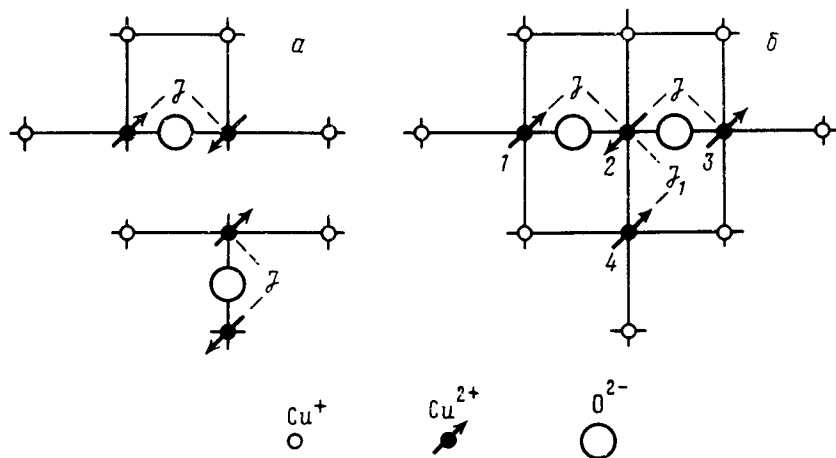


Рис. 1. Локализованные магнитные кластеры в базисной плоскости соединения 1-2-3: а - геометрически различные центры гантельного типа; б - Т-центр

Простейший центр, возникающий вблизи изолированного атома кислорода, имеет (как и в <sup>2</sup>) очевидную и единственно возможную структуру: нейтральный атом О ионизуется до состояния O<sup>2-</sup>, при этом два ближайших к нему иона меди переходят из состояния Cu<sup>+</sup> в Cu<sup>2+</sup>. Таким образом, формируется центр гантельного типа Cu<sup>2+</sup> - O<sup>2-</sup> - Cu<sup>2+</sup> (рис.1а) с синглетным основным и триплетным возбужденным состояниями, так что действительно не возникает вклада  $\sim w_1$  в магнитные свойства системы в области низких температур  $T \ll T_N \ll J$ , которой будет ограничено все дальнейшее рассмотрение. Заметим, однако, что посредством обменного взаимодействия  $J'$  с соседними магнитоупорядоченными плоскостями CuO<sub>2</sub> гантельный центр создает эффективную межплоскостную ферромагнитную связь  $\sim (J')^2/J$ , которая фрустрирует слабую АФМ межплоскостную связь в исходном кристалле и, следовательно, может влиять на устойчивость дальнего магнитного порядка.

Отличие предлагаемого подхода от <sup>2</sup> начинается уже при рассмотрении кластера из двух атомов кислорода. Согласно <sup>2</sup> при этом должна возникать цепочка Cu<sup>2+</sup> - O<sup>2-</sup> - Cu<sup>2+</sup> - O<sup>-</sup> - Cu<sup>2+</sup> (L-конфигурация), но энергетически более выгодным представляется процесс, когда дополнительная дырка переходит с иона O<sup>-</sup> на один из ближайших к нему ионов Cu<sup>+</sup>, не принадлежащих этому линейному кластеру. В самом деле, разность полных электронных энергий конфигураций Cu(3d<sup>10</sup>) - O(2p<sup>5</sup>) и Cu(3d<sup>9</sup>) - O(2p<sup>6</sup>) для пары ионов - ближайших соседей составляет, согласно <sup>4</sup>, около 5 эВ. И, несмотря на некоторое возможное уменьшение последней величины, в силу большей длины, соответствующей Cu-O-связи, можно предположить, что подобной оценкой, в принципе, достаточно для принятия гипотезы о невыгодности существования ионов O<sup>-</sup> в соединении YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> в области его диэлектрической фазы. Нетрудно при этом убедиться, что среди нескольких допустимых геометрий таких (без O<sup>-</sup>) кластеров более предпочтительным с точки зрения их

межионной кулоновской энергии является формирование  $T$ -образного центра<sup>1)</sup>, показанного на рис.16. Его магнитная структура создается ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и состоит из тройки  $(\vec{S}_1, \vec{S}_2, \vec{S}_3)$  спинов с сильными АФМ связями и слабосвязанного спина  $\vec{S}_4$ . Величина  $J_1$  взаимодействия последнего с  $\vec{S}_2$  определяется конкуренцией прямого ферромагнитного и косвенного АФМ обменов и может, вообще говоря, иметь любой знак.

Спектр энергий для спинового гамильтониана

$$\mathcal{H}_T = J\vec{S}_2(\vec{S}_1 + \vec{S}_3) + J_1\vec{S}_2\vec{S}_4, \quad (|J_1| \ll J) \quad (1)$$

изолированного  $T$ -центра вычисляется элементарно, и, например, в физически наиболее интересном случае  $J_1 > 0$  его низкоэнергетическая часть состоит из основного триплетного  $E_{\text{tr}} = 0$  (отвечающего полному спину центра  $S = 1$ ) и синглетного ( $S = 0$ )  $E_{\text{sg}} = J_1$  уровней. Симметричное расположение  $T$ -центра относительно магнитных подрешеток АФМ матрицы - плоскостей  $\text{CuO}_2$  - позволяет отнести его к числу так называемых квадрупольных примесных центров<sup>5</sup>, свойства которых, несмотря на равенство нулю среднего обменного поля на центре, существенно отличается от свойств обычных парамагнитных центров. Согласно<sup>5</sup> (см. также обзор<sup>6</sup>) учет взаимодействия спина квадрупольного центра с виртуальными магнонами АФМ матрицы дает для него во 2-м порядке теории возмущений по параметру  $J'$  (в данном случае - относительно слабого обменного взаимодействия с ближайшими к  $T$ -центру спинами  $\text{Cu}^{2+}$  магнитоупорядоченных плоскостей  $\text{CuO}_2$ ) эффективный гамильтониан:

$$\mathcal{H}_{\text{qdr}} = DS_z^2, \quad D \sim (J')^2/J, \quad (2)$$

в котором ось  $z$  совпадает с направлением АФМ вектора матрицы. Для  $S = 1$  из (2) очевидно следует расщепление триплетного уровня на два: основной синглетный ( $S_z = 0$ ) и дублетный ( $S_z = \pm 1$ ) с энергией  $D$ . Такая структура уровней применима для описания расщепления  $E_{\text{tr}}$ -терма  $T$ -центра в случае  $D \ll J_1$ , при этом положение уровня  $E_{\text{sg}}$  остается неизменным (рис.2а). Одним из следствий указанного расщепления должно явиться отсутствие для  $T$ -центра сигнала ЭПР с линейной зависимостью частоты от внешнего магнитного поля, что согласуется с многочисленными экспериментальными наблюдениями<sup>7</sup>. С другой стороны,  $T$ -центры обладают все же магнитной "активностью", давая вклад, пропорциональный  $\omega_2$ , в магнитную восприимчивость системы, который при  $T \ll J_1$  дается выражением

$$\chi_2 \approx \frac{2\omega_2}{D} \frac{1 - e^{-D/T}}{1 + 2e^{-D/T}} \approx \begin{cases} \frac{2\omega_2}{D}(1 - 3e^{-D/T}), & T \ll D; \\ \frac{2\omega_2}{3T}, & D \ll T \ll J_1, \end{cases} \quad (3)$$

а при  $J_1 \ll T \ll T_N$  заселение синглетного уровня  $E_{\text{sg}}$  приводит к замене коэффициента  $2/3$  в парамагнитной восприимчивости на  $1/2$  (рис.2б). Необходимо подчеркнуть, что вклад спина отдельного  $T$ -центра в низкотемпературную восприимчивость по сравнению со спином матрицы характеризуется весьма значительным коэффициентом усиления  $\sim J/D \gg 1$ .

<sup>1)</sup>Здесь уместно добавить, что "с точки зрения" внутренней межионной энергии  $T$ -центр на  $\approx 14$  эВ стабильнее центра  $L$ -типа. Имеется, однако, и проигрыш, определяющийся потенциалом ионизации, в основном, иона  $\text{Cu}^+$ . Если в качестве оценки взять вакуумное значение  $\approx 20$  эВ этого потенциала, то  $L$ -центр окажется более выгодным; если же роль потенциала ионизации  $\text{Cu}^+$  в 1-2-3 оценить по расстоянию ( $\approx$  нескольких эВ) до медной  $s$ -зоны проводимости, то, несомненно, выгоднее становится образование  $T$ -центра. Ниже, как говорилось, мы будем предполагать последнее, хотя в действительности энергии таких центров, скорее всего, достаточно близки.

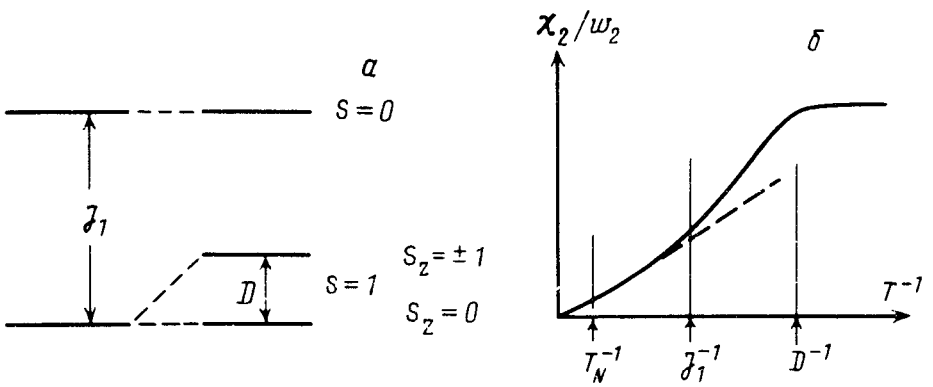


Рис. 2. Положение нижайших спиновых уровней без учета и с учетом оператора  $M_{qdr}$  (а) и температурное поведение магнитной восприимчивости  $T$ -центра (б)

В случае  $D \gg J_1$  последней величиной можно пренебречь, при этом взаимодействие спина  $\vec{S}_4$  и полного спина тройки  $\vec{S}_{123} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \vec{S}_3$ , равного в ее основном состоянии также  $1/2$ , с АФМ плоскостями  $\text{CuO}_2$  приводит к эффективному взаимодействию между  $\vec{S}_4$  и  $\vec{S}_{123}$ , описываемому гамильтонианом (ср. (2)):

$$\chi_{eff} = -D'(S_{123}^x S_4^x + S_{123}^y S_4^y), \quad D' \sim D. \quad (4)$$

Спектр оператора (4) состоит из основного синглета  $S = 0$ , дублета ( $S = 1$ ,  $S_z = \pm 1$ ) с энергией  $D'$  и синглета ( $S = 1$ ,  $S_z = 0$ ) с энергией  $2D'$ . При этом, как и в описанном выше случае, отсутствует обычный сигнал ЭПР, а температурная зависимость восприимчивости принимает вид:

$$\chi_2 \approx \frac{2\omega_2}{D'} \frac{1 - 2e^{-D'/T}}{1 + 2e^{-D'/T} + e^{-2D'/T}} \approx \begin{cases} \frac{2\omega_2}{D'} (1 - 2e^{-D'/T}), & T \ll D'; \\ \frac{\omega_2}{T}, & T \gg D', \end{cases} \quad (5)$$

так что в низкотемпературной области она качественно не отличается от (3), но в ее парамагнитной части нег смены численного коэффициента.

Отметим, наконец, что в случае ферромагнитного знака взаимодействия  $J_1 (< 0)$  в гамильтониане (1) основным уровнем  $T$ -центра оказывается синглет  $E_{sg} = 0$ , а возбужденным - триплет  $E_{tr} = |J_1|$ . При этом, если  $D \ll |J_1|$ , зависимость восприимчивости  $\chi_2$  от  $T$  характеризуется максимумом типа Шоттки при  $T \approx 1,6|J_1|$ , а парамагнитное поведение определяется зависимостью  $\chi_2 \approx \omega_2(2T)^{-1}$ . Если же  $D \gg |J_1|$ , то, естественно, мы приходим практически к той же ситуации, которая описывается выражениями (5).

Аналогичное рассмотрение для цепочек с большей величиной  $n_0$ , в которых все ионы кислорода являются двухвалентными, показывает, что независимо от  $n_0$  такие кластеры будут содержать спины с почти парамагнитным поведением из-за наличия ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , лежащих вне основной цепочки. Что касается  $L$ -центров, то в силу отмеченной выше четности полного числа принадлежащих им АФМ связанных спинов, они не должны давать вклад в низкотемпературную магнитную восприимчивость системы.

Таким образом, согласно изложенным представлениям в системе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  в пределах ее диэлектрического состояния должен наблюдаться парамагнитный рост восприимчивости в области низких температур при отсутствии (для не слишком больших полей) сигнала ЭПР. Кроме того, все кластеры подобно гантелям оказывают фрустрирующее влияние на межплоскостные АФМ связи, однако это не исключает возможности существования в 1-2-3 других (в частности, рассмотренных в <sup>9-11</sup>) механизмов раз-

рушения дальнего магнитного порядка, которые, вообще говоря, еще требуют своего специального экспериментального и теоретического изучения.

- 
1. Beno M.A. et al., Appl. Phys. Lett., 1987, 57, 6.
  2. Гоголин А.О., Иоселевич А.С., Письма в ЖЭТФ, 1991, 53, 358.
  3. Вилкова И.В. и др., СФХТ, 1991, 4, 1300.
  4. Flambaum V.V., Sushkov O.H., Phys. C, 1989, 159, 586.
  5. Иванов М.А., ФТТ, 1972, 14, 562.
  6. Ivanov M.A. et al., Phys. Rep., 1987, 153, 209.
  7. Бондарь А.В. и др. В кн.: Физические проблемы высокотемпературной сверхпроводимости. Киев: Наук.Думка, 1990.
  8. Иванов М.А., Шендер Е.Ф., ЖЭТФ, 1975, 69, 350.
  9. Aharony A. et al., IBM Develop., 1989, 33, 287.
  10. Иванов М.А. и др., Препринт-ИТФ-91-33Е, Киев; ЖЭТФ, 1991, в печати.
  11. Локтев В.М., Препринт-ИТФ-91-27Р, Киев.