

Особенности переноса заряда вблизи температуры Нееля в La_2CuO_4 , как свидетельство перехода от состояния спиновой жидкости к двухподрешеточному антиферромагнетику

О. Е. Парфенов¹⁾, А. А. Никонов

Российский научный центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

Поступила в редакцию 22 июня 2004 г.

Проведено исследование температурных зависимостей электросопротивления и термоэдс монокристаллов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ с $x \cong 0.003$ и $\delta < 0.005$. В области температур $100 \div 400$ К в плоскости CuO_2 наблюдается двумерная прыжковая проводимость по соседним акцепторным узлам. Во всех исследуемых кристаллах обнаружено существенное различие в переносе заряда выше и ниже температуры Нееля, что свидетельствует о сильном влиянии на транспорт заряда в плоскости CuO_2 потери двухподрешеточного антиферромагнитного порядка. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что выше точки Нееля реализуется состояние резонансных валентных связей (RVB) бозевского типа.

PACS: 74.25.Fy, 74.72.Dn, 75.50.Pp

В отсутствие допирования купратные ВТСП представляют собой моттовские диэлектрики и являются хорошей реализацией, с небольшими отклонениями от точной модели, двумерного гейзенберговского антиферромагнетика со спином $1/2$ на квадратной решетке [1], с большим обменным интегралом $J_{\parallel} \approx 1600$ К. Проблема основного состояния этого 2D квантового антиферромагнетика остается открытой. 2D гейзенберговский квантовый антиферромагнетик на квадратной решетке может иметь как неелевское основное состояние – двухподрешеточный спиновый кристалл, так и другие спиновые состояния, реализацией которых в первую очередь является спиновая жидкость [2], которую следует отличать по типу низкоэнергетических спиновых возбуждений: бозонная резонансная валентная связь (RVB) [3] и фермиевская RVB [4].

При малых уровнях допирования ВТСП и низких температурах эксперимент свидетельствует [1] о том, что медная магнитная система в плоскости CuO_2 образует антиферромагнитную решетку с дальним порядком. Однако возникновение наблюдаемого трехмерного антиферромагнитного порядка обусловлено слабыми негейзенберговскими спиновыми взаимодействиями: межплоскостным взаимодействием $J_{\perp}/J_{\parallel} \sim 10^{-5}$ и анизотропией взаимодействия в плоскости CuO_2 $J_{xy}/J_{\parallel} \sim 10^{-4}$. Нейтронные исследования [1, 5] температурной зависимости корреляционной длины при $T > T_N$ в La_2CuO_4 показывают, что магнитная система медных спинов

находится в режиме низкотемпературных перенормированных классических флуктуаций. Этот результат одинаково хорошо теоретически описывается как моделью спинового кристалла [6], так и моделями спиновой жидкости: бозе-RVB [7] и ферми-RVB [8]. Однако спиновый кристалл и спиновая жидкость существенно различаются своими магнитными возбуждениями. Выполненные экспериментальные исследования магнитных возбуждений La_2CuO_4 по всей зоне Бриллюэна [1, 8], с помощью неупругого рассеяния нейтронов, показали, что дисперсионные кривые спиновых возбуждений хорошо описываются, как спин-волновой теорией, с учетом квантовых флуктуаций, так и моделями спиновой жидкости – бозевской RVB [9] и фермиевской RVB [10]. Только экспериментальные результаты по рамановскому рассеянию и инфракрасному поглощению в купратах заметно лучше описываются RVB теорией [10]. Таким образом, поиск новых экспериментальных фактов, которые позволяют определить магнитное состояние ВТСП в состоянии моттовского диэлектрика является важной задачей.

Известно [11–13], что дырка, введенная в плоскость CuO_2 , по-разному реагирует на неелевское, бозе-RVB и ферми-RVB состояния. Следует ожидать, что вследствие большой корреляционной длины антиферромагнитных флуктуаций [5] (это сотни ангстрем вблизи точки Нееля) аномалии в переносе заряда будут проявляться только при переходе спиновый кристалл – спиновая жидкость. В предыдущей нашей работе [14] для кристаллов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ с $T_N > 310$ К было обнаружено значительное различие в поведении

¹⁾e-mail: parfenov@issph.kiae.ru

переноса заряда выше и ниже T_N (рис.1). Однако на кристаллах $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ с $T_N < 300$ К проявляются гистерезисные явления, которые обусловлены подвижным кислородом. Поэтому в свете выше изло-

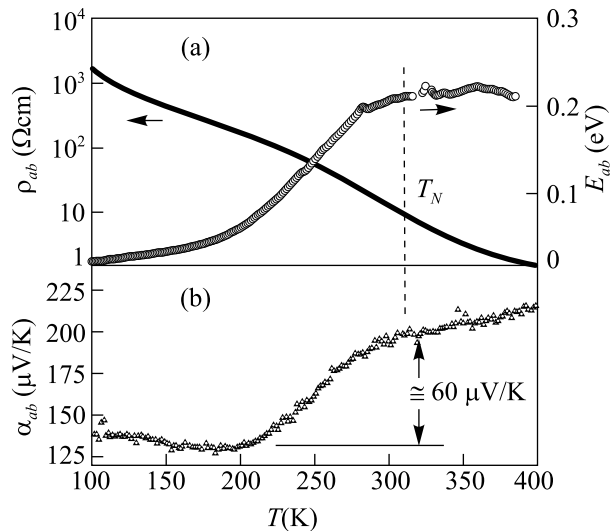


Рис.1. Электросопротивление $\rho_{ab}(T)$, локальная энергия активации проводимости $E_{ab}(T) = d(\ln(\rho_{ab}(T)))/d(T^{-1})$ (a) и термоэдс $\alpha_{ab}(T)$ (b) в плоскости CuO_2 для кристалла $\text{La}_2\text{CuO}_{4.0013}$ с $T_N = 315$ К

женной проблемы необходимы дальнейшие исследования переноса заряда на кристаллах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, в которых нет эффектов, связанных с подвижностью допанта.

Нами были выращены монокристаллы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве путем медленного 2–3 К/ч охлаждения расплава. Использовались тигли из окиси циркония. Механически из тигля были извлечены кристаллы в виде пластинок и пирамид с характерным размером $\approx 1\text{--}5$ мм и весом $\approx 1\text{--}15$ мг. Ориентацию, параметры решетки и мозаичность кристаллов определяли методом рентгеновской монокристаллической дифрактометрии. Мозаичность полученных кристаллов вдоль оси c не превосходила 0.05° . Удаление сверхстехиометрического кислорода происходило отжигом при парциальных давлениях кислорода $< 2 \cdot 10^{-5}$ атм и температурах ≤ 950 К. Параметры решетки выращенных кристаллов соответствовали литературным данным по системе La_2CuO_4 . Известные концентрационные зависимости параметра c для системы La_2CuO_4 , допированной кислородом [15] и стронцием [16], позволили по закону Вегарда оценить концентрацию

кислорода и стронция с возможной ошибкой до 20% от абсолютного значения концентрации.

Измерения транспортных свойств монокристаллов проводились стандартными контактными методами на постоянном токе, омические контакты получали вжиганием серебряной пасты в кристаллы. Температурные измерения электросопротивления проводились в плоскости ab и вдоль оси c . В используемом температурном интервале анизотропия ρ_c/ρ_{ab} менялась в диапазоне $10^2 \cdot 10^4$, поэтому в дальнейшем транспорт носителей в плоскости CuO_2 можно рассматривать как двумерный. Как показывают измерения электросопротивления антиферромагнитных полупроводников с прыжковой проводимостью [17, 18], если и существуют аномалии вблизи T_N , то они имеют вид слабых изломов в координатах $\ln(\rho(T))$ от $1/T$. Поэтому, как и в работе [14], нами проведены измерения $\rho_{ab}(T)$, достаточно точные для определения из них локальной энергии проводимости $E_{ab}(T) = d(\ln(\rho_{ab}(T)))/d(T^{-1})$, см. рис.1а–3а. Одновременно с $\rho_{ab}(T)$ измерялась термоэдс $-\alpha_{ab}(T)$, см. рис.1б–3б.

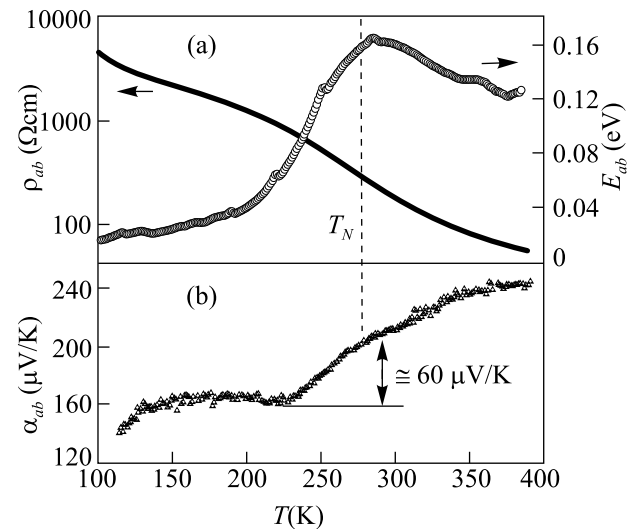


Рис.2. Электросопротивление $\rho_{ab}(T)$, локальная энергия активации проводимости $E_{ab}(T) = d(\ln(\rho_{ab}(T)))/d(T^{-1})$ (a) и термоэдс $\alpha_{ab}(T)$ (b) в плоскости CuO_2 для кристалла $\text{La}_{1.997}\text{Sr}_{0.003}\text{CuO}_4$ с $T_N = 275$ К

Определение T_N в кристаллах проводилось с помощью измерений дифференциальной магнитной восприимчивости $\chi_{\perp}(T) = dM_c/dH_{\perp}$ по максимуму $\chi_{\perp}(T)$ (рис.4б), благодаря присутствующему в этой системе скрытому слабому ферромагнетизму со взаимодействием Дзялошинского–Мория, $J_{DM}/J_{\parallel} \approx$

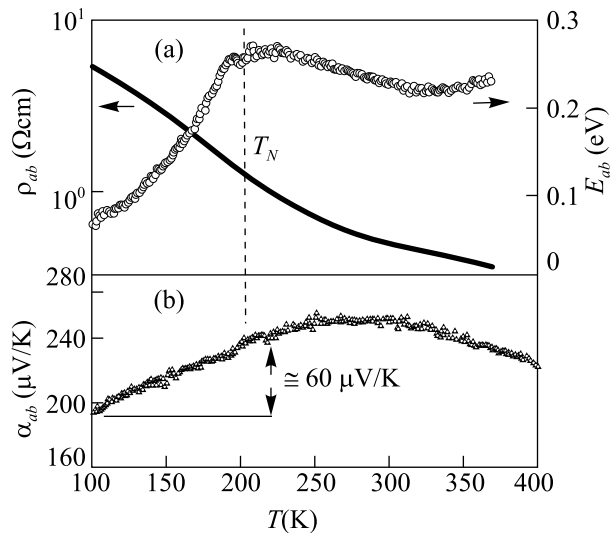


Рис. 3. Электросопротивление $\rho_{ab}(T)$, локальная энергия активации проводимости $E_{ab}(T) = d(\ln(\rho_{ab}(T)))/d(T^{-1})$ (а) и термоэдс $\alpha_{ab}(T)$ (б) в плоскости CuO_2 для кристалла $\text{La}_{1.997}\text{Sr}_{0.003}\text{CuO}_{4.005}$ с $T_N = 200$ К

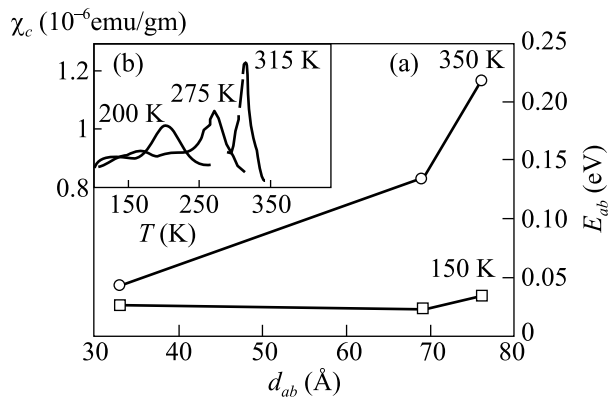


Рис. 4. Зависимость локальной энергии активации проводимости $E_{ab}(T)$ при $T = 350$ К и 150 К от расстояния между соседними акцепторными узлами d_{ab} (а) и магнитная восприимчивость $\chi_c(T)$ (б) для монокристаллов $\text{La}_{1.997}\text{Sr}_{0.003}\text{CuO}_{4.005}$ ($T_N = 200$ К), $\text{La}_{1.997}\text{Sr}_{0.003}\text{CuO}_4$ ($T_N = 275$ К) и $\text{La}_2\text{CuO}_{4.0013}$ ($T_N = 315$ К)

$\approx 10^{-2}$. Ошибка в определении T_N по температуре составляла ± 5 К.

Исследование транспортных свойств монокристалла $\text{La}_{1.997}\text{Sr}_{0.003}\text{CuO}_4$ и $\text{La}_{1.997}\text{Sr}_{0.003}\text{CuO}_{4.005}$ показали схожесть с данными, полученными для монокристалла La_2CuO_4 , допированного только кислородом при $\delta < 0.0015$. Обнаруженные особенности переноса заряда в окрестности температуры Нееля свидетельствуют о сильном влиянии на транспорт заряда потери двухподрешеточного антиферромагнитного порядка. Выше T_N проявляется сильная

локализация носителей заряда так, что при понижении температуры ниже T_N локальная энергия активации $E_{ab}(T) = d(\ln \rho_{ab}(T))/d(T^{-1})$ падает примерно в несколько раз (рис.4а). При повышении температуры выше T_N проявляется “парамагнитный” спиновый вклад в термоэдс $\Delta\alpha_{ab} = e/k \cdot \ln 2 \approx 60$ мкВ/К (рис.2б, 3б).

Для понимания природы обнаруженных особенностей переноса заряда укажем на важнейшие черты транспорта носителей заряда вблизи точки Нееля в наших кристаллах. Сравнивая температурные зависимости $E_{ab}(T)$ с $\alpha_{ab}(T)$, можно утверждать, что термоэдс $\alpha_{ab}(T)$ не содержит активационного вклада $E_{ab}(T)/T$. На основании этого можно сказать (см., например, [17–19]), что транспорт заряда происходит прыжками вблизи уровня Ферми и определяющий вклад в $E_{ab}(T)$ вносит поляронный эффект. Для кристаллов, слабо допированных кислородом, мы показали [14], что под поляронным эффектом следует понимать поляронное искажение решетки, вызываемое дыркой, локализованной на акцепторе, образующей глубокий ≈ 1 эВ примесный уровень внутри щели шириной ≈ 2 эВ. Термоэдс $\alpha_{ab}(T)$ выше T_N в образце, допированном кислородом и стронцием (рис.3б), имеет слабую температурную зависимость, указывая на близость примесных уровней Sr и O. Во всех исследуемых кристаллах в области температур 100–400 К (вне области аномалий) поведение проводимости и термоэдс в плоскости ab характерно для прыжкового транспорта между ближайшими примесными центрами [19]. Здесь примесный центр не является аналогом синглета Жанга–Райса, а представляет собой хорошо определенный кластер, состоящий из локализованной на кислороде дырки и из небольшого числа медных спинов, с полным спином $1/2$, что предсказано теорией [20, 21 и ссылки там] и подтверждено экспериментом [14, 21].

Для установления природы связи между особенностями переноса заряда и изменениями магнитной системы медных спинов важно сравнение масштабов антиферромагнитных флуктуаций ξ_{AF} и среднего расстояния между соседними примесными центрами $d_{ab} \cong 3.8/(x + 2\delta)^{1/2}$ Å (рис.4б). Сравним значения d_{ab} с корреляционной длиной антиферромагнитных флуктуаций ξ_{AF} , полученной из нейтронных экспериментов [5, 22, 23], выполненных для кристаллов La_2CuO_4 с разными $T_N = 195 \div 325$ К и при разных температурах. Так для образца с $T_N = 325$ К [5] $\xi_{AF}(400 \text{ К}) \approx 270$ Å и $\xi_{AF}(330 \text{ К}) \geq 600$ Å, а для образца с $T_N = 195$ К [23] $\xi_{AF}(400 \text{ К}) \approx 80$ Å и $\xi_{AF}(195 \text{ К}) \approx 400$ Å. Можно сказать, что для $T \leq 400$ К для наших образцов среднее расстояние

между примесными центрами всегда меньше корреляционной длины антиферромагнитных флуктуаций d_{ab} . Если наблюдаемые антиферромагнитные флуктуации являются отражением формирования неелевского порядка, то вряд ли можно ожидать какого-нибудь изменения в транспорте заряда в плоскости CuO_2 при появлении дальнего магнитного порядка.

При прыжковой проводимости поведение термоэдс $-\alpha(T)$ представляет значительный интерес в области магнитных переходов [19]. Обычно термоэдс при прыжковом переносе поляронов рассматривается [24] как изменение энтропии (отнесенной к единичному заряду $-e$), обусловленное различными факторами транспорта заряда. Для диффузионной части термоэдс: $e \cdot \alpha(T) = \Delta S_C + \Delta S_M$, где ΔS_C – изменение конфигурационной энтропии для бесспиновой частицы, а ΔS_M – изменение магнитной энтропии. Мотт предположил для всех ферми-стекольных систем [19], что для прыжкового транспорта заряда выше T_N в термоэдс должна входить составляющая $\Delta S_M = k \cdot \ln 2$, обусловленная свободными спинами примесных состояний.

Для La_2CuO_4 ниже T_N взаимодействие i -го примесного кластера со спином $\sigma_i = 1/2$ с антиферромагнитным окружением имеет [21] два вклада – обменный вклад с $J_i \approx J_{\parallel}$ и вклад от взаимодействия Дзялошинского–Мория. В приближении молекулярного поля

$$H_i \approx \sigma_i (J_i \cdot \mathbf{m}_i + [\mathbf{m}_i \cdot \boldsymbol{\omega}_i]), \quad (1)$$

где \mathbf{m}_i – вектор плотности магнитного момента вблизи i -го акцептора и $\boldsymbol{\omega}_i$ – вектор локальной ромбичности, усиленный поляронным эффектом. При $T < T_N$ с учетом сильного решеточного поляронного эффекта, наблюдаемым нами в La_2CuO_4 при низких уровнях допирования ~ 0.1 эВ, $H_i \gg kT_N$. Тогда спин примесного кластера связан с антиферромагнитной решеткой и его вклад в магнитную энтропию пренебрежимо мал.

Выше T_N , с учетом развитых 2D антиферромагнитных флуктуаций $\xi_{AF} \sim 100 \text{ \AA}$, взаимодействие i -го примесного кластера с антиферромагнитным окружением можно оставить в виде (1), заменив вектор плотности магнитного момента его статистическим средним $\langle \mathbf{m}_i \rangle$ по времени тепловых флуктуаций спина примесной дырки $\tau_s \sim \hbar/kT \approx 3 \cdot 10^{-14} \text{ с}$ ($T \approx 300 \text{ К}$). Если выше T_N антиферромагнитные флуктуации неелевского параметра порядка, то характерное время флуктуаций вектора \mathbf{m}_i на корреляционной длине ξ_{AF} : $\tau_{AF} \approx 1/\omega_{AF} \approx 10^{-12} \cdot 10^{-13} \text{ с}$, где $\hbar\omega_{AF}$ – характерная энергия антиферромагнитных флуктуаций для La_2CuO_4 [5] – $\hbar\omega_{AF} \approx 0.02$

(T)^{1/2}/ ξ_{AF} [эВ]. Итак: величина τ_{AF} более чем на порядок превышает время тепловых флуктуаций спина примесной дырки τ_s , то есть флуктуации неелевского параметра порядка являются квазистационарными и $\langle \mathbf{m}_i \rangle \approx \mathbf{m}_i$. В этом случае взаимодействие (1) превышает температуру Нееля, следовательно, спин примесного кластера связан с медными спинами и магнитный вклад $\Delta S_M/e$ в термоэдс проявляться не должен.

Иная ситуация для спиновой жидкости La_2CuO_4 [4, 13], где большинство пар соседних медных спинов остаются фиксированными лишь в течение $\tau_{RVB} \sim \hbar/J_{\parallel} \approx 5 \cdot 10^{-15} \text{ с}$, что на порядок меньше времени тепловых флуктуаций спина примесного кластера, то есть $\langle \mathbf{m}_i \rangle \approx 0$ и $H_i \approx 0$. Таким образом, при переходе 3D неелевский антиферромагнетик \rightarrow 2D спиновая жидкость, спин примесной дырки становится свободным. В термоэдс появляется магнитный вклад $\Delta S_M/e = k/e \cdot \ln 2 \approx 60 \text{ мкВ/К}$ как проявление примесного парамагнетизма, что и наблюдается в нашем эксперименте (рис.1b, 2b, 3b). Трудно объяснить наблюдаемый эффект – сильного уменьшения энергии активации прыжковой проводимости при $T < T_N$ (рис.1a–4a), в рамках обычного прыжкового транспорта, так как вероятность прыжка на соседний примесный узел с учетом квантовых эффектов [25] слабо зависит от магнитного состояния узла. Однако заметим рис.4а, что изменение $\Delta E_{ab} = E_{ab}(350 \text{ К}) - E_{ab}(150 \text{ К})$ и сама энергия активации $E_{ab}(T > T_N)$ сильно зависят от расстояния между ближними примесными кластерами. Это можно объяснить, связав решеточный поляронный эффект с эффектом магнитной струны, возникающей во время прыжка дырки. Согласно проведенным измерениям термоэдс, энергия активации в основном обусловлена поляронным эффектом. Поэтому можно положить $E_{ab}(T) \approx W_p(T)$, где $W_p(T)$ – энергия поляризации решетки, которая равна, согласно [19],

$$W_p(T) = e^2/(4 \cdot \varepsilon_p) \cdot (1/r_p - 1/d_{ab}), \quad (2)$$

где r_p – радиус локализации примесной дырки, $1/\varepsilon_p = 1/\varepsilon_{\infty} - 1/\varepsilon_0$ – разность обратных величин оптической и статической диэлектрических проницаемостей при малом допировании для La_2CuO_4 $1/\varepsilon_p \approx 1/6$ [22]. При туннелировании дырки на соседний примесный центр дырка оставляет за собой “виртуальную” струну нарушенных антиферромагнитных связей и механизм дополнительной локализации дырки заключается в “струнном” эффекте. В неелевском антиферромагнетике и ферми-RVB состоянии “струна” залечивается обменным взаимодействием, благодаря поперечным флуктуациям спинов меди, и дыр-

ка приобретает конечную подвижность. В модели бозевского RVB состояния [3, 12, 13], кроме ближних корреляций, существуют и дальние антиферромагнитные парные корреляции. Из-за короткодействия обменного взаимодействия разрыв дальних корреляций “не залечивается”, что приводит к уменьшению вероятности прыжка дырки. При этом вероятность перехода дырки с заполненного акцептора на пустой экспоненциально зависит от длины прыжка, то есть от длины струны и соответственно числа не залеченных связей. Это приводит к уменьшению радиуса примесного состояния r_p , и, согласно (2), к увеличению энергии активации $E_{ab}(T)$.

Таким образом, измерения электросопротивления и термоэдс на слабодегированных кислородом и стронцием монокристаллах La_2CuO_4 показали, что выше T_N проявляется дополнительная локализация носителей заряда. При понижении температуры вблизи температуры Нееля исчезает магнитный вклад в термоэдс, что связано, по-видимому, с образованием ниже T_N магнитного полярона [26]. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что для La_2CuO_4 выше точки Нееля реализуется состояние спиновой жидкости резонансных валентных связей бозевского типа.

Авторы благодарны А. Ф. Барабанову и Л. А. Максимова за полезное обсуждение результатов, а также признательны А. А. Чернышову и Н. А. Черноплекову за внимание и поддержку данной работы.

1. E. Manousakis, Rev. Mod. Phys. **63**, 1 (1991).
2. S. Liang, B. Doucot, and P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett. **61**, 365 (1988).
3. Y. C. Chen and Z. Y. Weng, Phys. Rev. **B53**, 289 (1996).
4. P. W. Anderson, Science **235**, 1196 (1987).
5. R. J. Birgeneau, M. Greven, M. A. Kastner et al., Phys. Rev. **B59**, 13788 (1999).
6. S. Chakravarty, B. I. Halperin, and D. R. Nelson, Phys. Rev. **B39**, 2344 (1989).
7. A. Auerbach and D. P. Arovas, Phys. Rev. Lett. **61**, 617 (1988).
8. S. I. Belov and B. I. Kochelaev, Solid St. Comm. **103**, 249 (1997).
9. R. Coldea, S. M. Hayden, G. Aeppli et al., Phys. Rev. Lett. **86**, 5377 (2001).
10. C. M. Ho, V. N. Muthukumar, M. Ogata, and P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett. **86**, 1626 (2001).
11. R. Hayn, A. F. Barabanov, J. Schulenburg, and J. Richter, Phys. Rev. **B53**, 11714 (1996).
12. D. N. Sheng, Y. C. Chen, and Z. Y. Weng, Phys. Rev. Lett. **77**, 5102 (1996).
13. Z. Y. Weng, V. N. Muthukumar, D. N. Sheng, and C. S. Ting, Phys. Rev. **B63**, 075102 (2001).
14. О. Е. Парфенов, А. А. Никонов, С. Н. Барило, Письма в ЖЭТФ **76**, 719 (2002).
15. J. C. Grenier, N. Laqueyte, A. Wattiaux et al., Physica **C202**, 209 (1992).
16. S. Wakimoto, S. Veki, Y. Endoh, and K. Yamada, Phys. Rev. **B62**, 3547 (2000).
17. Поляроны, под ред. Ю. А. Фирсова, М.: Наука, 1975.
18. А. А. Самохвалов, Н. А. Виглин, Б. А. Гижевский и др., ЖЭТФ **103**, 951 (1993).
19. Н. Мотт, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах, М.: Мир, 1982 (N. F. Mott and E. A. Davis, *Electron processes in non-crystalline materials*, Clarendon Press, Oxford, 1979).
20. K. J. von Szczerpanski, T. M. Rice, and F. G. Zhang, Europhys. Lett. **8**, 797 (1989); K. M. Rabe and R. N. Bhatt, J. Appl. Phys. **69**, 4508 (1991).
21. А. О. Гоголин, А. С. Иоселевич, ЖЭТФ **98**, 681 (1990); Письма в ЖЭТФ **51**, 154 (1990).
22. M. A. Kastner, R. J. Birgenau, G. Shirane, and Y. Endoh, Rev. Mod. Phys. **70**, 897 (1998).
23. Y. Endoh, K. Yamada, R. J. Birgeneau et al., Phys. Rev. **B37**, 7443 (1988).
24. D. Emin, Phys. Rev. **B59**, 6205 (1999).
25. W. F. Brinkman and T. M. Rice, Phys. Rev. **B2**, 1324 (1970).
26. L. A. Maksimov, A. F. Barabanov, E. Zgsinas, and O. V. Urazaev, Pis'ma v ZhETF **66**, 173 (1997).