

## К ВОПРОСУ ОБ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ



Л.П.Горьков

Особенности фазовой диаграммы для раствора кислорода в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , включая и область фазового расслоения, интерпретируются в терминах нематического спинового параметра порядка, что позволяет объяснить малость структурных изменений решетки малостью энергии магнитной анизотропии.

То, что система  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  пространственно неоднородна и при низких температурах представляет собой смесь металлической и диэлектрической фаз, видимо, впервые было замечено в <sup>1,2</sup>. На рис.1 схематически воспроизведен вид фазовой диаграммы <sup>3,4</sup> в плоскости  $(T, \delta)$ . Заштрихованная область отвечает интервалу концентраций,  $\delta$ , где происходит фазовое расслоение. Симметрия фазы ОI -  $Cmca(D_{2h}^{18})$ , известна надежно, тогда как фаза ОII интерпретируется <sup>3</sup> либо как орторомбическая гранецентрированная,  $Fmmm(D_{2h}^{23})$ , либо как одна из моноклинных фаз <sup>4</sup>. Наличие перехода первого рода ниже 300K подтверждено также наблюдением гистерезисных явлений <sup>5</sup>.

Расслоение фаз при растворении кислорода есть следствие термодинамики, но перераспределение кислорода в пространстве при столь низких температурах возможно только за счет высокой подвижности кислорода <sup>6</sup>. (Для растворов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$  пока нет достаточных данных). В <sup>2</sup> рост зародышей диэлектрической фазы приписывался притяжению кластеров с локализованными моментами за счет упругих деформаций (со стороны металлической фазы). В <sup>5,7</sup> указан аналогичный механизм уже для введенных в антиферромагнитную (АФМ) фазу дырок, рост кластеров происходит из-за уменьшения проигрыша в магнитной энергии при сближении носителей. Ниже сделана попытка связать весь вид фазовой диаграммы рис.1 с магнитными явлениями. Действительно, все характерные температуры здесь отвечают магнитной шкале. Так, в чистом  $\text{La}_2\text{CuO}_4$   $T_N \approx 250 - 320\text{K}$ ,  $T_{T-O} \approx 500\text{K}$ , обменный интеграл,  $J$ , оценивается как  $J \approx 0,1\text{эВ}$  (см. напр., обзор <sup>8</sup>); критическая точка на рис.1,  $T_K \approx 300\text{K}$  <sup>3,5</sup>. Наличие АФМ-фазы в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  доказывает, что с ионом меди  $\text{Cu}^{2+}(d^9)$  связан локальный момент. Фазовая диаграмма сосредоточена при сравнительно малых  $\delta \leq 0,1$ . Поэтому сомнительно, чтобы локальный момент полностью исчезал вне АФМ области. Чтобы связать переходы рис.1 с магнитными явлениями, мы предполагаем, что там, где АФМ упорядочение отсутствует, возможно упорядочение, инвариантное по отношению к  $t \rightarrow -t$  - спиновое нематическое состояние, выражающееся в существовании отличных от нуля анизотропных корреляторов  $\langle S_\alpha(1)S_\beta(2) \rangle \neq \delta_{\alpha\beta}F(1-2)$ .

Обычно структурный  $T-O$ -переход в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  описывается на языке фононных мод, поворотов удлиненных кислородных октаэдров. Нам представляются необычными исключительно малые изменения в структуре решетки: в ортогональной фазе  $2\frac{a-b}{a+b} \approx 10^{-2} \div 10^{-3}$ , а угол поворота октаэдров  $\phi_0 \sim 5 \cdot 10^{-2}$  рад. Ниже мы исследуем следствия для фазовой диаграммы рис.1 из предположения, что в системе  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  ведущим является нематический спиновый параметр упорядочения; структурные изменения возникают из-за слабых релятивистских магнитоупругих взаимодействий ( $\sim v^2/c^2$ ).

В статье <sup>9</sup> даны ссылки и указано, что, в отличие от приведенных там аргументов, источником квадрупольного упорядочения спинов на разных атомах могло бы стать дальнедействующее АФМ взаимодействие (или т.н. "фрустрации").  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  относят к слоистым соединениям. Поэтому АФМ  $3D$ -переходу предшествует температурный интервал  $2D$ -флуктуаций (см. в <sup>8</sup>). Мы игнорируем

это обстоятельство, считая, что и нематический переход, если он существует, возникает из-за межплоскостных взаимодействий.

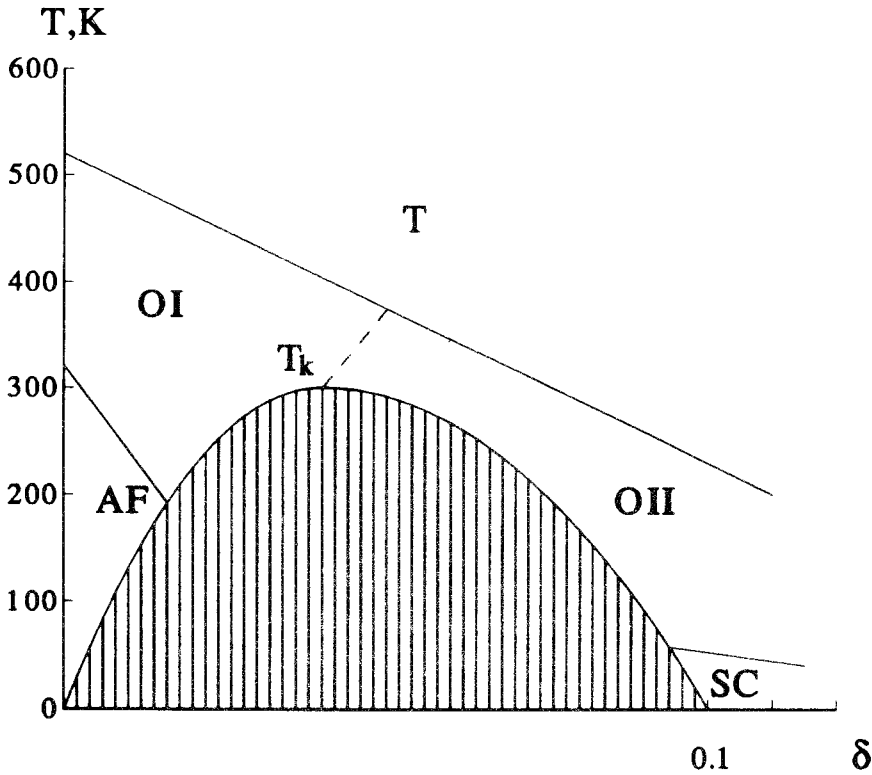


Рис. 1. Фазовая диаграмма  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . Заштрихована область фазового расслоения OI – OII

За спиновое упорядочение ответственно, в основном, обменное взаимодействие. Будем <sup>10</sup> классифицировать состояния по представлениям обменной группы  $S(3) \times G$ , где  $S(3)$  содержит только спиновые вращения и инверсию (т.е. замену  $z \rightarrow -z$ ), а  $G$  - пространственная группа парамагнитной фазы.  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  при высоких температурах обладает тетрагональной симметрией (группа  $I4/mmm - D_{4h}^{17}$ ). Парные спиновые корреляторы (для  $S = 1/2$ ) могут быть двух типов:

$$\langle S_\alpha(1)S_\beta(2) \rangle = T_{\alpha\beta}\phi(r_1, r_2), \quad (1)$$

где  $T_{\alpha\beta} = T_{\beta\alpha}$  и  $T_{\alpha\alpha} = 0$ , что отвечает обычному нематикку, и

$$\langle S_\alpha(1)S_\beta(2) \rangle = e_{\alpha\beta\gamma}P_\gamma(r_1, r_2), \quad (2)$$

т.н. "p-нематик", согласно <sup>11</sup>. Функции  $\phi(r_1, r_2)$  и  $P_\gamma(r_1, r_2)$  преобразуются обычно по одномерным представлениям пространственной группы.

Вид спиновых средних (1,2) надо реставрировать из предположения, что структурные искажения ниже  $T_{T-O}$  возникают за счет магнитоупругих взаимодействий. В тетрагональной номенклатуре (оси  $xy$  по сторонам квадрата  $\text{CuO}_2$ ) объемноцентрированная решетка ниже  $T_{T-O}$  удваивается (см., напр., <sup>12</sup>). Деформацию октаэдров удобно характеризовать углом поворота,  $\delta\tilde{\Omega}(r_n)$ ; в орторомбических, повернутых на  $45^\circ$ , осях ( $x'y'$ ) имеем

$$\delta\Omega_{y'}(r_n) = \tilde{u}_{y'} \exp(i\tilde{Q}_0 \tilde{r}_n) \quad (3)$$

где вектор  $Q_0 = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0)$  в тетрагональных осях, или  $\frac{\sqrt{2}\pi}{a}(1, 0, 0)$  в осях ( $x'y'$ ).

Вектор  $\tilde{w}_{y'}$ , соответственно, преобразуется по четному представлению  $y'$  (т.е. как произведение  $zx'$ ) подгруппы вектора  $\vec{Q}_0$ . Так как  $\vec{P}$  в (2) меняет знак при замене  $\vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_2$ , остается параметр вида (1). Базисную функцию с нарушенной тетрагональной симметрией возьмем в виде

$$\langle S_\alpha(1)S_\beta(2) \rangle = T_{\alpha\beta} \cos\left(\frac{\pi\vec{Q}_0\vec{R}}{2}\right) \phi_n(\vec{r}), \quad (3')$$

где  $\vec{R} = \vec{r}_1 + \vec{r}_2$ ,  $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ ; индекс  $n$  при  $\phi_n(\vec{r})$  перечисляет возможные представления. В этой статье примем, что  $\phi_n$  отвечает единичному представлению. Строго говоря, общий вид тензора  $T_{\alpha\beta}$  - двусосный (с собственными значениями  $\lambda_1, \lambda_2$  и  $-\lambda_1 - \lambda_2$ ). Его оси фиксированы магнитной анизотропией. Согласно (3), отличен от нуля только инвариант  $\tilde{w}_{y'} \cdot T_{zx'}$ . Для тетрагональной фазы введем, как обычно, две константы анизотропии:  $K_1 T_{zz}$ ;  $K_2 T_{xy}^2$ , которые зависят от  $T$  и  $\delta$ .

Приведем два примера. Пусть  $T_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(a_\alpha b_\beta + a_\beta b_\alpha)$ , где вектора  $\vec{a}$  и  $\vec{b}$  перпендикулярны:  $T_{\alpha\alpha} \equiv (\vec{a}\vec{b}) = 0$ . Пусть  $K_2 > 0$ , тогда  $\vec{a}$  и  $\vec{b}$  лежат в плоскости  $(zx')$  вдоль осей  $z$  и  $x'$ , т.е.  $T_{zx'} \neq 0$ . Допустим, что  $K_2$  меняет знак на линии  $K_2(T, \delta) = 0$ . Однако, при этом, скачком на  $45^\circ$  меняется направление поворота октаэдров. (Подобный переход первого рода наблюдался<sup>13</sup> для  $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_{4-\delta}$  при  $0,035 < x < 0,1$ .)

Другой пример - одноосный спиновой нематик<sup>11</sup>, когда  $T_{\alpha\beta} = n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}$ . Пусть магнитная анизотропия четвертого порядка такова, что вектор  $\vec{n}$  лежит в плоскости  $(zx')$ . Энергия анизотропии,  $U_{\text{аниз}} = \tilde{K}_1 \sin^2 \theta + \frac{1}{2}\tilde{K}_2 \sin^4 \theta$ , имеет минимум при  $\sin^2 \theta_0 = -\tilde{K}_1/\tilde{K}_2$ , если  $\tilde{K}_2 < 0$ ,  $\tilde{K}_1 > 0$  ( $\tilde{K}_1$  - типа "легкая ось"). Здесь две возможности для линий переходов: фаза с  $\theta_0 \neq 0$  превращается в фазу с  $\theta_0 = 0$  на линии  $\tilde{K}_1(T, \delta) = 0$ . Искажение октаэдров исчезает,  $T_{zx'} = 0$ , структура тетрагональна. Вторая возможность интересней - вектор  $\vec{n}$  наклоняется и ложится вдоль оси  $x'$ :  $T_{zx'}$  опять равно нулю. Поэтому наклон октаэдров вновь равен нулю, но, как мы сейчас увидим, возникает гранецентрированная ортогональная фаза,  $Fmmm(D_{2h}^{23})$ . Линия переходов второго рода,  $\tilde{K}_1(T, \delta) + \tilde{K}_2(T, \delta) = 0$ , может непрерывно перейти в линию переходов первого рода в точке  $T_K$  (см. рис.1).

Последнее, что требует разъяснения, касается орторомбической деформации при  $\vec{K} = 0$ . Параметр порядка (3') во втором порядке (вблизи  $T_c$ ) порождает член вида  $T_{\alpha\nu}T_{\nu\beta} \propto (n_\alpha n_\beta + \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta})$  в  $\vec{K} = 0$  уже в обменном приближении. Релятивистские члены, затем, обеспечивают магнитоупругие взаимодействия с тензором деформаций,  $\epsilon_{\alpha\beta}$ . Например, в фазе, где  $\theta_0 \neq 0$ , есть член  $\epsilon_{x'x'}T_{x'z'}^2$ . Величина  $\frac{a-b}{a+b}$ , таким образом, пропорциональна квадрату параметра порядка (3') и мала ( $\sim v^2/c^2$ ). Пропорциональность квадрату параметра порядка для упругой деформации имела бы место<sup>12</sup> и для ведущего параметра (3), но упругая деформация оказалась бы примерно на два порядка меньше из-за малости самого  $\delta\Omega$ .

Итак, предположение о нематическом спиновом порядке в  $La_2CuO_4$  не противоречит рис.1. Не противоречит оно и антиферромагнитным корреляциям вне области АФМ состояния: функции  $\phi_n(\vec{r})$  в (3') могут медленно спадать с расстоянием и зависеть от температуры. Сложнее с наблюдением в<sup>12</sup> т.н. "смягчения" фононной моды,  $\omega(Q_0)$ , при  $T_{T-O}$ . С одной стороны, анизотропный нематик в обменном приближении имеет низколежащие степени свободы<sup>10,11</sup>, отвечающие свободным поворотам в группе  $S(3)$ . Т.е. в точке  $X$  есть мягкие моды. С другой стороны, пока неясно, их ли наблюдают в<sup>12</sup> в неупругом рассеянии нейтронов: зацепление спиновых поворотов за колебания решетки обязано релятивистским эффектам и мало. Необходим как теоретический анализ, так и более подробный эксперимент. В принципе, нейтронные эксперименты с поляризованными нейтронами могли бы дать информацию об анизотропии

спиновых корреляций. Другие возможности состоят в анализе температурной зависимости анизотропии магнитной восприимчивости и данных по ЯМР. Наконец, довольно прямой эксперимент - влияние достаточно сильного магнитного поля на симметрию решетки ("спин-флип" переход вне АФМ области).

Эта работа была выполнена автором в рамках проекта Европейского Филиала ИТФ при I.S.I.Foundation, Турин, Италия. Автор благодарен за помощь и дискуссии Г.М.Элиашбергу, А.С.Боровику-Романову, Р.П.Шибасевой, А.Н.Бажану, В.Л.Покровскому, А.В.Соколу.

### Литература

1. *Бородин В.А. и др.* Письма в ЖЭТФ, 1987, 46 (Прилож.) 211.
2. *Горьков Л.П., Сокол А.В.* Письма в ЖЭТФ, 1987, 46, 333.
3. *Dabrowski B. et al.* Physica C, 1989, 162-164, 99.
4. *Chaillout C. et al.* Ibid, 57.
5. *Hundley M.F. et al.* Phys. Rev. B, 1990, 41, 4062(I).
6. *Gor'kov L.P.* Physica C, 1989, 162-164, 12.
7. *Emery V.J., Kivelson S.A., Lin H.Q.* Phys. Rev. Lett., 1990, 64, 475.
8. *Chakravarty S.* Proc. of the Los Alamos Symposium on High Temp. Superconductivity, Addison-Wesley P.C., 1990.
9. *Горьков Л.П., Сокол А.В.* Письма в ЖЭТФ, этот выпуск.
10. *Андреев А.Ф., Марченко В.И.* УФН, 1980, 130, 39.
11. *Андреев А.Ф., Грищук И.А.* ЖЭТФ, 1984, 87, 467.
12. *Birgeneau R.J. et al.* Phys.Rev.Lett., 1987, 59, 1329.
13. *Suzuki T., Fujita T.* Physica C, 1989, 159, 111.

Институт теоретической физики  
им.Л.Д.Ландау  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
18 октября 1990 г.