

ЭЛЕКТРОННОЕ ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ В  $TmBa_2Cu_4O_8$ М.А.Теплов<sup>1)</sup>, Е.В.Крюков, А.В.Дуглав, А.В.Егоров<sup>2)</sup>, К.Мори<sup>3)</sup>Казанский государственный университет  
420008 Казань, Россия

Поступила в редакцию 25 декабря 1995 г.

После переработки 11 января 1996 г.

Изучены спектры ЯКР  $Cu(2)$  в сверхпроводнике  $TmBa_2Cu_4O_8$  при температурах от 300 до 4.2К. Спектры обработаны в предположении, что линия ЯКР каждого изотопа содержит две компоненты гауссовой формы – узкую ( $n$ ) и широкую ( $b$ ). Обнаружено, что частоты ЯКР имеют минимум при температуре  $T^* = 150$  К. Компоненты спектра имеют близкие частоты в области температур от  $T^*$  до 4.2К, однако при  $T > T^*$  их частоты заметно расходятся. Обе компоненты уширяются при понижении температуры, однако это уширение происходит особенно быстро при  $T < T^*$ . Относительная интенсивность узкой компоненты  $I_n/(I_n + I_b)$  равна  $1/6$  при  $T = 225 \div 160$  К, скачком возрастает при  $T = T^*$  и остается постоянной ( $1/3$ ) при  $T$  от 125 до 4.2К. Анализ экспериментальных данных показывает, что аномальная температурная зависимость спектров ЯКР  $Cu(2)$  может быть следствием электронного фазового расслоения в плоскостях  $CuO_2$  при  $T \leq T^*$ .

PACS 71.45.Lg, 74.72.Bk, 76.60.Cv

Известно, что при охлаждении слабодопированных (underdoped) слоистых купратов задолго до перехода их в сверхпроводящее состояние в спектре спиновых возбуждений меди появляется щель (spin gap). Хотя эффект спиновой щели обсуждается в литературе более пяти лет, происхождение щели остается не вполне ясным до сего времени. В соединениях семейства  $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$  ( $n = 0, 1, 2$ ) этот эффект проявляется в температурной зависимости скорости  $1/T_1$  спин-решеточной релаксации ядер  $Cu(2)$ , принадлежащих плоскостям  $CuO_2$  [1]: при высоких температурах величина  $1/T_1 T$  подчиняется соотношению  $1/T_1 T = a/(T - \theta) + const$  (напоминающему комбинацию закона Кюри–Вейсса и закона Корринги), но при достаточно низких температурах отклоняется от него и быстро падает, образуя, таким образом, максимум при некоторой температуре  $T^*$ , существенно более высокой, чем критическая температура  $T_c$ . Мы обратили внимание на то, что в сверхпроводнике  $YBa_2Cu_4O_8$  эта немонотонная зависимость коррелирует с температурной зависимостью частоты  $\nu_2$  ЯКР  $Cu(2)$  [2]: в области температур от 600 К до  $T^* \sim 170$  К частота  $\nu_2$  уменьшается, а при дальнейшем охлаждении возрастает и перестает изменяться лишь в области низких температур  $T \ll T_c = 81$  К. Как известно [3], градиент электрического поля (ГЭП) на ядрах меди  $Cu^{2+}$  содержит два вклада разных знаков – “решеточный” и “электронный”. Вклад от  $3d$ - и  $3p$ -электронов меди по абсолютной величине больше решеточного, и если он слабо зависит от температуры, то возрастание решеточного вклада при охлаждении образца, имеющее место благодаря сжатию кристаллической решетки

<sup>1)</sup>e-mail: mikhail.teplov@ksu.ru<sup>2)</sup>KFA Juelich, Germany.<sup>3)</sup>K.Mori, Muroran Institute of Technology, Muroran, Hokkaido 050, Japan.

и уменьшению межатомных расстояний, должно приводить к уменьшению суммарного ГЭП и наблюдаемой частоты ЯКР меди. С этой точки зрения вполне естественным выглядит монотонное уменьшение частоты  $\nu_1$  ЯКР "цепочечной" меди Cu(1) в том же образце  $YBa_2Cu_4O_8$  в интервале от 600 К до гелиевых температур [2]. Что же касается возрастания частоты  $\nu_2$  при  $T < T^*$ , то его приходится связать либо с усилением температурной зависимости электронного вклада в ГЭП, либо с ослаблением температурной зависимости решеточного вклада; последнее вполне возможно, если в силу каких-то причин происходит перераспределение (уменьшение) зарядов лигандов. Примечательно, что при  $T < T^*$  возрастает не только частота  $\nu_2$ , но и неоднородная ширина линий ЯКР Cu(1) и Cu(2) [2, 4].

Чтобы понять причины аномальной температурной зависимости спектров ЯКР меди в  $YBa_2Cu_4O_8$  и убедиться в том, что они характерны также для других соединений 1-2-4-8, мы исследовали ЯКР Cu(2) в изоструктурном соединении  $TmBa_2Cu_4O_8$  ( $T_c = 80$  К) при температурах от 300 до 4.2 К. Конечная цель этих исследований состояла в получении сведений, которые могли бы пролить свет на происхождение "спиновой щели". Эксперименты показали, что по характеристикам ЯКР меди соединения тулия и иттрия почти одинаковы. Мы обнаружили, что линия ЯКР Cu(2) каждого изотопа при комнатной температуре имеет "тонкую структуру", то есть в действительности представляет собой суперпозицию 6 или более почти неразрешенных линий. При охлаждении образца до  $\sim 200$  К тонкая структура исчезает и наблюдаемая линия ЯКР вначале сужается, но при дальнейшем понижении температуры  $T < T^* = 150$  К она уширяется и изменяет свою форму. Анализ экспериментальных результатов приводит к заключению, что аномальная температурная зависимость спектров ЯКР Cu(2) в  $TmBa_2Cu_4O_8$  может быть связана с эффектом электронного фазового расслоения в плоскостях  $CuO_2$  при температурах  $T \leq T^*$ .

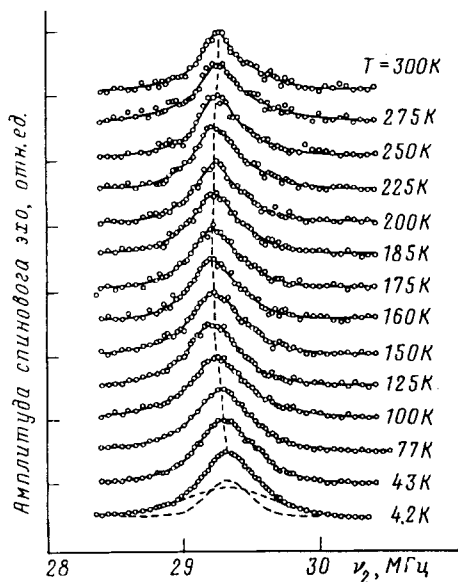


Рис.1. Спектры ЯКР  $^{63}Cu(2)$  в  $TmBa_2Cu_4O_8$ : длительности  $\pi/2$  и  $\pi$ -импульсов 5 и 10 мкс, интервал между ними 40 мкс

Образец  $TmBa_2Cu_4O_8$  был синтезирован с использованием техники горячего изостатического сжатия [5]. Спектры ЯКР  $Cu(2)$  снимались путем сканирования частоты и измерения амплитуды спинового эха. Эксперименты показали, что частоты ЯКР  $^{63}Cu(2)$  и  $^{65}Cu(2)$  имеют минимум при  $T^* = 150$  К (рис.1) и что ширина линий обоих изотопов, измеренная на половине высоты, монотонно увеличивается при понижении температуры, как в образце  $YBa_2Cu_4O_8$  [2, 4], то есть не обнаруживая никаких особенностей вблизи  $T^*$ . Поскольку линии ЯКР обоих изотопов оказались явно асимметричными, для описания их формы мы выбрали кривую, представляющую собой сумму двух гауссианов (рис.1). Результаты такого разложения для изотопа  $^{63}Cu$  показаны на рис.2. Как видно, обе компоненты спектра – узкая ( $n$ ) и широкая ( $b$ ) имеют почти одинаковые частоты в области температур от  $T^* = 150$  К до 4.2 К, но при  $T > T^*$  их частоты заметно расходятся (рис.2a). Обе компоненты уширяются на 130–150 кГц при понижении температуры, однако это уширение происходит особенно быстро при  $T < T^*$  (рис.2b, c). Линия ЯКР изотопа  $^{65}Cu$ , имеющего меньший квадрупольный момент, уширяется при низких температурах заметно меньше, чем линия ЯКР  $^{63}Cu$ ; это означает, что неоднородное уширение линий ЯКР при низких температурах обусловлено разбросом ГЭП на ядрах  $Cu(2)$ . Относительная интенсивность (интегральная) узкой компоненты  $I_n/(I_n + I_b)$ , составляющая в области температур 225–160 К приблизительно 1/6, скачком возрастает при  $T = T^*$  и в области температур от 125 до 4.2 К остается приблизительно на уровне 1/3 (рис.2d). Ниже мы объясняем основные особенности температурной зависимости спектра ЯКР  $Cu(2)$ , исходя из предположения, что в плоскостях  $CuO_2$  имеются два типа центров  $Cu^{2+}$ , различающихся расстоянием до соседних атомов кислорода [6].

1. Мы полагаем, что необычное возрастание частоты ЯКР в области температур от 150 до 4.2 К обусловлено, в основном, уменьшением решеточного вклада в ГЭП из-за возрастающей плотности дырок на ближайших к резонирующим центрам  $Cu^{2+}(2)$  атомах кислорода  $O(2)$  и  $O(3)$ . Действительно, увеличение концентрации дырок вблизи  $Cu(2)$  может произойти за счет оттока их от цепей  $CuO$  и просто за счет перераспределения зарядов в плоскостях  $CuO_2$ . Первое исключить нельзя: уменьшение частоты ЯКР  $Cu(1)$  при  $T < T^*$  (наблюдаемое, как мы думаем, по причине роста решеточного вклада в ГЭП) может быть обязано как сжатию решетки, так и увеличению эффективного отрицательного заряда атомов кислорода  $O(1)$  в цепях  $CuO$  и "мостикового" кислорода  $O(4)$ . Однако малость этих изменений частоты  $\nu_1$  (от 19.835 МГц при 150 К до 19.815 МГц при 77 К) в сравнении с приростом  $\nu_2$  (приблизительно 50 кГц в том же интервале температур) заставляет предположить, что при  $T < T^*$  происходит перераспределение зарядов в плоскостях  $CuO_2$  и расслоение последних на области с различной концентрацией кислородных дырок. В антиферромагнетике структура спиновой подрешетки плоскости  $CuO_2$  представляет собой вытянутые вдоль направления  $[110]$  (чередующиеся вдоль  $[1\bar{1}0]$ ) ряды  $Cu^{2+}$  с противоположными направлениями спинов. Имея в виду известную тенденцию дырок к образованию одномерных структур типа "доменных стенок" [7, 8], можно допустить, что в результате расслоения зарядов плоскости  $CuO_2$  разбиваются на чередующиеся полосы (stripes) с повышенной и пониженной концентрацией кислородных дырок. Две возможные конфигурации таких полос (прямые полосы вдоль  $[110]$  и зигзагообразные полосы

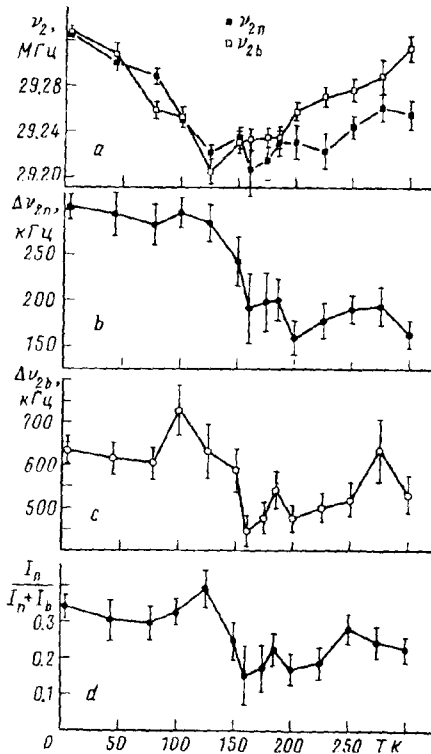


Рис.2. Температурная зависимость параметров спектров ЯКР  $^{63}\text{Cu}(2)$  в двухкомпонентном представлении: *a* – частота узкой (*n*) и широкой (*b*) компонент гауссовой формы ( $\square - \nu_{2n}$ ,  $\square - \nu_{2b}$ ), *b* – среднеквадратичная ширина узкой компоненты, *c* – среднеквадратичная ширина широкой компоненты, *d* – относительная интенсивность узкой компоненты спектра

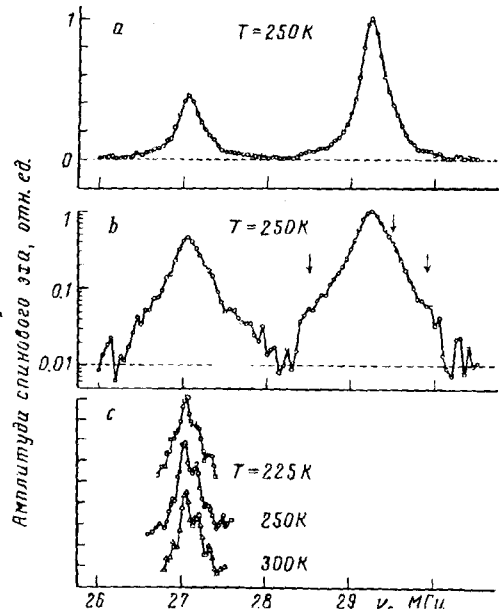


Рис.3. Спектры ЯКР  $\text{Cu}(2)$  в  $\text{TmBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ : *a* – амплитуда спинового эха в линейном масштабе, длительности  $\pi/2$  и  $\pi$ -импульсов 3 и 6 мкс, интервал между ними 12 мкс; *b* – тот же спектр, амплитуда эха дана в логарифмическом масштабе; пунктирной линией обозначен средний уровень шумов; *c* – спектры ЯКР  $^{63}\text{Cu}(2)$ : длительности импульсов 3 и 6 мкс, интервал между ними 32 мкс

вдоль  $[100]$  с периодом  $2a$ ) были предложены в работе [9]. Оба варианта расслоения приводят к образованию так называемых "спиновых лестниц" (spin ladders [10]), в которых спины меди связаны сильным антиферромагнитным взаимодействием (в купратах  $J = 1500$  К). Спиновые лестницы разделены проводящими полосами, в которых антиферромагнитные корреляции ослаблены дырками. Авторы работы [10] показали, что в периодической структуре из "лестниц", связанных между собой слабым взаимодействием  $\lambda'J$ , спектр спиновых возбуждений характеризуется наличием щели шириной от  $0.5J$  при  $\lambda' = 0$  до 0 при  $\lambda' \approx 0.25$ . Таким образом, электронное фазовое расслоение в плоскостях  $\text{CuO}_2$  естественным образом объясняет феномен "спиновой щели" в слоистых купратах и, более того, объясняет наблюдаемое в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  уменьшение ширины щели при уменьшении кислородного индекса [11].

2. Подтверждение ленточной модели расслоения [9] мы находим в относительной интенсивности узкой компоненты спектра ЯКР  $\text{Cu}(2)$   $I_n / (I_n + I_b) = 1/3$

при низких температурах: по-видимому, соотношение  $I_n : I_b = 1 : 2$  просто означает, что узкая компонента спектра обязана атомам Cu(2) в центре проводящих лент, а широкая компонента – атомам Cu(2) на краях этих лент, то есть атомам меди, образующим "спиновую лестницу". Соотношение 1:2 получается также из анализа спектров ЯКР Cu(2) и ЯМР  $^{169}\text{Tm}$  в соединениях  $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  с высокой степенью допирования  $x \geq 0.96$  [12]. Точно такое же соотношение 1:2 было получено ранее [6] для двух типов атомов "плоскостной" меди из тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения в соединениях  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$  и  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  при  $T \ll T_c$ : как оказалось, у  $1/3$  атомов меди расстояния до ближайших атомов кислорода меньше (а у  $2/3$  – больше), чем половина длины связи Cu–Cu. Дополнительное подтверждение перераспределения зарядов при  $T \leq T^*$  следует, как нам кажется, из работы [13], в которой был зарегистрирован эффект деполяризации света, отраженного от поверхности монокристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ , при  $T < 200\text{ K}$ . Авторы [13] объяснили этот эффект как результат зарождения в плоскостях  $\text{CuO}_2$  ферромагнитных микрообластей типа магнитных поляронов или биполяронов. Возможно, увеличение интенсивности деполяризованного света связано просто с усилением ферромагнитных корреляций [14] из-за локального возрастания концентрации дырок в центре проводящих лент. Мы полагаем, что относительная интенсивность узкой компоненты спектра  $I_n / (I_n + I_b) = 1/6$ , наблюдаемая при температурах 160–225 K (рис.2d), является приблизительной мерой концентрации дырок в расчете на один атом Cu(2). Возрастание этой величины до  $1/3$  при низких температурах можно связать с туннелированием дырок между смежными плоскостями  $\text{CuO}_2$  [15,16]. Если это действительно так, то из наших измерений (рис.2d) следует, что туннелирование возникает при  $T < T^*$ .

3. Отсутствие каких-либо статических магнитных эффектов (аномальной намагниченности или больших сдвигов резонансных линий из-за сильных локальных полей) может означать, что ленточное расслоение зарядов в плоскостях  $\text{CuO}_2$  является не статическим, а динамическим. Если это так, то естественно ожидать появления эффектов решеточной неустойчивости при  $T < T^*$ , поскольку присутствие дырок вблизи Cu(2) изменяет равновесное положение ближайших атомов кислорода [17]. Действительно, такие эффекты описаны в литературе. Известно, например, что в соединениях 1-2-4 при  $T < 150\text{ K}$  имеет место смягчение фононной моды  $\nu_{1u}$  ( $300\text{ см}^{-1}$ ) [18] и значительное уменьшение эффективной температуры Дебая [19]. В сверхпроводниках  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  спиновая щель намного меньше, чем в соединениях 1-2-4 ( $3.5\text{ мэВ}$  при  $x = 0.15$  [20]), и при температурах  $T < 50\text{ K}$  наблюдается уменьшение поперечной упругой константы  $(C_{11} - C_{12})/2$ , которое, однако, сменяется быстрым ростом упругости при  $T < T_c$  [21]. Говоря о динамическом эффекте расслоения зарядов и спинов в плоскостях  $\text{CuO}_2$ , нельзя обойти вопрос о характерном времени жизни  $\tau$  ленточной структуры. Поскольку следствием быстрых флуктуаций сверхтонкого магнитного поля ( $H_{int} \approx 80\text{ кЭ}$ ) на ядрах Cu(2) должен быть релаксация поперечной намагниченности со скоростью  $1/T_2 = \gamma^2 H_{int}^2 \tau$  (– ядерное гиромагнитное отношение), мы можем оценить верхний предел исходя из максимальной измеренной величины скорости релаксации изотога  $^{63}\text{Cu}$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  ( $2.5 \cdot 10^4\text{ с}^{-1}$  при  $T = T_c$  [4]). Оценка дает  $\tau = 8 \cdot 10^{-14}$

а обратная величина  $1/\tau$  оказывается близкой к частоте туннелирования в модели с двухъямным потенциалом ( $\omega_T \approx 100$  К [6, 22]).

Причина неоднородного уширения обеих компонент спектра ЯКР Cu(2) в  $TmBa_2Cu_4O_8$  при  $T < T^*$  остается не вполне ясной. У нас нет оснований ожидать появления при низких температурах дополнительных нерегулярных искажений кристаллической структуры. Напротив, спектры ЯМР  $^{169}Tm$ , очень чувствительные к дефектам кристаллической решетки, свидетельствуют о том, что соединение  $TmBa_2Cu_4O_8$  имеет гораздо более совершенную структуру, чем  $TmBa_2Cu_3O_{6+x}$  [23]. Таким образом, причину нужно искать в неоднородном распределении зарядов. Поскольку линия ЯКР Cu(1) испытывает приблизительно такое же уширение, как линия Cu(2) [2], естественно предположить, что первопричина может заключаться в неоднородном распределении зарядов в цепях CuO. Возможно, уширение линий ЯКР меди связано с возникновением при низких температурах волн зарядовой плотности в цепях CuO [24]. Однако этот вопрос требует дополнительного изучения.

Распределение зарядов и спинов в плоскостях  $CuO_2$  при  $T > T^*$  также остается неясным. Наблюдаемые спектры ЯКР Cu(2) позволяют только утверждать, что это распределение неоднородно. Проявления неоднородности в спектрах ЯКР заметить не просто, они не столь уж очевидны. При обычных способах регистрации и представления спектров (редкие посылки РЧ импульсов, амплитуда спинового эха в линейном масштабе) спектр выглядит довольно обычным (рис.3а), хотя внимание все же привлекают широкие асимметричные крылья линий. Тот же спектр в логарифмическом масштабе позволяет выделить два явных сателлита (для изотопа  $^{63}Cu \sim 28.5$  и  $29.9$  МГц) и одну скрытую линию, которая придает высокочастотному крылу выпуклую форму (см. стрелки на рис.3б). Используя частые посылки  $\pi/2 - \pi$  импульсов и большие задержки между ними, удается выявить более тонкую структуру спектра с интервалами между отдельными компонентами порядка 140 кГц (рис.3с). Таким образом, наши предварительные эксперименты показывают, что при температурах выше  $T^*$  спектр ЯКР Cu(2) представляет собой суперпозицию большого числа линий, характеризующихся различными временами релаксации. Для расшифровки этого спектра требуются дальнейшие исследования.

Работа выполнялась в рамках Российской научно-технической программы "Актуальные проблемы физики конденсированных сред" (подпрограмма "Сверхпроводимость", проект № 94029) и Международной российско-германской программы "Спектроскопия ВТСП" при поддержке Министерства науки и технической политики Российской Федерации. Авторы благодарны М.Ю.Кагану, Г.М.Элиашбергу, В.Ф.Гантмахеру и Б.З.Малкину за обсуждения.

1. D.Brinkmann and M.Mali, NMR Basic Principles and Progress, **31**, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1994, p.171.
2. H.Zimmermann, M.Mali, D.Brinkmann et al., Physica C **159**, 681 (1989).
3. А.Ю.Завидонов, М.В.Еремин, О.Н.Бахарев и др., Сверхпроводимость: физика, химия, техника **3**, 1597 (1990).
4. Y.Itoh, H.Yasuoka, Y.Fujiwara et al., J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 1287 (1992).
5. K.Mori, Y.Kawaguchi, T.Ishigaki et al., Physica C **219**, 176 (1994).
6. J.Mustre de Leon, G.G.Li, S.D.Conradson et al., Physica C **220**, 377 (1994).
7. F.Borsa, P.Carretta, J.H.Cho et al., Phys. Rev. B **52**, 7334 (1995).

8. J.M.Tranquada, B.J.Sternlieb, J.D.Axe et al., *Nature* **375**, 561 (1995).
9. О.Н.Бахарев, М.В.Еремин, М.А.Теплов, *Письма в ЖЭТФ* **61**, 499 (1995).
10. S.Gopalan, T.M.Rice, and M.Sigrist, *Phys. Rev. B* **49**, 8901 (1994).
11. J.Rossat-Mignod, L.P.Regnault, C.Vettier et al., *Physica C* **185-189**, 86 (1991).
12. М.А.Теплов, Д.Вагнер, А.В.Дуглав и др., *ЖЭТФ* **109**, вып.2 (1996), в печати.
13. P.Wachter, B.Bucher, and R.Pittini, *Phys. Rev. B* **49**, 13164 (1994).
14. A.Aharony, R.J.Birgeneau, A.Coniglio et al., *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1330 (1988).
15. Т.Н.Нсу and P.W.Anderson, *Physica C* **162-164**, 1445 (1989).
16. М.В.Еремин, С.Г.Соловьянов, С.В.Варламов и др., *Письма в ЖЭТФ* **60**, 118 (1994).
17. M.V.Eremin, *Z.Naturforschung* **49a**, 385 (1994).
18. A.P.Litvinchuk, C.Thomsen, M.Cardona et al., *Z. Phys. B* **92**, 9 (1993).
19. A.Junod, D.Eckert, T.Graf et al., *Physica C* **168**, 47 (1990).
20. K.Yamada, S.Wakimoto, G.Shirane et al., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1626 (1995).
21. M.Nohara, T.Suzuki, Y.Maeno et al., *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3447 (1993).
22. J.Mustre de Leon, S.D.Conradson, I.Batistic and A.R.Bishop, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1675 (1990).
23. T.Ishigaki, K.Mori, O.N.Bakharev et al., *Sol. St. Commun.* **96**, 465 (1995).
24. H.L.Edwards, A.L.Barr, J.T.Markert, and A.L.deLozanne, *Phys. Rev. Lett* **73**, 1154 (1994).