

La₂CuO₄ ВО ФЛУКТУАЦИОННОЙ ОБЛАСТИ МАГНИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

В.А.Бородин, В.Д.Дорошев, Ю.М.Иванченко, М.М.Савоста,
А.Э.Филиппов

Методом ЯКР ¹³⁹La показано, что в образце La₂CuO₄ с $T_N \geq 315$ К реализуется магнитный фазовый переход первого рода. Обсуждается возможность флуктуационного срыва непрерывного фазового перехода в скачкообразный.

Антиферромагнетизм (АФМ) соединения La₂CuO₄ - родоначальника ВТСП - является предметом пристального внимания исследователей ввиду уникальности его магнитных свойств ¹. Надежно установлено, что La₂CuO_{4+δ} является слоистым АФМ со значением T_N , экстремально чувствительным к содержанию кислорода (T_N изменяется от 300 до 0К при изменении δ в пределах $0 \div 0,04$ ^{2,3}). В плоскостях CuO₂ существует сильное изотропное АФМ обменное взаимодействие между моментами ионов Cu²⁺ ($S = 1/2$) с $J \simeq 1000$ К ⁴, а межплоскостной обмен составляет $\sim 3,7 \cdot 10^{-5}$ от внутривоскостного ⁵. Слабый симметричный анизотропный обмен и антисимметричный обмен Дзялошинского обуславливают легкоплоскостную "шахматную" неколлинеарную АФМ структуру, в которой спины упорядочены в базисной плоскости вдоль оси c ($a < c < b$, орторомбическая структура, пространственная группа C_{mca}) с небольшими скосами ($\sim 0,17^\circ$) в bc -плоскости ⁶⁻⁸. Нейтронографически установлено, что сильные двумерные спиновые АФМ корреляции в плоскостях CuO₂ наблюдаются гораздо выше T_N , но дальний магнитный порядок при $T \leq T_N$ имеет трехмерный характер ¹.

Вместе с тем исследования критических свойств La₂CuO₄ вблизи T_N немногочисленно, а их результаты противоречивы. Так, при изучении температурной зависимости подрешеточной намагниченности $M(T)$ прецизионным невозмущающим методом ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) ⁹⁻¹³ обнаружилось противоречия даже в определении рода фазового перехода. В работах ⁹⁻¹¹ (ЯКР ¹³⁹La) делается вывод об изменении $M(T)$ непрерывным образом (магнитный переход второго рода), однако в аналогичных работах ^{12,13} найдены косвенные признаки перехода первого рода. В пользу перехода первого рода также свидетельствует небольшой гистерезис электропроводности вблизи T_N ^{14,15}.

Нами детально исследованы спектры ЯКР ¹³⁹La в La₂CuO₄ в окрестности T_N , что позволило разрешить отмеченное противоречие и однозначно определить род фазового перехода, а также изучить особенности критического поведения La₂CuO₄. В нулевом магнитном поле зависимость $M(T)$ восстанавливается по зеемановскому расщеплению спектров ЯКР естественного зонда - ядер ¹³⁹La ($I = 7/2$). Расщепление вызвано локальным магнитным полем на ядре \vec{H} (дипольной и косвенной сверхтонкой природы), индуцированным магнитными моментами окружающих ионов Cu²⁺. В фазе C_{mca} поле \vec{H} расположено под углом $\theta \simeq 78,5^\circ$ по отношению к оси z градиента электрического поля на ядре (ГЭП), а фактор асимметрии ГЭП $\eta \simeq 0,01$ ¹¹. Ввиду малости η ГЭП можно считать аксиально симметричным. Учитывая также малость зеемановского вклада $\gamma H \simeq 0,6$ МГц ($T \rightarrow 0$) по сравнению с константой квадрупольной связи $\nu_Q = (1/14h)eQV_{zz} \simeq 6,4$ МГц, комбинированное действие ГЭП и \vec{H} в первом порядке теории возмущений приводит к следующему спектру ЯКР ¹⁶:

$$\nu_{1,2} = \nu_{3/2 \rightarrow 1/2} \mp (3/2)\gamma H_{\parallel} - (1/2)\gamma \sqrt{H_{\parallel}^2 + (4H_{\perp})^2};$$

$$\nu_{3,4} = \nu_{3/2 \rightarrow 1/2} \mp (3/2)\gamma H_{\parallel} + (1/2)\gamma\sqrt{H_{\parallel}^2 + (4H_{\perp})^2}; \quad (1)$$

$$\nu_{5,6} = \nu_{5/2 \rightarrow 3/2} \mp \gamma H_{\parallel}; \quad \nu_{7,8} = \nu_{7/2 \rightarrow 5/2} \mp \gamma H_{\parallel};$$

где $H_{\parallel} = H \cos \theta$ и $H_{\perp} = H \sin \theta$.

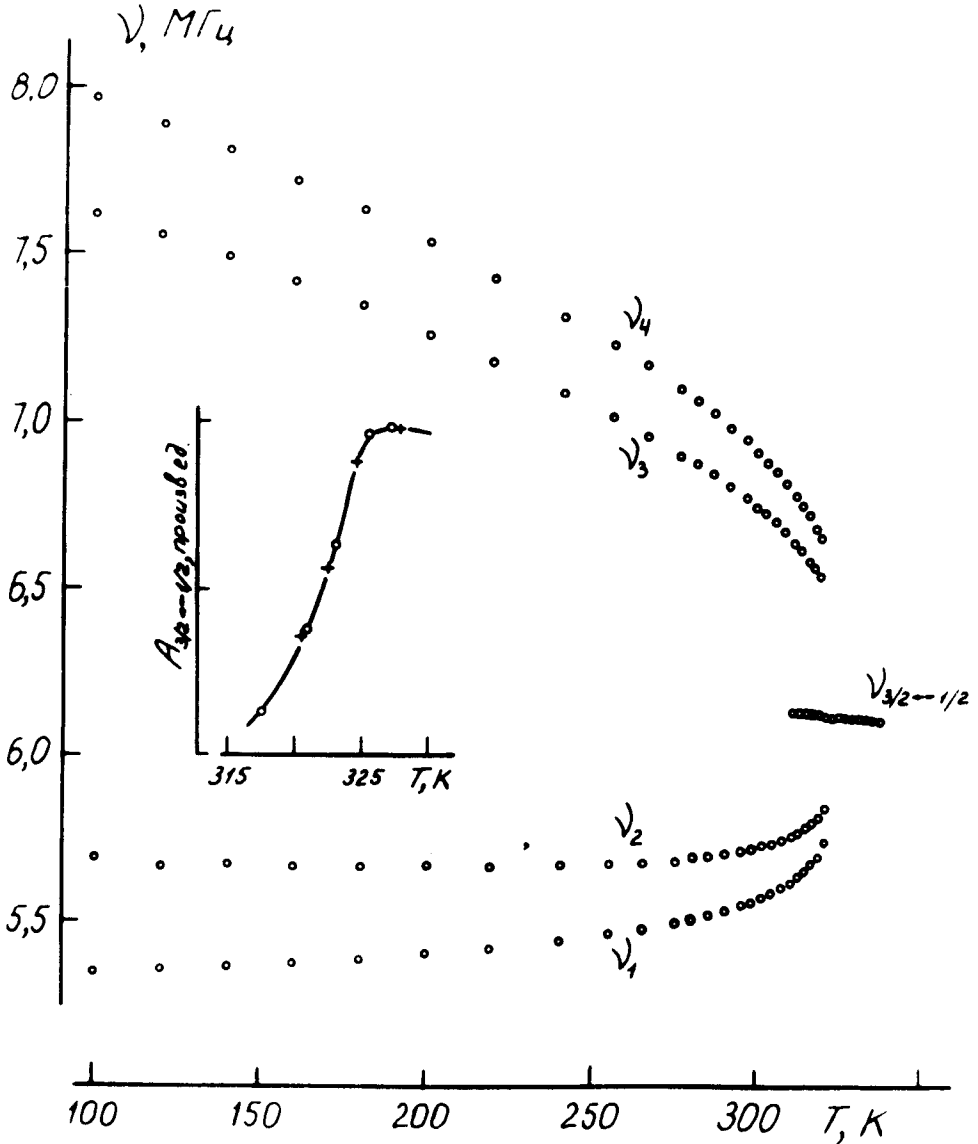


Рис. 1. Температурная зависимость частот ЯКР ^{139}La линий ν_{1-4} АФМ фазы La_2CuO_4 и линии $\nu_{3/2 \rightarrow 1/2}$ ПМ фазы. На врезке представлена температурная зависимость интенсивности $A_{3/2 \rightarrow 1/2}$ линии ЯКР ПМ фазы при нагреве образца + и охлаждении \circ

В работах ⁹⁻¹³ зависимость $M(T)$ восстанавливалась по частотам интенсивных линий $\nu_{7,8}$ либо $\nu_{5,6}$. Однако, расщепления $(\nu_8 - \nu_7)$ и $(\nu_6 - \nu_5)$ обусловлены малой компонентой $H_{\parallel} \approx 0,2H$, ввиду чего точность измерений $M(T) \sim H_{\parallel}(T)$ в критической области была низкой. В настоящей работе измерялись частоты слабых линий ν_{1-4} (что является гораздо более сложной экспериментальной задачей), и это позволило определить как компоненту H_{\parallel} , так и основную

компоненту локального поля $H_{\perp} \approx 0,98H$ по расщеплениям $(\nu_4 - \nu_3 + \nu_2 - \nu_1) = 6\gamma H_{\parallel}$ и $(\nu_4 + \nu_3 - \nu_2 - \nu_1) = 2\gamma\sqrt{H_{\parallel}^2 + (4H_{\perp})^2}$. При этом существенно повышается разрешение и в приближении $M(T) \sim H(T) = \sqrt{H_{\parallel}^2 + H_{\perp}^2}$ устраняются систематические ошибки, обусловленные зависимостью θ от температуры вследствие изменения орторомбичности.

Исследовался поликристалл La_2CuO_4 со значением $T_N \geq 315\text{K}$ и узкими линиями ЯКР (30 кГц), что свидетельствует о высокой степени стехиометрии по кислороду. После синтеза образец был термообработан в вакууме $\sim 10^{-2}$ мм рт.ст. в течение 12 часов при 900°C , затем размолот и стабилизирован парафином. Спектры ЯКР ^{139}La регистрировались по методу эхо Хана с применением стробоскопического накопителя.

Рассмотрим поведение интенсивностей и частот линий ЯКР при изменении температуры. На рис.1 представлены температурные зависимости частот. Интенсивности линий ν_{1-4} в интервале $100 < T < 310\text{K}$ изменяются приблизительно как $1/T$ (фактор Больцмана), однако начиная с 310K наблюдается аномально резкое уменьшение интенсивностей, так что сигналы исчезают при 320K . В то же время при 310K появляется дополнительная линия, частота которой близка к значению $\nu_{3/2 \rightarrow 1/2} = (\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4)/4$. Интенсивность этой линии, $A_{3/2 \rightarrow 1/2}$, быстро возрастает с температурой (см. врезку), но при 326K наступает насыщение. Температурный гистерезис интенсивности $A_{3/2 \rightarrow 1/2}$ практически не отмечается. Несомненно, дополнительная линия отвечает переходу $3/2 \leftrightarrow 1/2$ в парамагнитной (ПМ) фазе La_2CuO_4 в отсутствие магнитного возмущения квадрупольных уровней.

Таким образом, наблюдается сосуществование АФМ и ПМ фаз в диапазоне температур $\sim 310 \div 320\text{K}$ с плавным перераспределением их объемов, а также скачок локального поля. Такое поведение характерно для фазового перехода первого рода, размытого в некотором температурном интервале. Наиболее вероятной причиной размытия на наш взгляд могут быть неоднородности распределения кислорода, эффективно влияющие на T_N , хотя согласно ³ деоксидированные образцы имеют состав, близкий к стехиометрическому. Отметим, что если бы переход был непрерывным, но размытым, то в области сосуществования фаз наблюдалось бы уширение (размазывание) линий ν_{1-4} на весь интервал частот от ν_1 до ν_4 вследствие пространственного распределения величины подрешеточной намагниченности и, следовательно, локального поля H . Однако в области сосуществования фаз происходит "перекачка" интенсивностей линий АФМ и ПМ фаз без заметного уширения линий, что наглядно видно на рис.2.

Температурная зависимость приведенной подрешеточной намагниченности $M(T)/M(0)$ приведена на рис.3 вместе с зависимостью статической магнитной восприимчивости $\chi(T)$. Видно, что температура максимума $\chi(T)$, $T_m = 315\text{K}$, отвечает приблизительно середине области сосуществования АФМ и ПМ фаз, а скачок намагниченности при 315K составляет $\sim 30\%$. С целью определения критического индекса β высокотемпературный участок зависимости $M(T)$, предшествующий переходу первого рода, был аппроксимирован степенной зависимостью, характерной для переходов второго рода $M(T) \sim (1 - T/T_N)^\beta$. В диапазоне температур $300 \div 318\text{K}$ были получены значения $\beta \approx 0,3$ и $T_N = 327\text{K}$.

Нам представляется, что обнаруженные особенности магнитного фазового превращения в La_2CuO_4 - значительный скачок намагниченности при малом температурном гистерезисе и реализация в широком интервале температур значения критического индекса β , характерного для трехмерного магнетика при переходе второго рода, свидетельствуют о флуктуационном срыве перехода второго рода, т.е. эффекте, который наблюдается, например, в кубическом АФМ MnO ¹⁷.

Наличие орторомбического искажения решетки и магнитного взаимодействия

CuO_2 -слоев различной природы делает теоретический анализ флуктуационного срыва фазового перехода в La_2CuO_4 достаточно сложной проблемой. Принимая, однако, во внимание малость соответствующего искажения решетки ($\sim 10^{-2}$),

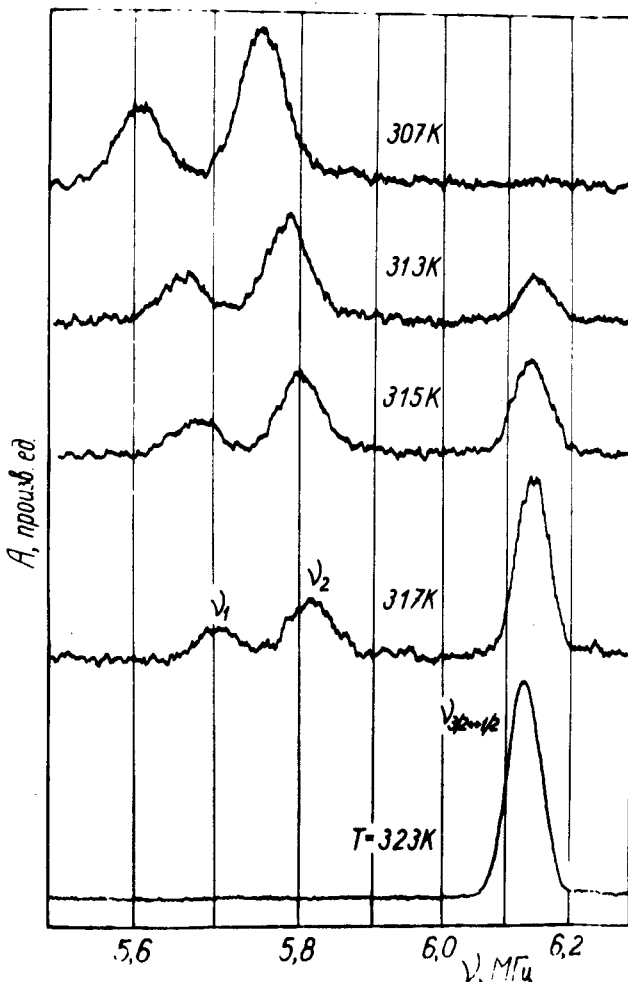


Рис. 2. Фрагмент спектра ЯКР ^{139}La в La_2CuO_4 в окрестности T_N . Не показаны линии на частотах $\nu_{3,4}$, интенсивности которых изменяются с температурой аналогично интенсивностям линий $\nu_{1,2}$. Спектр, отвечающий $T = 323\text{ K}$, записан при усилении спектрометра, уменьшенном на 12 дБ

можно в качестве простейшего приближения рассмотреть ситуацию в тетрагональном кристалле (ячейка которого совпадает с орторомбической при $a = c$) с двумя АФМ упорядоченными подсистемами CuO_2 -слоев, а искажение рассмотреть впоследствии стандартным образом как возмущение в форме (квадратичного) поля, нарушающего симметрию ¹⁸. Функционал свободной энергии в данном случае принимает вид:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{8} \int d^4r \left[\sum_{i=1}^2 \left[\tau(\varphi_i^2 + \eta_i^2) + (\nabla\varphi_i)^2 + (\nabla\eta_i)^2 + u_1(\varphi_i^4 + \eta_i^4) \right] + 2u_3\varphi^2\eta^2 + 2u_2(\varphi_1^2\varphi_2^2 + \eta_1^2\eta_2^2) \right], \quad (2)$$

где вектора $\vec{\varphi} = (\varphi_1, \varphi_2)$ и $\vec{\eta} = (\eta_1, \eta_2)$ описывают упорядочение в двух типах слоев CuO_2 , соответственно. Функционал (2) имеет дитетрагональную сим-

метрию¹⁹. Система уравнений ренормгруппы (РГ), описывающих эволюцию его параметров во флуктуационной области, может быть записана в виде:

$$\dot{u}_1 = u_1 - \frac{9}{2}u_1^2 - \frac{1}{2}u_2^2 - u_3^2; \quad \dot{u}_2 = u_2 - 3u_1u_2 - 2u_2^2 - u_3^2; \quad \dot{u}_3 = u_3(1 - 3u_1 - 2u_3 - u_2). \quad (3)$$

Среди неподвижных точек (3) одна (изотропная) имеет в нижайшем порядке по ϵ промежуточную устойчивость (что вполне естественно при $n = 4$ ²⁰). Во втором порядке по ϵ она расщепляется так¹⁹, что среди образующихся точек одна устойчива.

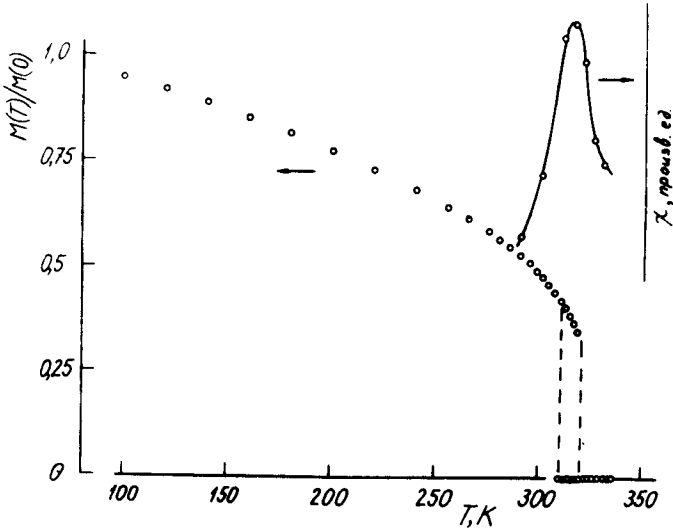


Рис. 3. Температурная зависимость приведенной подрешеточной намагниченности $M(T)/M(0)$ La_2CuO_4 по данным ЯКР ^{139}La вместе с температурной зависимостью статической восприимчивости в окрестности T_N . Штриховыми линиями показана область сосуществования АФМ и ПМ фаз

Наличие устойчивой неподвижной точки весьма существенно, поскольку ставит решение вопроса о роде перехода в зависимость от того, принадлежат ли физические затравочные параметры функционала (2) области притяжения к этой точке. Следует подчеркнуть, однако, что во всяком случае переход первого рода, индуцированный флуктуациями, возможен и в данном случае. Действительно, заметим, что в силу слабости межплоскостного взаимодействия $u_3 \ll u_1, u_2$. Вблизи плоскости $u_3 = 0$ система уравнений РГ вырождается в таковую для кубически анизотропного вещества (при $n_1 = n_2 = 2$), для которой, как хорошо известно, области ухода фазовых траекторий за границы устойчивости существуют. Род фазового перехода, таким образом, в основном определяется соотношением затравок u_1 и u_2 . Учитывая это, а также то, что при флуктуационном индуцировании фазовый переход первого рода выражен слабо (в частности гистерезис очень мал), можно предположить, что для его реализации весьма критичной оказывается процедура изготовления конкретного образца. Последнее может объяснить наблюдаемое различие данных о роде фазового перехода⁹⁻¹³ в образцах с различным содержанием кислорода. Этот вопрос требует дополнительного изучения.

Заметим в заключение, что симметричный анализ допускает, строго говоря, наличие в функционале инварианта $u_4(\vec{\varphi} \cdot \vec{n})^2$. С точки зрения флуктуационной теории он лишь усиливает тенденцию к срыву перехода на скачкообразный, так как устойчивая неподвижная точка для этой системы с u_4 отсутствует

19. Однако, для конкретного типа формирующейся в La_2CuO_4 АФМ структуры взаимодействие, содержащее скалярное произведение магнитных моментов двух подсистем, мало ($u_4 \leq u_3$) и его влияние на критическое поведение должно быть несущественным²¹.

Авторы признательны Д.А.Яблонскому за полезные обсуждения результатов эксперимента, А.А.Бушу за синтез образца, а также В.А.Гордееву и М.А.Кольцову за измерения восприимчивости.

Литература

1. Endoh Y. Phase Transitions, 1989, 15, 223.
2. Johnston D.C. et al. Physica C, 1988, 153-155, 572.
3. Jorgensen J.D. et al. Phys.Rev.B, 1988, 38, 11338.
4. Shirane et al. Phys.Rev.Lett., 1987, 59, 1613.
5. Cheong S.W. et al. Phys.Rev.B, 1989, 39, 4395.
6. Боровик-Романов А.С., Буздин А.И., Крейнс Н.М., Кротов С.С. Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 600.
7. Baryakhtar et al. Preprint ITP-88-136E, Kiev, 1988, p. 20.
8. Звездин А.К. и др. Сверхпроводимость, 1989, 2, 66.
9. Kitaoka Y. et al. J.Phys.Soc.Jpn., 1987, 56, 3024.
10. Watanabe I. et al. J.Phys.Soc.Jpn., 1987, 56, 3028.
11. Nishihara H. et al. J.Phys.Soc.Jpn., 1987, 56, 4559.
12. Lutgemeier H., Pieper M.W. Sol.St.Comm., 1987, 64, 267.
13. Zioło J. et al. Physica C, 1988, 153 - 155, 725.
14. Cheong S.W. et al. Phys.Rev.B, 1989, 39, 6567.
15. Aronson M.C. et al. Phys.Rev.B, 1989, 39, 11445.
16. Гречишкин В.С. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. М.: Наука, 1973.
17. Бразовский С.А., Дзялошинский И.Е. Письма в ЖЭТФ, 1975, 21, 360.
18. Kerszberg M., Mukamel D. Phys.Rev.B, 1978, 23, 3943.
19. Toledano J.-C et al. Phys.Rev.B, 1985, 31, 7171.
20. Brezín E. et al. Phys.Rev.B, 1974, 10, 892.
21. Иванченко Ю.М., Лисянский А.А., Филиппов А.Э. Флуктуационные эффекты в системах с конкурирующими взаимодействиями. Киев, Наук.думка, 1989.

Донецкий физико-технический институт
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию
23 августа 1990 г.
После переработки
15 октября 1990 г.