

ВТОРАЯ ГАРМОНИКА ПРОДОЛЬНОГО НЕЛИНЕЙНОГО ОТКЛИКА СЛАБО ДОПИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ И НОВЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

В.А.Рыжов, А.В.Лазута, И.И.Ларионов, Т.И.Арбузова, Л.Л.Курневич

Институт ядерной физики им.Б.П.Константинова

188350 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

Поступила в редакцию 30 декабря 1993 г.

Приводятся первые результаты исследования продольного нелинейного отклика трех слабо допированных монокристаллов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ в области фазового разделения по избыточному кислороду. Особенности отклика связываются с образованием доменов, обладающих свойствами, характерными для антиферромагнетика со слабым ферромагнетизмом. Получены оценки их размеров: $\Lambda_{\parallel} \sim 4,5 \cdot 10^3 \text{ \AA}$ в CuO_2 -плоскости и $\Lambda_{\perp} \geq 260 \text{ \AA}$ в ортогональном направлении.

Одним из наиболее интересных аспектов сверхпроводимости, антиферромагнетизма (АФ) и фазового разделения в $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ является характер взаимосвязи между ними. Стехиометрический La_2CuO_4 -изолятор переходит в АФ-состояние при $T_N \approx 325 \text{ K}$ [1]. Даже легкое допирование сильно влияет на его магнитные свойства, резко понижая T_N [1, 2]. В не сильно допированных образцах при некоторой температуре T_p , происходит фазовое разделение (ФР) на область примерно стехиометрического La_2CuO_4 и богатую O_2 , проводящую фазу. Последняя отвечает за сверхпроводящие свойства, проявляющиеся при $T \leq 40 \text{ K}$ [3–5]. ФР характерно для многих сверхпроводящих купратов и его механизмы и свойства образующихся фаз интенсивно изучаются [6].

Как показали полученные недавно результаты для керамических образцов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ с $T_N \simeq T_p$, ($\delta \sim 5 \cdot 10^{-3}$), наиболее интересными объектами являются умеренно допированные образцы [7, 8]. Данные, относящиеся к их магнитным свойствам, бедны. Обычно удается измерить только статическую восприимчивость χ , которая, за исключением сдвига T_N , существенно не отличается от χ стехиометрического образца. Чувствительность χ к ФР, использовавшаяся в [7, 8], являлась следствием неравновесности состояния образца, возникающей в результате его быстрого охлаждения. При этом не было обнаружено никаких новых магнитных свойств, связанных с ФР. Данных о динамической однородной χ , важных для выявления таких свойств, нет главным образом из-за отсутствия сигнала ЭПР [9].

Мы сообщаем результаты первых исследований продольного нелинейного отклика трех слабо допированных монокристаллов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. Как мы увидим, его возникновение и особенности непосредственно связаны с новыми магнитными свойствами АФ, появляющимися при ФР.

Монокристаллы ($\sim 2 \times 2 \times 3 \text{ mm}^3$) были выращены стандартным методом, описанным в [10]. Все монокристаллы были взяты из одной партии.

Поскольку температура магнитного упорядочения T_N является известной функцией δ [11], она использовалась для характеристики содержания избыточного кислорода в кристаллах. Для определения T_p , мы использовали данные по корреляции T_p и T_N [5]. Значение T_N определялось из температурной зависимости χ . Были получены следующие ее значения: $T_{N1} = 222 \text{ K} < T_p$, для

образца $N1$ ($m_1 = 91$ мг), $T_{N2} = 272$ К $> T_{ps} \approx 200$ К для $N2$ ($m_2 = 86$ мг). Мы не смогли увидеть сигнал ЭПР на этих образцах до $T = 350$ К.

Продольный динамический отклик изучался с помощью методики, подобной описанной в [12], но с улучшенной более чем на два порядка величины чувствительностью [13]. Исследуемые образцы помещались в параллельные постоянное и переменное гармоническое магнитные поля $H(t) = H + h \sin 2\pi ft$ ($f = 16$ МГц, $h = 45$ Г). Фазовые составляющие второй гармоники намагниченности $M_2^{\cos} = \text{Re}(M_2^{\parallel})$ и $M_2^{\sin} = \text{Im}(M_2^{\parallel})$ регистрировались как функции постоянного магнитного поля при разных температурах образца. Тщательно проверялось выполнение условия $M_2 \propto h^2$. Экспериментальная установка, методики выделения фазовых составляющих M_2 из продольного отклика и измерения температуры образца (ошибка менее 0,2 К) описаны в [12–14]. Эксперименты проводились в температурной области $140 \div 300$ К. Время выдержки образца в каждой температурной точке перед измерением составляло 300 с.

Несколько сигналов от образца $N3$ ($T_N = 243$ К $\simeq T_{ps}$) в окрестности T_N при ориентации магнитного поля перпендикулярно CuO_2 -плоскостям приведено на рис.1. Мы характеризуем далее такие экспериментальные кривые значениями амплитуд кривых в точках экстремумов и положениями этих экстремумов в постоянном магнитном поле (H -положение) (рис.1). Зависимости этих параметров от температуры для образца $N3$, где величина сигнала M_2 была наибольшей, представлена на рис.2, 3. Сигнал от образца $N1$ ($T_N = 222$ К $< T_{ps}$) качественно имел такие же особенности.

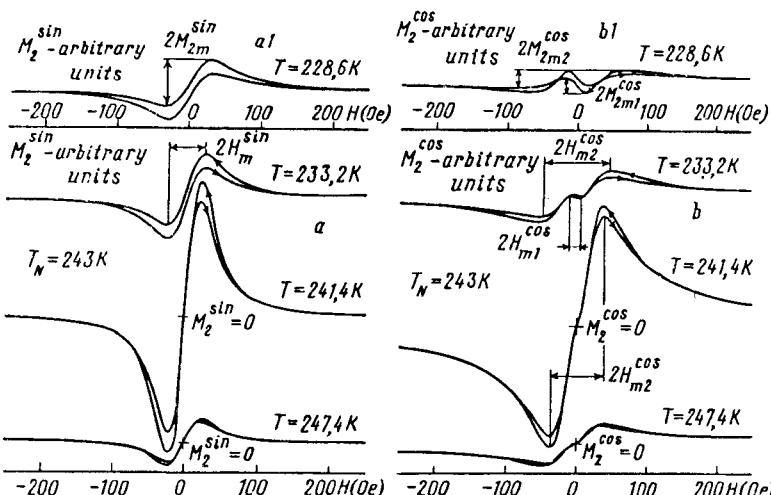


Рис.1. Амплитуды фазовых компонент $\text{Re}M_2 = M_2^{\cos}$ и $\text{Im}M_2 = M_2^{\sin}$ как функции магнитного поля H для образца $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ $N3$ ($T_N = 243$ К $\simeq T_{ps}$) в окрестности T_N . Для частей $a1$ и $b1$ рисунка масштаб: 2,5:1 (больше, чем для частей a и b).

Особенности экспериментальных данных могут быть суммированы следующим образом:

1. M_2 -сигнал сильно анизотропен для всех образцов. Он максимален, когда $H \perp \text{CuO}_2$ -плоскостям. В случае же $H \parallel \text{CuO}_2$ -плоскостям, сигналы были меньше, по крайней мере, на 3 порядка величины.

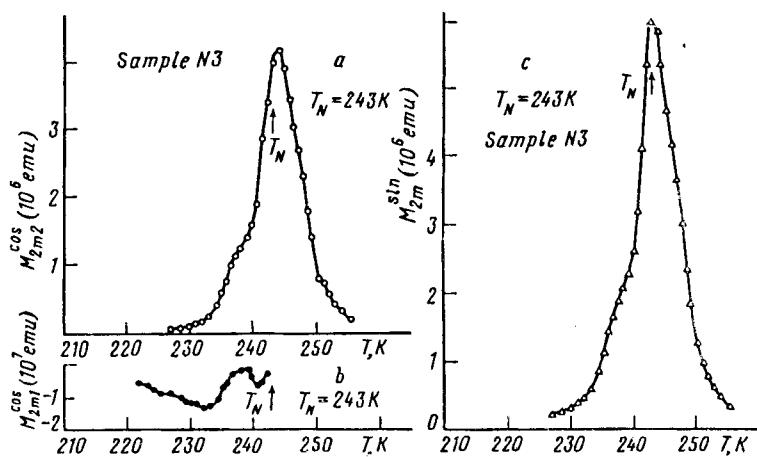


Рис.2. Амплитуды экстремумов $\text{Re}M_2 = M_2^{\cos}$ и $\text{Im}M_2 = M_2^{\sin}$ как функции температуры. Образец $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ N3 ($T_N = 243 \text{ K}$)

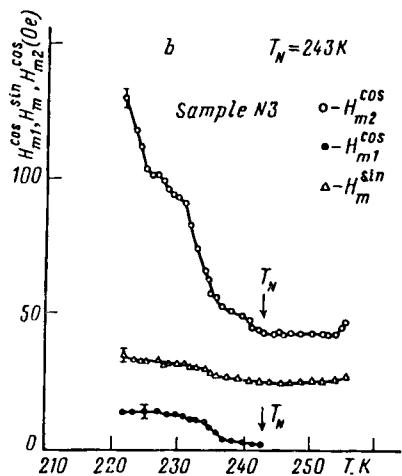


Рис.3. H -положения экстремумов $\text{Re}M_2 = M_2^{\cos}$ и $\text{Im}M_2 = M_2^{\sin}$ как функции температуры. Образец $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ N3 ($T_N = 243 \text{ K}$); о – H_{m2}^{\cos} , □ – H_{m1}^{\cos} , Δ – H_m^{\sin}

2. На всех исследованных образцах сигналы M_2 наблюдались только в температурной области ФР. Для образцов N1 и N3, где T_N находится в области ФР, сигналы существенно больше по величине по сравнению с образцом N2, где T_N выше этой области, и мы ограничимся ниже обсуждением данных для образцов N1 и N3.

3. Вблизи T_N на кривой $\text{Re}M_2(\omega, H)$ в зависимости от H присутствуют два экстремума (минимум и максимум) и только один экстремум (максимум) – на кривой $\text{Im}M_2(\omega, H)$. Все экстремумы наблюдаются в очень слабом постоянном поле: $H_{m1}^{\cos} \simeq 5 \text{ Э}$, $H_{m2}^{\cos} \simeq 40 \text{ Э}$ в M_2^{\cos} , $H_m^{\sin} \simeq 20 \text{ Э}$ в M_2^{\sin} . Первый экстремум в M_2^{\cos} исчезает выше T_N (рис.1–3).

4. Амплитуды экстремумов (в M_2^{\cos} это относится только ко второму экстремуму) проявляют сильную T -зависимость с максимумом при $T \simeq T_N$ в обеих фазовых компонентах.

5. Положение экстремумов в поле не зависит от температуры в области от $T \approx T_N + 10$ К до $T \approx T_N - 5$ К. При выходе из этой области H -положения экстремумов сдвигаются в более сильные поля.

6. В области $T \leq T_N$ в сигнале наблюдается полевой гистерезис (рис.1).

7. Амплитуды обеих фазовых компонент одного порядка величины.

Сигнал M_2 хорошо воспроизводился во всех случаях.

Мы ограничимся анализом M_2 в критической парамагнитной окрестности T_N . Особенности отклика вблизи T_N (независимость H -положений экстремумов при росте их амплитуд) означают, что с уменьшением τ увеличивается объем фазы образца, дающей сигнал без изменения ее критических свойств. Такое поведение свойственно областям с размером, меньшим корреляционной длины [15]. Основная задача – определить характер фрагментации при ФР по кислороду, который может обеспечить анизотропный нелинейный отклик в крайне слабом поле.

Как известно, продольный динамический отклик магнетика определяется анизотропными взаимодействиями, нарушающими закон сохранения проекции M на H , имеющий место в обменном приближении. Эти силы малы в La_2CuO_4 ; их можно учитывать по теории возмущений в широкой области температур, за исключением непосредственной окрестности T_N [16]. В этом случае для восприимчивости $\chi_2(\omega)$, определяющей M_2 в условиях $M_2 \sim h^2 : M_2(t) = -h^2 \text{Re}\{\chi_2(\omega) \exp(-2i\omega t)\}$, имеется явное выражение [14]. Оно представляет собой сумму двух вкладов, соответствующих двум общим факторам, отвечающим за появление M_2 , а именно, нелинейности $M(H)$ и влиянию H на релаксационные процессы. Однако, как показывают оценки, выполненные для CuO_2 -плоскости (межплоскостная связь мала), экспериментальные данные не согласуются с этим результатом [17]. Таким образом, появление сигнала сопряжено с существенным возмущением системы слабыми силами.

При сильном нарушении обменной изотропии спиновая диффузия, являющаяся причиной чисто динамического нелинейного отклика в слабом поле [14], неэффективна. В то же время, в CuO_2 -плоскости имеется взаимодействие Дзялошинского–Мория (DM), связывающее M с антиферромагнитным вектором. Так как эта связь приводит к нелинейности $M(H)$ в окрестности T_N , можно ожидать, что M_2 обусловлена этим фактором.

Особенностью образцов с избыточным кислородом является ограниченность роста 2D-корреляционной длины ξ при $T \rightarrow 0$. В кристалле с однородно распределенным дополнительным кислородом имеем [18]

$$\xi(\delta, T) = [\xi^{-1}(\delta, 0) + \xi^{-1}(0, T)]^{-1}, \quad (1)$$

где $\xi(\delta, 0)$ определяется избыточным O_2 (дырками), $\xi(0, T)$ – 2D-гейзенберговская ξ . Для образца, испытывающего фазовое разделение при $T = T_N \approx T_{ps} \approx 250$ К, используя $\xi(0, T) = 2 \cdot 10^3$ Å и $\xi(\delta, 0) \approx 300$ Å для кристалла с $T_N = 190$ К [18], находим $\xi(\delta, T) \approx \xi(\delta, 0)$. Это означает, что ξ может возрасти до $2 \cdot 10^3$ Å в стехиометрических доменах. Учитывая данное обстоятельство, рассмотрим нелинейное поведение CuO_2 -плоскости. Для его описания используем обобщение изотропного гамильтониана [19], учитывающее обычным образом анизотропные силы:

$$H = \int d^2x \left\{ \frac{1}{2} \rho_s |\vec{\nabla}l|^2 + J((\alpha_{xy}/a^2) l_b^2 + 4\alpha_{DM} [m \times l]_a) + \frac{1}{2} \chi_0^{-1} m^2 - mH \right\}. \quad (2)$$

Здесь ρ_s – спиновая жесткость, I – локальная подрешеточная намагниченность ($|I| = 1$), m – локальная намагниченность; α_{xy} и α_{DM} описывают анизотропию легкая плоскость и DM-взаимодействие, J – обменный интеграл, χ_0 – восприимчивость, a – постоянная решетки ($g\mu = 1$). Для La_2CuO_4 : $J \approx 135$ мэВ, $2\pi\rho_s = 140 \div 150$ мэВ [18]. Величины анизотропных констант для исходного спинового гамильтониана известны: $\alpha_{xy}^{(o)} = 1,5 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_{DM}^{(o)} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ [18]. В последующих оценках используем значения, которые отвечают классическому переходу к непрерывному пределу в этой части H : $\alpha_i = zS^2\alpha_i^{(o)} \approx \alpha_i^{(o)}$, $z = 4$ – число ближайших соседей, $S = \frac{1}{2}$ (m на S не нормируется).

Интегрирование функция распределения, соответствующей H по m , дает эффективный гамильтониан для I . В случае $H \parallel b$, используя $\chi_0^{-1} = 2Jza^2$ [19], находим

$$H_I = \int d^2x \left\{ \frac{1}{2}\rho_s |\vec{V}l|^2 + a^{-2}J(\tilde{\alpha}_{xy}l_b^2 - \alpha_c l_c^2) + a^{-2}\tilde{H}l_c/2 \right\}, \quad (3)$$

где $\alpha_c = (\alpha_{DM})^2 = 5,8 \cdot 10^{-5}$, $\tilde{\alpha}_{xy} = \alpha_{xy} - \alpha_c = 9,4 \cdot 10^{-5}$, $\tilde{H} = \alpha_{DM}H$. Анизотропия легкая ось ($\alpha_c l_c^2$) и связь l_c с H обусловлены DM-взаимодействием. В силу связи M и I , следующей из (2) в однородном пределе,

$$M_b = (\chi_0 H - 4J_{DM}\chi_0 l_c)a^{-2} \quad (4)$$

нелинейность $l_c(H)$ ведет к нелинейности $M_b(H)$. С ростом ξ плоскость испытывает кроссовер от 2D-гейзенберговского к XY-режиму при $(\xi_{xy}/a)^{-2} \sim \tilde{\alpha}_{xy}2J/\rho_s \approx 10 \cdot 10^{-4}$ или $\xi_{xy} \approx 120$ Å ($a \approx 3,8$ Å). Поскольку $\alpha_c \approx \tilde{\alpha}_{xy}$, одновременно с XY-кроссовером происходит выход на изинговый режим. Отметим, что $(\xi_{xy}/a)^{-2}$ близко к $6,5 \cdot 10^{-4}$, полученному в [18] из данных по рассеянию нейтронов, то есть определенные выше значения анизотропных констант достаточно надежны.

Оценим влияние H . Выберем для определенности в качестве характерного масштаба нелинейности $H_{m2}^{\cos} \approx 40$ Э для $\text{Re}M_2(\omega) \propto \text{Re}\chi_2(\omega)$ (рис.1, 2). Оценка соответствующей ξ из соотношения $(\xi/a)^{-2} \sim 2\tilde{H}/\rho_s$ [20] даст $\xi_H \approx 7,5 \cdot 10^3$ Å. Это значение принадлежит глубокому изинговому режиму (тот же ответ получается из оценки $(\xi/a)^{-2} \sim \tilde{H}/T_N$ для 2D-изингового магнетика при $T_N \approx 250$ К). Нелинейное поведение плоскости крайне анизотропно. В случае $H \perp b$, H_c -компоненты поля влияет на l_b . Однако ξ вдоль b ограничена ξ_{xy} , что дает аномально большое значение поля $\sim (\xi_{xy}/\xi_H)^2 \cdot 40$ Э ≈ 40 кЭ, соответствующее нелинейному режиму.

Плоскость можно считать изолированной, если $\xi \leq \xi_{3D} = a(T/J_{\perp})^{1/2}$, где $J_{\perp} \approx 2$ мэВ [21] – величина межплоскостной связи. Поскольку $\xi_{3D} \approx 110$ Å $\ll \xi_H$ при $T = 250$ К, объяснение нелинейного поведения требует учета трехмерных эффектов.

В силу чисто антиферромагнитного 3D-упорядочения образцов с однородным распределением избыточного O₂ влияние поля, характерное для изолированной плоскости, ограничивается значением $\tilde{H} \sim T(\xi_{3D}/a)^{-2} = J_{\perp}$ ($H \sim 30$ кЭ). Это объясняет отсутствие сигнала вблизи T_N в образце с $T_N = 272$ К. Ситуация резко изменяется в случае неэквивалентных плоскостей. Заметим, что концентрация O₂ в областях, образующихся при фазовом разделении $\delta \approx 0,1$ [22], гораздо больше средней в наших кристаллах: $\delta \approx 5 \cdot 10^{-3}$. Поэтому типичный домен может представлять собой 3D-стехиометрический фрагмент с

чередующимися вдоль оси b редкими включениями богатых кислородом приблизительно плоскостных областей [22]. Эти области имеют малую двумерную $\xi_0 \sim 60 \text{ \AA}$ (оценка на основе среднего расстояния между избыточным кислородом). Изменение критического поведения при такой фрагментации можно понять на примере системы, состоящей из периодически повторяющихся фрагментов, содержащих большое число $N(\sim 10)$ "чистых" плоскостей и одну "дефектную". Как показывает учет J_{\perp} в приближении молекулярного поля, разрушение эквивалентности плоскостей приводит к критичности величины $L_c = \sum_i l_{ic}$, то есть система упорядочивается с $\langle L_c \rangle \neq 0$ и будет обладать слабым ферромагнетизмом, так как $\langle M_b \rangle \propto \langle L_c \rangle$ (4). При этом H остается сопряженным параметру порядка. Восприимчивость, отвечающая L_c , в первом приближении распадается на две части. Критическая часть при условии $\xi^2 \gg \xi_0^2$ грубо представима в виде $\chi^* \sim A[T(a/\xi)^2 - J_{\perp}]^{-1}$. Ее амплитуда имеет малость $A \sim N^{-1}$. Некритическая часть слабо модифицируется дефектной плоскостью. Нелинейность зависимости $L_c(H)$ и, следовательно, $M_b(H)$ связана с критической частью. Выход на этот режим по τ в 3D-ситуации определяется из обычного критерия для 3D-ферромагнетика $\tilde{H} \sim C J_{\perp} \tau_H^{5/3}$ [20], где размерный множитель J_{\perp} восстанавливается из спивки с 2D-режимом. Если коэффициент C известен, то оценки для необходимых корреляционных длин в плоскости ξ_H^{\parallel} и вдоль оси b (ξ_H^{\perp}) следуют из [23]: $\xi_H^{\parallel} \sim \xi_{3D} \tau_H^{-2/3}$, $\xi_H^{\perp} \sim a_{\perp} \tau_H^{-2/3}$ ($a_{\perp} = 6,5 \text{ \AA}$ – межплоскостное расстояние). Оценим C . Поскольку в 3D-режиме $\chi^* \sim (A/J_{\perp}) \tau^{-4/3}$, можно ожидать, что C не сильно отличается от $A^{-1} \sim N$. Оценкой N может служить отношение концентраций избыточного O_2 в богатой кислородом фазе к средней плотности до разделения [22], то есть $N \simeq 10 \div 20$. Используя $H_m^{\cos} \simeq 40 \text{ Э}$, $C \simeq 15$, находим $\xi_H^{\parallel} \sim 40 \xi_{3D} \approx 4,5 \cdot 10^3 \text{ \AA}$, $\xi_H^{\perp} \sim 40 a_{\perp} \approx 260 \text{ \AA}$. Мы определили $\xi_H^{\parallel, \perp}$ для неограниченного образца. Критические свойства фрагмента образца не будут зависеть от τ при дальнейшем уменьшении τ , если его размер в плоскости будет порядка ξ_H^{\parallel} . При этом его поперечный масштаб – не меньше ξ_H^{\perp} . Фиксировать масштаб вдоль b и оставить его свободным в плоскости нельзя, так как ξ в 2D-анизотропном режиме сильно зависит от τ .

Нелинейный вклад в M от этих областей существует в слабых полях. В сильных полях их восприимчивость слабо отличается от χ стехиометрического фрагмента. Поэтому при измерениях M в таких полях наблюдается только традиционное для $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ поведение. Сильная анизотропия сигнала в 3D-режиме определяется отмеченной выше XY -анизотропией плоскости.

В рамках такой картины естественно объясняется также и появление заметного полевого гистерезиса сигнала при $T < T_N$ (рис.1). Он является следствием возникновения слабой спонтанной намагниченности вдоль оси b .

Таким образом, при фазовом разделении образуются примерно стехиометрические домены с продольным размером ξ_H^{\parallel} , включающие $\xi_H^{\perp}/Na_{\perp} \sim 2 \div 3$ богатых кислородом слоя на поперечном масштабе ξ_H^{\perp} . Если предположить, что перераспределение избыточного кислорода происходит в основном в пределах домена, то однородно распределенный O_2 просто скапливается в небольшое число слоев. Важным элементом ФР является жесткая фиксированность продольного размера домена новой фазы, которая не является случайной, так как в образце с $T_N = 222 \text{ K}$ значение H_{m2}^{\cos} такое же, как и в образце с $T_N = 243 \text{ K}$.

Особенности отклика ниже T_N будут рассмотрены отдельно.

-
1. D.C.Johnston, J.P.Stokes, D.P.Goshorn, and J.T.Lewandowski. *Phys.Rev.* **36**, 4007 (1987).
 2. D.C.Johnston, S.K.Sinha, A.J.Jacopson, and J.M.Newsman. *Physica C* **153-155**, 572 (1988).
 3. J.D.Jorgensen, B.Dabrowski, S.Peit et al. *Phys.Rev.* **B238**, 11337 (1988).
 4. C.Challilout, J.Chenavas, S.W.Cheong et al. *Physica C* **170**, 87 (1990).
 5. M.F.Hundley, R.S.Kwok, S.W.Cheong et al. *Physica C* **172**, 455 (1991).
 6. Proc. 3rd Workshop on Phase Separation in Cuprate Superconductors. Muller K.A., Benedek G. (eds).Singapore: World Sci., 1993.
 7. R.K.Kremer, E.Sigmund, V.Hizhnuyakov et al. *Z. Phys. B* **86**, 319 (1992).
 8. R.K.Kremer, V.Hizhnuyakov, E.Sigmund et al. *Z.Phys. B* **291**, 169 (1993).
 9. P.Simon, J.M.Passat, S.P.Oseroff et al.. *Phys.Rev. B* **42**, 4216 (1993).
 10. С.И.Барилло, А.И.Гесь, С.А.Гурецкий и др. Сверхпровод.: Физ., Хим., Тех., **2**, 138 (1989).
 11. C.Y.Chen, R.J.Birgeneau, M.A.Kastner et al. *Phys.Rev. B* **43**, 392 (1991).
 12. Г.К.Анисимов, Р.П.Девятериков, Е.И.Завацкий и др. ЖТФ, **52**, 74 (1982).
 13. И.И.Ларионов, В.А.Рыжов, Фомичев В.Н. Авторское свидетельство N 1781650, 1992.
 14. А.В.Лазута, И.И.Ларионов, В.А.Рыжов, ЖЭТФ **100**, 1964 (1991).
 15. M.M.Barber. In *Phase Transition and Critical Phenomena*, v.8, eds. C.Domb, J.L.Lebowitz, New York, 1983.
 16. Lazuta A.V. *Physica C* **181**, 127 (1991).
 17. V.A.Ryzhov, A.V.Lazuta, I.I.Larionov et al. Preprint N 1913, PNPI, St.Petersburg, 1993.
 18. B.Keimer, N.Belk, and R.J.Birgeneau, *Phys. Rev. B* **46**, 14034 (1992).
 19. S.Chakravarty, B.I.Halperin, and D.R.Nelson . *Phys. Rev. B* **39**, 2344 (1989).
 20. А.З.Паташинский, В.П.Покровский. Флуктуационная теория фазовых переходов, гл.5, Наука, 1982.
 21. J.Berger, A.Aharony. *Phys. Rev. B* **46**, 6477 (1992).
 22. M.F.Hundley, J.D.Thompson, S.W.Cheong et al., *Phys. Rev. B* **41**, 4062 (1990).
 23. D.T.Scalapino, Y.Imry, and P.Pincus. *Phys. Rev. B* **11**, 2042 (1975).