

## УПОРЯДОЧЕНИЕ МАГНИТНЫХ КЛАСТЕРОВ В ПЛОСКОСТЯХ CuO<sub>2</sub> СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СОЕДИНЕНИЙ 1-2-3

О.Н.Бахарев, М.В.Еремин, М.А.Теплов

Казанский государственный университет

420008 Казань, Россия

Поступила в редакцию 9 февраля 1995 г.

Обсуждается возможность упорядочения магнитных кластеров в плоскостях CuO<sub>2</sub> оксидных сверхпроводников типа 1-2-3, приводящего к образованию ферромагнитных проводящих лент. В качестве основного структурного фрагмента предлагается пятиядерный медный кластер с кислородной дыркой, имеющий спин  $S = 2$  и немагнитное основное состояние  $|0\rangle$ , которое отделено от первого возбужденного состояния  $|\pm 1\rangle$  энергией порядка 1 К.

В [1] было показано, что спин-решеточная релаксация ядер <sup>169</sup>Tm в сверхпроводниках TmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> (TmBCO<sub>6+x</sub>) при достаточно низких температурах ( $T \ll T_c$ ) протекает благодаря парамагнитным центрам (ПЦ) или парамагнитным медно-кислородным кластерам. Как оказалось, концентрация ПЦ, возрастающая по мере увеличения содержания кислорода  $x$  от 0 до 0,4, достигает наибольшей величины при переходе диэлектрик – металл, а при дальнейшем увеличении  $x$  до 1,0 резко падает. Сравнение полученной из экспериментов по ЯМР концентрации ПЦ  $N_0(x)$  [1-3] и концентрации  $n_p(x)$  носителей тока (дырок) в плоскостях CuO<sub>2</sub> [4] приводит к любопытному заключению (см. рис.1): при переходе диэлектрик – металл концентрации  $N_0$  и  $n_p$  равны, как будто каждая дырка в плоскости CuO<sub>2</sub> связана с парамагнитным центром. Последующие эксперименты [5] показали, что кинетика восстановления продольной ядерной намагниченности тулия в образце TmBCO<sub>6,5</sub> меняет свой характер в области низких температур: если при температурах ниже 1 К она описывается законом

$$1 - M_t/M_\infty = \exp[-(t/T_1)^{1/2}], \quad (1)$$

который характерен для трехмерного случайного распределения ПЦ в кристаллической решетке [6], то при  $T > 2$  К подходящим оказывается закон

$$1 - M_t/M_\infty = \exp[-(t/T_1)^{1/3}], \quad (2)$$

свойственный двумерному распределению ПЦ [7]. Кинетика типа (2) определенно указывает на то, что образуемые дырками ПЦ действительно локализуются в соседних с ионами Tm<sup>3+</sup> плоскостях CuO<sub>2</sub>. Вместе с тем, изменение характера кинетики при глубоком охлаждении, вызванное кажущимся исчезновением ПЦ акцепторов в плоскостях CuO<sub>2</sub>, естественно объясняется перераспределением населенностей уровней энергии ПЦ. Достаточно допустить, что ПЦ имеют целочисленный спин  $S \geq 1$  и немагнитное основное состояние  $|0\rangle$ , которое отделено от ближайшего возбужденного (магнитного) состояния  $|\pm 1\rangle$  энергией порядка 1 К [5].

Наличие парамагнитных центров, то есть магнитных дефектов, в антиферромагнитной решетке кислород-дефицитных соединений 1-2-3 само по себе неудивительно, поскольку эти соединения обладают разупорядоченной кристаллической структурой. Напротив, естественно ожидать, что разнообразие

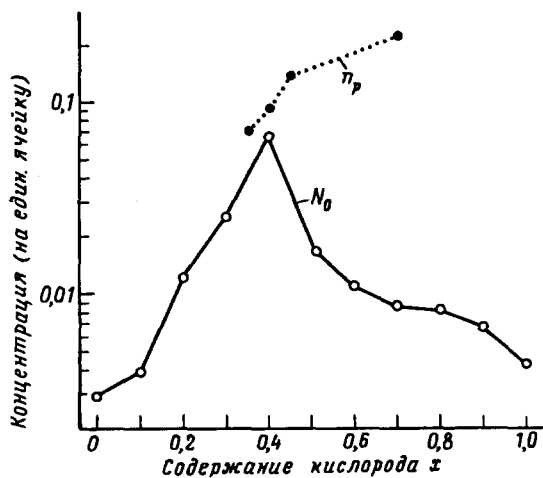


Рис.1. Концентрация парамагнитных центров  $N_0$  (по данным ЯМР  $^{169}\text{Tm}$  в  $\text{TmBCO}_{6+x}$  [1-3]) и концентрация носителей тока  $n_p$  в плоскостях  $\text{CuO}_2$  ([14] -  $\text{YBCO}_{6+x}$ ) в зависимости от содержания кислорода в плоскостях  $\text{CuO}_2$ .

структурных дефектов, связанных с разупорядочением кислородной подрешетки, обусловит появление разнообразных магнитных дефектов. Действительно, измерения теплоемкости [8] и ЯКР  $\text{Cu}(1)$  [9] дают основания предполагать, что в соединениях  $\text{YBCO}_{6+x}$  присутствуют также ПЦ с полуцелыми спинами  $S = 1/2$  и  $S \geq 5/2$ . Мы хотим подчеркнуть здесь, однако, что в области перехода диэлектрик – металл основная доля ПЦ образована дырками в плоскостях  $\text{CuO}_2$  и что эти центры имеют целочисленный спин и немагнитное основное состояние. Какова их возможная структура? Вероятными претендентами представляются нам ПЦ со спином  $S = 1$  (дырка локализована на ионе меди  $\text{Cu}^{3+}(2)$  [10]) и ПЦ со спином  $S = 2$  (пятиядерные кластеры меди [11], см. рис.2а), причем первые выглядят менее вероятными, поскольку начальное расщепление уровней энергии иона  $\text{Cu}^{3+}$  обычно значительно меньше 1К [12]. Что же касается кластеров со спином  $S = 2$ , то у них энергетический интервал между уровнями  $|0\rangle$  и  $|\pm 1\rangle$  может составлять, согласно оценкам [11], от 0,6К до 2,3К. Другой аргумент (возможно, главный) в пользу того, что роль ПЦ в плоскостях  $\text{CuO}_2$  играют кластеры со спином  $S = 2$ , следует из резкого спада концентрации  $N_0(x)$  справа от перехода диэлектрик – металл, то есть в области  $x$  от 0,4 до 0,6, при возрастающей концентрации носителей тока в плоскостях  $\text{CuO}_2$  (рис.1). В рамках гипотезы о перколяционной природе проводимости (и сверхпроводимости) слоистых купратов [13] зависимости  $N_0(x)$  и  $n_p(x)$  получают естественное объяснение, если допустить, что проводимость обеспечивается упаковкой в ленты элементарных "блоков" – кластеров со спином  $S = 2$ : при  $x > 0,4$  количество одиночных (парамагнитных) блоков уменьшается, а ленты с делокализованными дырками оказываются зародышами проводящей фазы.

Известно, что сверхпроводящими являются не только хорошо отожженные образцы  $\text{YBCO}_{6+x}$  с  $x \geq 0,35$ , но и закаленные в жидком азоте, хотя у последних критическая температура  $T_c$  оказывается всегда ниже, а затем возрастает с течением времени хранения при комнатной температуре [14]. Этот эффект связывают обычно с процессом упорядочения атомов кислорода в плоскостях  $\text{CuO}_2$ , приводящим к удлинению фрагментов цепей  $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$  и дополнительному допированию дырками плоскостей  $\text{CuO}_2$  [15]. Если допол-

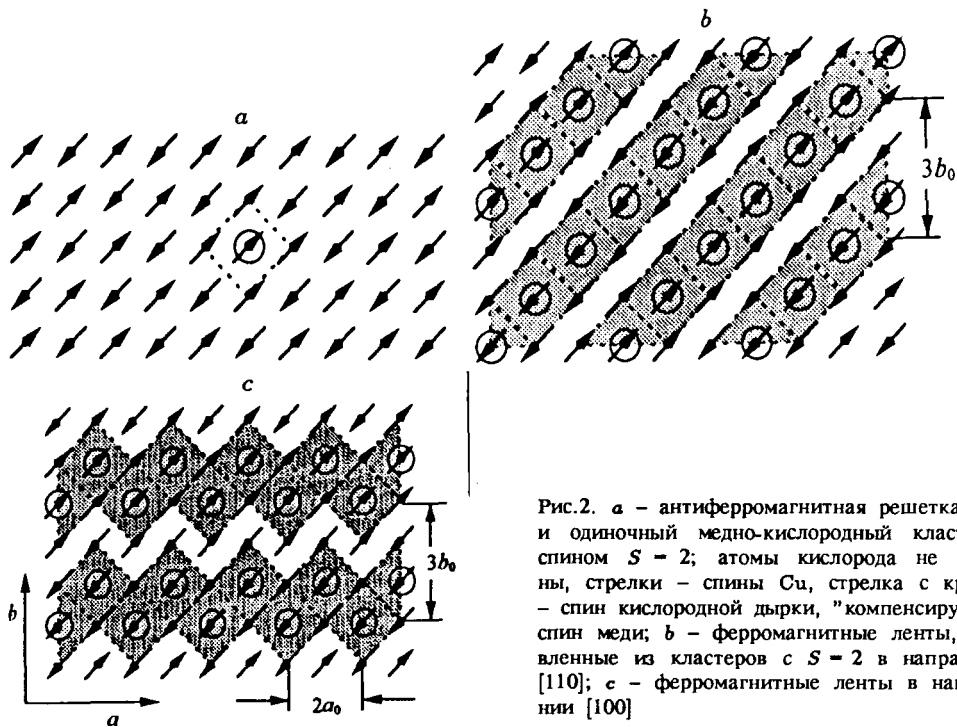


Рис.2. а - антиферромагнитная решетка  $\text{CuO}_2$  и одиночный медно-кислородный кластер со спином  $S = 2$ ; атомы кислорода не показаны, стрелки - спины Cu, стрелка с кружком - спин кислородной дырки, "компенсирующий" спин меди; б - ферромагнитные ленты, составленные из кластеров с  $S = 2$  в направлении [110]; в - ферромагнитные ленты в направлении [100]

нителные дырки образуют новые кластеры со спином  $S = 2$ , конфигурация перколяционного кластера должна измениться. Поэтому наряду с упорядочением атомов кислорода в плоскостях  $\text{CuO}_x$  следует допустить возможность упорядочения перколяционных кластеров в плоскостях  $\text{CuO}_2$ . Простейшая модель такого упорядочения показана на рис.2б. Заметим, что она напоминает модель, предложенную в [16], однако направление центральных спинов в них перевернуто. Это связано с тем, что обменное взаимодействие кислородной дырки со спинами меди превалирует над суперобменным взаимодействием спинов меди. Наблюдаемыми свойствами упорядоченной модели (рис.2б) должны быть очевидно, наличие волн зарядовой плотности в плоскостях  $\text{CuO}_2$  и, как следствие, вариации кристаллического потенциала на редкоземельных ионах. В [17] сообщалось о наблюдении сканирующим туннельным микроскопом при  $T = 20 \text{ K}$  рифленной поверхности скола кристалла  $\text{YBCO}_{6+x}$  ("цепочечного" слоя  $\text{CuO}_x$ ) с периодом  $13 \text{ \AA}$ , приблизительно равным утроенному параметру решетки  $3b_0$ . Авторы [17] приписали наблюдаемые рифления волнам зарядовой плотности в цепях  $\text{CuO}$ , однако нельзя отрицать, что цепи  $\text{CuO}$ , в которых, как известно, атомы кислорода легко смещаются из положения равновесия (вплоть до  $0,074 \text{ \AA}$  даже в образце стехиометрического состава  $\text{YBCO}_{6,98}$  [18]), могли сыграть в данном случае роль индикатора волн зарядовой плотности в плоскостях  $\text{CuO}_2$ . Во всяком случае, наблюдаемый период рифлений совпадает с тем, что следует из модели на рис.2,б.

Что же касается пространственных вариаций потенциала кристаллического электрического поля, связанных с флуктуациями зарядов  $\text{O}(2,3)$  и  $\text{Cu}(2)$ , то они проявляют себя, например, в асимметрии линий спектра неупругого

рассеяния нейтронов на возбужденных состояниях  $\text{Ho}^{3+}$  в сверхпроводниках  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  [19]. Подчеркнем, что упомянутая асимметрия была отмечена именно в сверхпроводящих материалах, причем не только в соединении 1-2-3, но и в соединении 1-2-4 с совершенной кристаллической структурой, поэтому она никак не может быть связана с разупорядочением кислорода в цепях  $\text{CuO}$ .

Идея одномерного упорядочения магнитных кластеров в плоскостях  $\text{CuO}_2$  с образованием проводящих цепей (лент) не нова, впервые она была высказана в работе [20]. Главная особенность нашей модели состоит в том, что в ней в качестве основного структурного блока предлагается пятиядерный медный кластер с кислородной дыркой, которая переворачивает центральный спин меди. В результате выстраивания кластеров образуется ферромагнитная лента, в которой перемещение дырок не требует никаких затрат энергии, связанных с переворотами спинов меди.

Самый простой способ убедиться в существовании одиночных кластеров со спином  $S = 2$  состоит в наблюдении соответствующих сигналов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Поскольку с увеличением кислородного индекса ( $x > 0,4$ ) количество одиночных кластеров быстро убывает, в опытах по ЭПР следует использовать образцы с  $x = 0,4 \div 0,5$ . Результаты таких опытов описаны в работах [21,22], где изучались, в частности, спектры ЭПР в закаленном кристалле  $\text{GdBCO}_{6,5}$  (кислородный индекс определен здесь по температуре отжига, предшествовавшего закалке,  $t = 1020 \text{ K}$  [22], согласно соотношению  $6 + x = 7,44 - 1,27 \cdot 10^{-3} (T^* - 273)$  [23]). Оставляя в стороне возможную интерпретацию экспериментальных данных, предложенную авторами [22], и анализируя только сами результаты измерений спектров ЭПР  $\text{GdBCO}_{6,5}$  при температуре 1,6 K, мы находим, что они неплохо описываются спиновым гамильтонианом

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} \mu_B H_x S_x + g_{\perp} \mu_B (H_x S_x + H_y S_y) + D [S_x^2 - \frac{1}{3} S(S+1)]$$

с  $S = 2$ ,  $g_{\parallel} = 2,15$ ,  $g_{\perp} = 2,0$  и  $D/k = 0,9 \text{ K}$  и, следовательно, подтверждают наши предположения.

Как показали недавно исследования фотоэлектронных спектров кристалла  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  [24], проводящие плоскости  $\text{CuO}_2$  характеризуются наличием сверхструктуры ( $2 \times 2$ ). С этим наблюдением согласуется форма ферромагнитных лент, показанная на рис.2с. Такая геометрия проводящих лент накладывает ограничение на "разрешенные" направления волновых векторов носителей тока ( $\mathbf{k} \parallel [100]$  и  $\mathbf{k} \parallel [010]$ ). Следствием этого может явиться анизотропия энергетической щели сверхпроводящих купратов, если спариваются носители тока в соседних лентах. Известно [25], что в том же кристалле  $\text{Bi}2212$  щель для  $\mathbf{k} \parallel [100]$ ,  $[010]$  равна  $20 \pm 5 \text{ мэВ}$ , а для  $\mathbf{k} \parallel [110]$  она равна  $5 \pm 5 \text{ мэВ}$ . В рамках модели рис.2с это может просто означать, что концентрация носителей тока с  $\mathbf{k} \parallel [110]$  (и плотность состояний на уровне Ферми) очень мала.

В заключение вернемся к системе 1-2-3 и заметим, что в предлагаемой модели рис.2b,c максимальная концентрация дырок в расчете на один атом  $\text{Cu}(2)$ , соответствующая плотной упаковке проводящих лент, равна  $1/3$ . Если учесть, что в соединении 1-2-3 имеются две плоскости  $\text{CuO}_2$ , связанные туннелирующими дырками [26,27], максимальная концентрация дырок получается вдвое меньше ( $1/6$ ), то есть как раз такой, которая соответствует

оптимальному уровню допирования и максимальной критической температуре [28].

Авторы признательны Научному совету по проблеме "Высокотемпературная сверхпроводимость" и Министерству науки и технической политики России за финансовую поддержку работы (проект 91001). М.А.Т. благодарен В.З.Кресину за обсуждение.

1. О.Н.Бахарев, Д.Вагнер, А.Г.Володин и др., Письма в ЖЭТФ **58**, 630 (1993).
2. O.N.Bakharev, A.V.Dooglav, A.V.Egorov, et al., In: Phase Separation in Cuprate Superconductors, Eds. E.Sigmund and K.A.Müller, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1994, p.257.
3. M.A.Teplov, O.N.Bakharev, A.V.Dooglav et al., Physica C**235-240**, 265 (1994).
4. K.Tanabe, S.Kubo, F.Hosseini Teherani et al., Phys. Rev. Lett. **72**, 1537 (1994).
5. O.N.Bakharev, J.Witteveen, H.B.Brom et al., Phys. Rev. B**51**, 693 (1995).
6. M.R.McHenry, B.G.Silbernagel, and J.H.Wernick, Phys. Rev. B**5**, 2958 (1972).
7. J.Klafter and A.Blumen, J. Chem. Phys. **80**, 875 (1984).
8. N.E.Phillips, J.P.Emerson, R.A.Fisher et al., J. Of Supercond. **7**, 251 (1994).
9. M.A.Teplov, O.N.Bakharev, H.B.Brom et al., J. of Supercond. **8**, (1995) (in press).
10. О.Н.Бахарев, Р.Ш.Жданов, А.В.Егоров и др., Письма в ЖЭТФ **47**, 383 (1988).
11. M.V.Eremin and E.Sigmund, Sol. St. Comm. **90**, 795 (1994).
12. А.Абрагам, Б.Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972.
13. J.G.Bednorz and K.A.Müller, Z. Phys. B**64**, 189 (1986).
14. B.W.Veal, A.Paulikas, H.You et al., Phys. Rev. B**42**, 6305 (1990); J.D.Jorgensen, S.Pei, P.Lightfoot et al., Physica C**167**, 571 (1990).
15. G.V.Uimin, V.F.Gantmakher, A.M.Neminsky et al., Physica C**102**, 481 (1992).
16. A.Bianconi, Sol. St. Comm. **89**, 933 (1994).
17. H.L.Edwards, A.L.Barr, J.T.Markert, and A.L.de Lozanne, Phys. Rev. Lett. **73**, 1154 (1994).
18. P.Schweiss, W.Reichardt, M.Braden et al., Phys. Rev. B**49**, 1387 (1994).
19. J.Mesot and A.Furrer, Physica C**235-240**, 1639 (1994).
20. V.Hizhnyakov and E.Sigmund, Physica C**156**, 655 (1988).
21. P.G.Baranov and A.G.Badalyan, Sol. St. Comm. **85**, 987 (1993).
22. P.G.Baranov and A.G.Badalyan, In: Phase Separation in Cuprate Superconductors, Eds. E.Sigmund and K.A.Müller, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1994, p. 118.
23. H.A.Hoff, L.E.Toth, M.E.Filipkowski et al., J. of Electr. Mat. **22**, 1241 (1993).
24. P.Aebi, J.Osterwalder, P.Schwaller et al., Phys. Rev. Lett. **72**, 2757 (1994).
25. Z.-X.Shen, D.S.Dessau, B.O.Wells et al., Phys. Rev. Lett. **70**, 1553 (1993).
26. T.H.Hsu and P.W.Anderson, Physica C**162-164**, 1445 (1989).
27. М.В.Еремин, С.Г.Соловьянов, С.В.Варламов и др., Письма в ЖЭТФ **60**, 118 (1994).
28. H.Zhang and H.Sato, Phys. Rev. Lett. **70**, 1697 (1993).