

О СООТВЕТСТВИИ МЕЖДУ АНТИФЕРРОМАГНИТНОЙ СТРУКТУРОЙ $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ И СПЕКТРАМИ ЯКР ^{139}La

В.Д.Дорошев, М.М.Савоста

Показано, что вопреки данным работ ^{1,3} спектры ЯКР ^{139}La в $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ полностью соответствуют простой антиферромагнитной структуре этого оксида, определенной нейтронографически.

Метод ЯКР ^{139}La в высокотемпературных сверхпроводниках $\text{La}_{2-x}(\text{Sr}, \text{Ba})_x\text{CuO}_{4-\delta}$ оказался плодотворным экспериментальным средством для обнаружения антиферромагнитного порядка, изучения (T, x) -фазовых диаграмм и нестехиометрии по кислороду. Ядро ^{139}La ($I = 7/2$, $\gamma = 601,44$ Гц/Э, $Q = 0,21 \cdot 10^{-24}$ см²) является зондом, позволяющим судить о наличии магнитного порядка по величине локального магнитного поля $\mathbf{H}_{\text{лок}}$, наводимого окружающими магнитоупорядоченными ионами меди, и изменениях электронной структуры по величине градиента электрического поля (ГЭП) на ядре. Однако, уже в первых исследованиях ¹⁻³ ЯКР ^{139}La в чистом $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ (пр. гр. *Cmca* с $a < c < b$), являющимся базовым соединением этой серии ВТСП, было отмечено противоречие между величиной и особенно направлением $\mathbf{H}_{\text{лок}}$ в кристалле и антиферромагнитной структурой, восстановленной методами магнитной нейтронографии (например, ⁴). Авторами ¹⁻³ при 1,3 – 4,2 К экспериментально был определен угол $\theta = 75 \div 78^\circ$ между $\mathbf{H}_{\text{лок}}$ и главной осью ГЭП. В соответствии с анализом ^{1,3} при $\vec{\mu}_{\text{Cu}} \parallel c$ (именно такая структура с шахматным чередованием направлений моментов определена в ⁴), поле $\mathbf{H}_{\text{лок}}$ дипольной природы направлено тоже вдоль оси *c*, а главная ось почти аксиального тензора ГЭП направлена вдоль оси *b* ввиду малости орторомбических искажений. Следовательно, значение θ должно быть близко к 90° . Поэтому присутствие значительной компоненты H_{\parallel} , параллельной оси ГЭП, объяснялось несоответствием реальной магнитной структуры $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ общепринятым представлениям о ней. Так, в ¹ полагалось, что спиновая структура имеет модулированный характер, а в ⁵ причиной появления H_{\parallel} на основании соображений симметрии предполагался скос подрешеток, возникающий в результате антисимметричных взаимодействий.

Мы провели аккуратные контрольные измерения частот ЯКР ^{139}La при $T = 77$ К в поликристаллическом образце $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ с рекордно узкими резонансными линиями ($\Delta\nu = 20 \div 40$ кГц по сравнению с $150 \div 200$ кГц в ^{1,3}) и значением $T_N \approx 280 - 300$ К. Узкие резонансные линии являются свидетельством малых отклонений от стехиометрии ⁶. Выбор температуры исследований продиктован теми соображениями, что при гелиевых температурах на свойствах $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ могут оказать влияние неконтролируемые магнитные примеси ⁷. Измерены следующие частоты ν_{1-8} спектра ЯКР, состоящего из четырех пар линий: 5354,5; 5705,8; 7623,5; 7975,2; 12542,3; 12779,7; 18955,0; 19189,8 кГц. Такой спектр ЯКР при $I = 7/2$ объясняется возмущающим влиянием $\mathbf{H}_{\text{лок}}$ ⁶. Не производя численной диагонализации полного ядерного гамильтониана, мы использовали приближенные формулы, полученные в первом порядке теории возмущений для аксиально симметричного ГЭП ⁶:

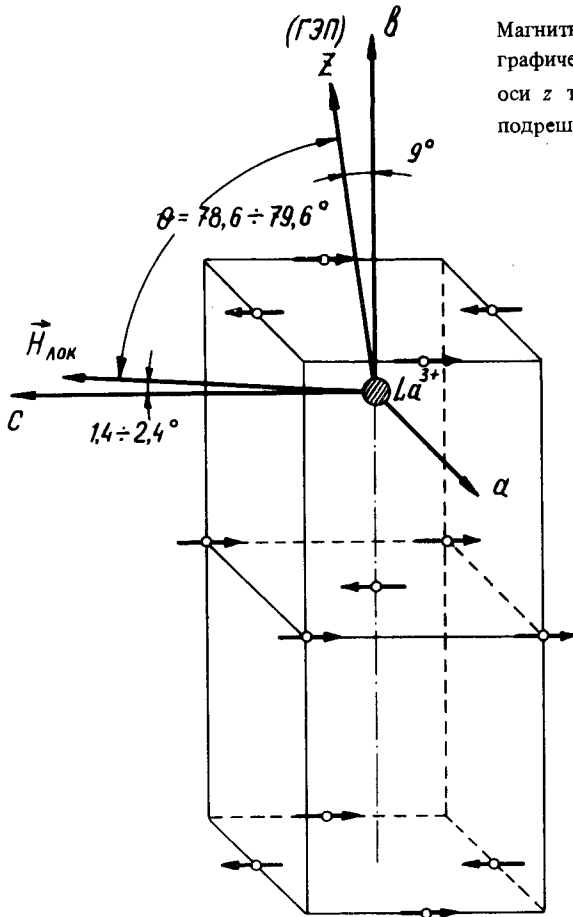
$$\begin{aligned} \nu_{1,2} &= \nu_{3/2 \leftrightarrow 1/2} \mp (3/2)\gamma H_{\parallel} - (1/2)\gamma \sqrt{H_{\parallel}^2 + (4H_{\perp})^2}; \\ \nu_{3,4} &= \nu_{3/2 \leftrightarrow 1/2} \mp (3/2)\gamma H_{\parallel} + (1/2)\gamma \sqrt{H_{\parallel}^2 + (4H_{\perp})^2}; \\ \nu_{5,6} &= \nu_{5/2 \leftrightarrow 3/2} \mp \gamma H_{\parallel}; \\ \nu_{7,8} &= \nu_{7/2 \leftrightarrow 5/2} \mp \gamma H_{\parallel}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь H_{\parallel} и H_{\perp} компоненты $\mathbf{H}_{\text{лок}}$ вдоль и перпендикулярно главной оси ГЭП,

$$\nu_{3/2 \leftrightarrow 1/2} = (1/2)\nu_{5/2 \leftrightarrow 3/2} = (1/3)\nu_{7/2 \leftrightarrow 5/2} = \nu_Q = (1/14h)eQ\vartheta_{zz} \quad (2)$$

Зависимости (1) справедливы для тетрагональной структуры $I4/mmm$, но ввиду ожидаемых малых значений η в структуре $Cmca$ предполагалась выполнимость (1), если соотношения (2) модифицируются и определяются рядами ⁸ по четным степеням η .

Значения $\nu_Q = 6,364$ МГц, $\eta = 0,097$, $H_{\parallel} = 0,196$ кЭ были определены по ν_{5-8} , испытывающим наименьшие зеемановские возмущения, компонента $H_{\perp} = 0,942$ кЭ определена по ν_{1-4} . В таком случае при 77К $\mathbf{H}_{\text{лок}} = 0,962$ кЭ, и это поле составляет угол $\theta = 78,3^\circ$ с главной осью ГЭП. Полученные результаты хорошо согласуются с данными ¹⁻³ при 1,3 ÷ 4,2К.



Магнитная структура $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ согласно нейтронографическим данным ⁴ и ориентация $\mathbf{H}_{\text{лок}}$ и главной оси z тензора ГЭП. (Смещение иона La^{3+} и скосы подрешеток не показаны)

Поскольку θ — это угол между главной осью ГЭП и $\mathbf{H}_{\text{лок}}$, то для объяснения их взаимной ориентации необходимо отдельно рассмотреть механизмы индуцирования как $\mathbf{H}_{\text{лок}}$, так и ГЭП в орторомбической системе координат ячейки $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ ¹⁾.

¹⁾ К сожалению, трудно определить ориентацию опытным путем, т. к. для этого необходим качественный монокристалл больших размеров и могут быть неопределенности вследствие двойникования.

Расчет дипольных магнитных полей на ядрах ^{139}La , индуцируемых $\vec{\mu}_{\text{Cu}}$, выполнен в модели точечных диполей с учетом координат ионов 9 и при $\vec{\mu}_{\text{Cu}} \parallel c$ (т. е. для коллинеарной антиферромагнитной структуры). Вычисление дипольных решеточных сумм в сфере $r \leq 4a$ приводит к значениям (в кЭ):

$$H_{a \text{ дип}} \equiv 0; \quad H_{c \text{ дип}} = 0,916n_{\text{Cu}}; \quad H_{b \text{ дип}} = 0,0382n_{\text{Cu}}, \quad (3)$$

где n_{Cu} — локализованный момент в магнетонах Бора. Значения (3) показывают, что локальное поле составляет с c -осью угол $\sim 2,4^\circ$ в bc -плоскости, а при $\mu_{\text{Cu}} = 0,6 \mu_{\text{B}}$, характерном для кристаллов с $T_{\text{N}} \approx 300 \text{ K}$ ¹⁰, дипольный вклад в $\mathbf{H}_{\text{лок}}$ составляет $\sim 60\%$. Недостающая часть $\mathbf{H}_{\text{лок}}$, по-видимому, обусловлена косвенными сверхтонкими взаимодействиями, т. к. прямое смешивание орбиталей La^{3+} и Cu^{2+} в $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ не происходит¹¹. Поскольку косвенное сверхтонкое поле параллельно $\vec{\mu}_{\text{Cu}}$, происходит изменение в основном компоненте H_c и в результате угол между $\mathbf{H}_{\text{лок}}$ и c -осью уменьшается до $\sim 1,4^\circ$. Учет в вычислениях скоса подрешеток $\sim 0,17^\circ$ ¹² не повлиял на результаты (3).

Расчет компонент тензора ГЭП выполнен в модели точечных зарядов с номинальными зарядами ионов и координатами⁹. Вычисления решеточных сумм выполнены в сфере $r \leq 4a$; как оказалось, основной вклад вносят ионы O^{2-} в (8e). С учетом фактора антиэкранирования Штернхеймера La^{3+} $\gamma_\infty = -65,8$ были получены следующие компоненты тензора ГЭП (в 10^{14} ед. СГСЭ):

$$\vartheta_{aa} = 27,67; \quad \vartheta_{cc} = 20,20; \quad \vartheta_{bb} = -47,87; \quad \vartheta_{cb} = 10,99, \quad (4)$$

которым отвечает поворот главной оси z тензора на неожиданно большой угол $\sim 9^\circ$ в bc -плоскости по отношению к b -оси. Расчитанный монополярный вклад в ГЭП ($\vartheta_{zz} = -49,60$; $\nu_Q = 5,39$ МГц и $\eta = 0,116$) почти полностью (на 85%) описывает экспериментальное значение $\nu_Q = 6,36$ МГц и согласуется с опытным значением $\eta = 0,097$. Важным результатом расчета является тот факт, что в структуре SmCo главная z -ось тензора ГЭП отклонена на значительный угол от оси b . В итоге расчетный угол между $\mathbf{H}_{\text{лок}}$ и z -осью ГЭП (см. рисунок) составляет $78,6 \div 79,6^\circ$, что прекрасно согласуется с экспериментальной величиной $78,3^\circ$. Таким образом, магнитная структура $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$, определенная нейтронографически, полностью согласуется со спектрами ЯКР ^{139}La при корректном учете направлений $\mathbf{H}_{\text{лок}}$ и главной оси тензора ГЭП.

Авторы признательны В.А.Ключану и Г.А.Троицкому за помощь в проведении вычислений и А.А.Бушу за синтез образца.

Литература

1. Kitaoka Y. et al. J. Phys. Soc. Jap., 1987, **56**, 3024.
2. Lütgemeier H., Pieper M.W. Sol. St. Comm., 1987, **64**, 267.
3. Furo I., Janoosy A. Jap. J. Appl. Phys., 1987, **26**, L1307.
4. Freltoft Y. et al. Phys. Rev. B, 1987, **36**, 826.
5. Боровик-Романов А.С. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, **47**, 600.
6. Гречишкин В.С. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. М.: Наука, 1973, с. 263.
7. Бажан А.Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, **48**, 21.
8. Wang T.C. Phys. Rev., 1955, **99**, 566.
9. Yamada K. et al. Jap. J. Appl. Phys., 1988, **27**, 1132.
10. Yamada K. et al. Sol. St. Comm., 1987, **64**, 753.
11. Matheiss L.F. Phys. Rev. Lett., 1987, **58**, 1028.
12. Birgeneau R.J. et al. Physica C, 1988, **153–155**, 519.