

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{La}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{T}_x)\text{O}_4$ ($\text{T}=\text{Zn}, \text{Ni}$) ПО ДАННЫМ ЯКР ^{139}La

А.И.Погорельцев, В.Л.Матухин¹⁾, В.Н.Анашкин, И.А.Сафин,
Л.Е.Матухина, Е.Ф.Куковицкий

Казанский физико-технический институт КНЦ РАН
420029 Казань, Россия

Поступила в редакцию 15 августа 1995 г.

Методом ЯКР ^{139}La проведены исследования систем типа $\text{La}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{T}_x)\text{O}_4$, $\text{T}=\text{Zn}, \text{Ni}$. Обнаружено, что при допировании Zn происходит возникновение локальных магнитных комплексов, как это имело место в лантан-стронциевых сверхпроводниках. При концентрациях $\text{Ni} \geq 5\%$ наблюдался переход в новую "промежуточную" магнитную фазу.

Определяющую роль в объяснении уникальных магнитных свойств соединений на базе купрата лантана играют величины эффективных внутренних магнитных полей и характер взаимодействия между магнитными ионами меди (Cu^{2+}) в медно-кислородных плоскостях CuO_2 . В настоящее время установлено, что в плоскостях CuO_2 существует сильное изотропное антиферромагнитное (АФМ) обменное взаимодействие между моментами ионов меди ($S = 1/2$) с константой обменного взаимодействия $J \sim 1000\text{K}$, а межплоскостной обмен составляет $3.7 \cdot 10^{-5}$ от внутривоскостного [1]. Слабый симметричный анизотропный обмен и антисимметричный обмен Дзялошинского обуславливают легкоплоскостную "шахматную" неколлинеарную АФМ структуру, в которой спины упорядочены в базисной плоскости вдоль оси кристалла с небольшими скосами в bc -плоскости [2-4]. Одним из наиболее эффективных способов исследования антиферромагнетизма CuO_2 плоскостей в соединениях типа La_2CuO_4 является замещение ионов меди на ионы других элементов, так как при этом существенные изменения происходят непосредственно в самой спиновой подрешетке магнетика. В настоящей работе приводятся результаты сравнительных исследований спектров ЯКР ^{139}La в системах на базе купрата лантана, допированных как магнитными (Ni), так и немагнитными (Zn) примесями.

Исследуемые образцы синтезировались по стандартной технологии из смеси соответствующих окислов. Проводился отжиг $\sim 40\text{ч}$ при 800°C на воздухе с последующей закалкой образцов. Исследование характеристических параметров спектров ЯКР ^{139}La проводилось на импульсном ЯКР спектрометре с использованием накопления сигналов спинового эхо. ЯКР-эхо ^{139}La регистрировалось двухимпульсным методом Хана в процессе непрерывной развертки несущей частоты генератора.

Спектр ЯКР ^{139}La ($I = 7/2$, $\gamma = 601.44\text{Гц/Э}$, $Q = 0.21\text{барн}$) в низкосимметричной, орторомбической фазе $Cmca$ незамещенного соединения La_2CuO_4 состоит из девяти линий $\nu_1 - \nu_9$ в диапазоне частот 2–20 МГц. Этот сложный спектр образуется в результате взаимодействия квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля (ГЭП), не обладающим аксиальной

¹⁾e-mail: matukhin@ksc.tat.iasnet.com.

симметрией, и его магнитного момента с локальным магнитным полем в месте расположения ядра H_{loc} [5]. В этом случае квадрупольный гамильтониан можно представить следующим образом:

$$H = H_Q + H_M,$$

$$H_Q = \frac{eQq_{zz}}{4I(2I-1)}[3I_z^2 - I^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2)], \quad (1)$$

$$H_M = -\gamma H(I_x \sin \theta \cos \phi + I_y \sin \theta \sin \phi + I_z \cos \theta).$$

Здесь eQq_{zz} – константа квадрупольного взаимодействия (А), η – параметр асимметрии ГЭП, γ – гиромангнитное отношение ядра, θ – угол между направлением вектора внутреннего магнитного поля H и осью Z тензора ГЭП, ϕ – азимутальный угол.

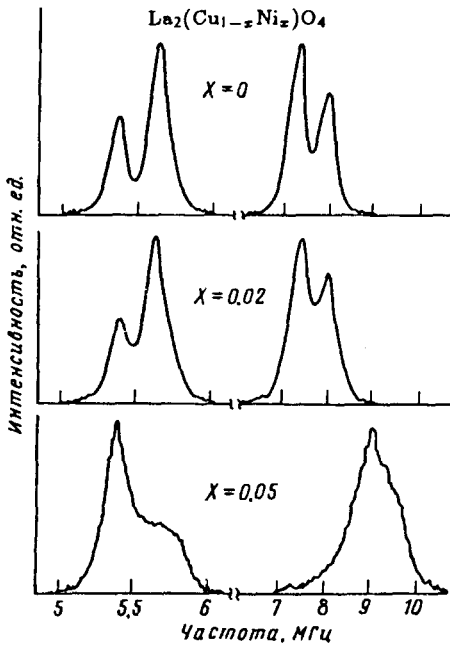


Рис.1. Зеемановский спектр ЯКР ^{139}La системы $\text{La}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_4$. Переход $3/2-1/2$, $T = 4.2\text{K}$. Для концентраций $\text{Ni} > 5\%$ спектр аналогичен $x = 5\%$ (наблюдается только относительное уменьшение амплитуды спектральных линий)

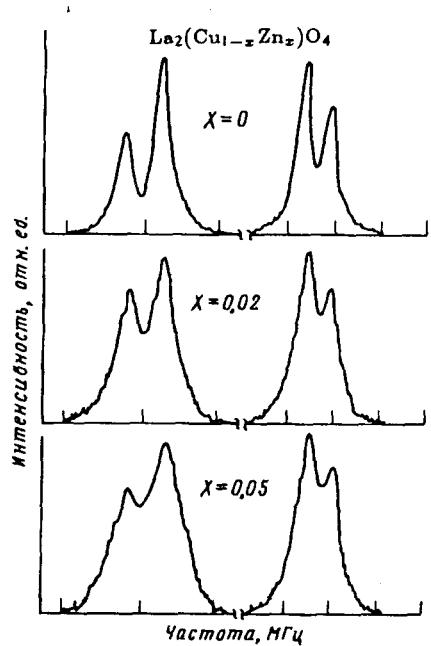


Рис.2. Зеемановский спектр ЯКР ^{139}La системы $\text{La}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{O}_4$. Переход $3/2-1/2$, $T = 4.2\text{K}$

Изучение ЯКР ^{139}La спектров данных соединений проводилось для всех возможных ЯКР переходов при температуре $T = 4.2\text{K}$. Исследования переходов $7/2-5/2$ и $5/2-3/2$ показали лишь относительное уширение резонансных линий по мере увеличения концентраций Ni и Zn от 0 до 10%. В то же время спектры, соответствующие переходам $3/2-1/2$, заметно различаются в зависимости от вида примеси (рис.1,2). На рис.1 приведен спектр ЯКР ^{139}La (переход $3/2-1/2$) системы $\text{La}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_4$. Видно, что начиная с

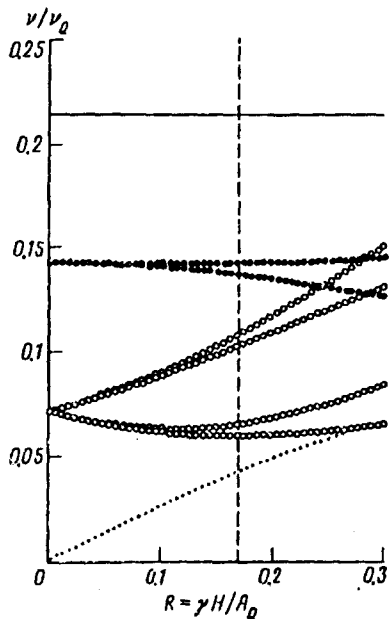


Рис.3. Результаты расчетов резонансных частот в единицах $\nu_Q = 3e^2qQ/2I(2I-1)\hbar$ в зависимости от величины магнитного поля ($R = \gamma H/A_Q$, $A_Q = 2\pi\nu_Q$). Для приведенного случая параметры имеют следующие значения: $\theta = 90^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $\eta = 0.01$. Вертикальная штриховая линия соответствует значению $R = 0.168$ (см. текст). Сплошная линия соответствует переходу $7/2-5/2$, \bullet - переходу $5/2-3/2$, \circ - переходу $3/2-1/2$, точки - переходу $\pm 1/2$

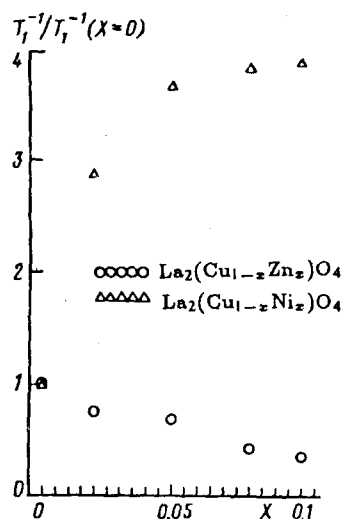


Рис.4. Концентрационные зависимости относительных величин скорости ядерной спинрешеточной релаксации в системах $\text{La}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{T}_x)\text{O}_4$ ($T = \text{Zn, Ni}$), $T = 4.2\text{ K}$, переход $5/2-3/2$, $T_1^{-1}(x=0)$ - скорость ядерной спинрешеточной релаксации исходного La_2CuO_4

концентраций $\text{Ni} \geq 5\%$, наряду с уширением спектральных линий наблюдается смещение частот "верхнего" дублета данного перехода в сторону их увеличения. Для определения этих частот нами было выполнено разложение широких спектральных линий, соответствующих переходу $3/2-1/2$ на дублеты вида $a_i \exp[-(\nu_i - \nu_{0i})^2/\delta_i^2]$. Полученные таким образом частоты ν_{0i} расщепленного перехода $3/2-1/2$ в соединениях с примесями Ni имеют значения 5.38, 5.75, 8.75, 9.07 МГц. Далее для произвольных θ, φ, η и R ($R = \gamma H/eQq_{zz}$) в гамильтониане (1) посредством моделирования на ЭВМ был проведен анализ зеемановских расщеплений соответствующих квадрупольных уровней (случай $\gamma H \ll eQq_{zz}$). На рис.3 приведены результаты расчетов с наиболее подходящими значениями частот. Данные результаты соответствуют значениям $\theta \sim 90^\circ$, $\varphi \sim 0^\circ$, $\eta = 0.01$, $R = 0.168$, и то время как для "чистого" La_2CuO_4 [5] $\theta = 78^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $\eta = 0.01$ и $R = 0.094$. Таким образом, можно предположить, что особенности полученных ЯКР спектров для соединений с концентрациями $\text{Ni} \geq 5\%$ связаны как с поворотом внутреннего магнитного поля H , так и с ростом его величины. В работе [5] при исследовании "чистого" La_2CuO_4 предполагалось,

что угол Q_z между осью b (наибольшей) и главной осью Z тензора ГЭП составляет примерно 12° , и при значениях угла $\theta \sim 78^\circ$ вектор внутреннего магнитного поля находится в плоскости ac и направлен вдоль оси a . Соответственно увеличение угла θ при допировании Ni приводит к "выходу" вектора внутреннего магнитного поля за плоскость ac на угол $\alpha \sim 12^\circ$. Компонента внутреннего магнитного поля, расположенная в плоскости ac , направлена вдоль оси a и ее величина $H_{\parallel} = H \cos \alpha \sim 1.76 \text{ кЭ}$, в то время как компонента, перпендикулярная плоскости ac , $H_{\perp} = H \sin \alpha \sim 380 \text{ Э}$ при общей величине поля $H \sim 1.8 \text{ кЭ}$. Можно предположить, что примесь никеля, имея отличный от атома меди магнитный момент, вносит возмущение в ближайшее спиновое окружение (область L_{kor}), приводя к определенной спиновой переориентации в этих областях; однако при концентрациях $Ni < 5\%$ эти магнитные (спиновые) возмущения носят относительно локализованный характер ($L_{kor} \ll \xi_{2D}$, где ξ_{2D} – корреляционная длина), сохраняя в целом характер магнитного упорядочения, присущий чистому La_2CuO_4 . В результате наблюдается лишь уширение спектральных линий, обусловленное разбросом внутренних магнитных полей. При концентрациях $Ni \geq 5\%$ расстояние между примесями Ni уменьшается настолько, что L_{kor} становится соизмеримым по величине ξ_{2D} , в результате чего происходит определенная спиновая переориентация по всей магнитной подсистеме (подрешетке), что может привести к увеличению внутреннего магнитного поля H и возникновению нескомпенсированного магнитного момента, перпендикулярного медно-кислородной плоскости ac . Как это следует из эксперимента, характер магнитного упорядочения в исследуемых системах с концентрациями $Ni \geq 5\%$ заметно отличается как от магнитного порядка La_2CuO_4 , так и от магнитного порядка La_2NiO_4 [6,7], и спектр данных соединений не может быть объяснен суперпозицией этих магнитных порядков (в противном случае мы наблюдали бы очень широкую линию в диапазоне 2–20 МГц). Таким образом, можно говорить о возникновении некоторой промежуточной магнитной фазы при концентрациях $Ni \geq 5\%$. Следует отметить, что подобная ситуация имела место при исследовании магнитного фазового перехода в антиферромагнитных соединениях типа $YBa_2(Cu_{1-x}T_x)_3O_6$ ($T = Fe, Co$ и Ni) [8], где также наблюдалась спиновая переориентация в медно-кислородных плоскостях, начиная с некоторой критической концентрации примеси.

В противоположность Ni введение примесей Zn не приводит к смещению спектральных линий (рис.2), и следовательно, можно заключить, что магнитный порядок в данных соединениях аналогичен в целом магнитному порядку "чистого" купрата лантана. В то же время необходимо отметить, что допирование Zn приводит к заметному уширению спектральных линий данного перехода. Нами были проведены исследования ЯКР соединения $La_{2,03}CuO_{4+\delta}$. Такая стехиометрия соответствует появлению медных вакансий в магнитной подрешетке купрата лантана (если исходить из принципа электронейтральности элементарной ячейки, то в данном случае количество вакансий меди составляет примерно 2–3%). У данного соединения как температура Нееля, так и скорость ядерной спин-решеточной релаксации совпадала в пределах ошибки эксперимента с соответствующими значениями для соединения, содержащего двухпроцентную примесь Zn. Однако никакого заметного уширения спектральных ЯКР линий в данном соединении не наблюдалось. И, следовательно, можно предположить, что, несмотря на немагнитный характер, примесь Zn вносит некоторое возмущение в магнитную подрешетку меди, приводя к

определенному разбросу во внутренних магнитных полях. Такая ситуация может, в частности, соответствовать возникновению при допировании Zn комплексов с локализованными магнитными моментами, как это имело место в лантан-стронциевых сверхпроводниках, допированных Zn [9].

Для данных концентраций допантов нами были выполнены измерения скорости ядерной спин-решеточной релаксации лантана - T_1^{-1} . Измерения проводились на переходе $5/2-3/2$ при температуре 4.2 К. Известно, что ядерная релаксация для многоуровневых систем (ядерный спин $^{139}\text{La } I = 7/2$) не может быть выражена одной экспонентой. Однако для случая, когда преобладает магнитный механизм релаксации, мы можем ввести одно время спин-решеточной релаксации, и процесс затухания может быть представлен следующим выражением для восстановления равновесного значения ядерной намагниченности $M(0)$ [10]:

$$(M(t) - M(0))/M(0) = A \exp(-3t/T_1) + B \exp(-10t/T_1) + C \exp(-2it/T_1). \quad (2)$$

Здесь T_1 - время спин-решеточной релаксации, а коэффициенты A , B , C зависят от начального состояния. При обработке экспериментальных данных эти коэффициенты полагались неопределенными.

Результаты измерений T_1^{-1} в зависимости от концентрации допантов приведены на рис.4. Как видно из приведенного рисунка, концентрационные зависимости для соединений допированных Zn и Ni заметно отличаются. В случае допирования Zn T_1^{-1} падает по мере увеличения концентрации допанта. Мы полагаем, что в исследуемых соединениях ядерная спин-решеточная релаксация при низких температурах ($T \sim 4.2$ К) определяется в первую очередь рассеянием на существующих в этих соединениях дефектах. При этом корреляционная длина определяет эффективное расстояние между этими дефектами, и наблюдаемое уменьшение T_1^{-1} связано непосредственно с уменьшением ϵ_{2D} по мере увеличения содержания Zn [11]. В случае наличия примесей Ni наблюдается противоположная картина - заметный рост скорости ядерной спин-решеточной релаксации при увеличении концентрации никеля от 0 до 5%, и при дальнейшем увеличении концентрации Ni T_1^{-1} меняется слабо. Такое поведение T_1^{-1} , по-видимому, подтверждает предположение о наличии переориентационного перехода спинов в медно-кислородных плоскостях при увеличении концентрации Ni от 0 до 5%.

Авторы выражают благодарность Ю.В.Яблокову за стимулирующие дискуссии.

-
1. S.W.Cheong, J.D.Thompson, Z.Fisk, Phys. Rev. B39, 4395 (1989).
 2. А.С.Боровик-Романов, А.И.Буздин, Н.М.Крейнес и др., Письма в ЖЭТФ 47, 600 (1988).
 3. Baryakhtar, V.M.Loktev, D.A.Yablonskii, Preprint ITP-88-136E, Kiev, 20 (1988).
 4. А.К.Звездин, А.М.Кадомцева, Н.П.Колмакова и др., Сверхпроводимость 66, 2 (1989).
 5. H.Nishihara, H.Yasuoka, T.Shimizuet al., J. Phys. Soc. Jpn. 56, 4559, (1987).
 6. S.Wada, T.Kobayashi, M.Kaburagiet et al., J. Phys. Soc. Jpn. 58, 2658 (1989).
 7. S.Wada, al., Physica B165, 1313 (1990).
 8. T.Takatsuka, Y.Nakamichi, K.Kumagai et al., Phys. Soc. of Jpn. 59, 3471 (1990).
 9. В.Е.Катаев, Е.Ф.Куковицкий, Г.Б.Тейгельбаум и др., Письма в ЖЭТФ 51, 115 (1990).
 10. D.E.MacLaughlin, J.D.Williamson, J.Butterworth et al., Phys. Rev. B4, 6070 (1971).
 11. A.Chakraborty, A.J.Epstein, M.Jarrell et al., Phys. Rev. B40, 5296 (1989).