Физика низких температур, 1996, т. 22, № 11, с. 1340–1344

Изучение магнитной фазовой диаграммы $TlBa_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_7$ при помощи наблюдения ЭПР на Yb^{3+}-зондах

С. В. Гуденко, Н. С. Толмачева

Российский научный центр «Курчатовский институт», Россия, 123182, г. Москва, пл. И. В. Курчатова, 1
E-mail: ovi@ozhogin.kiae.su

По данным ЭПР на ионах Yb^{3+} построена магнитная фазовая диаграмма системы $TlBa_2(Ca_{1-x}Y_x)_{0,98}Yb_{0,02}Cu_2O_7$ $(0 \le x \le 1)$. Она включает в себя состояния трехмерного антиферромагнитного (АФ) упорядочения, двух типов спинового стекла — кластерного и реализуемого только на АФ фоне и парамагнитное состояние с двумерными спиновыми корреляциями. Оценены внутри- и межплоскостные энергии $Cu^{2+}-Cu^{2+}$ обменного взаимодействия ($J_{\|} \approx 1200$ K, $J_{\perp} \approx 0{,}4$ K); константа косвенного обменного взаимодействия между локализованными дырками, осуществляемого посредством АФ упорядоченных ионов Cu^{2+} ($J_r \approx 670$ K/дырка); критическая концентрация дырок, при которой разрушается дальний АФ порядок ($\delta_c \approx 0{,}015$ дырка/Cu); эффективные величины неупорядоченных магнитных моментов локализованной дырки $\mu_{effh} \approx 5\mu_B$ и иона Cu^{2+} $\mu_{effCu} \approx 0{,}7\mu_B$ в АФ состояниях.

По даним ЕПР на іонах Yb^{3+} побудовано магнітну фазову діаграму системи $TlBa_2(Ca_{1-x}Y_x)_{0,98}Yb_{0,02}Cu_2O_7$ $(0 \le x \le 1)$. Вона містить у собі стани тривимірного антиферомагнітного (АФ) упорядкування, двох типів спінового скла — кластерного і реалізуємого тільки на АФ фоні та парамагнітний стан з двовимірними спіновими кореляціями. Оцінено внутрішньо- та міжплощинні енергії $Cu^{2+}-Cu^{2+}$ обмінної взаємодії ($J_{\|} \approx 1200$ K, $J_{\perp} \approx 0{,}4$ K); константу непрямої обмінної взаємодії між локалізованими дірками, яка відбувається за допомогою АФ упорядкованих іонів Cu^{2+} ($J_r \approx 670$ K/дірка) критичну концентрацію дірок, при якій руйнується далекий АФ порядок ($\delta_c \approx 0{,}015$ дірка/Cu); ефективні величини невпорядкованих магнітних моментів локалізованої дірки $\mu_{effh} \approx 5\mu_B$ та іона Cu^{2+} $\mu_{effCu} = 0{,}7\mu_B$ в АФ станах.

Введение

Магнитные фазовые диаграммы (МФД) слоистых купратов — систем с очень сильным внутриплоскостным ($J_{\|} \gtrsim 1000$ K) и существенно более слабым межплоскостным ($J_{\perp} \approx 10^{-1}$–1K) обменными взаимодействиями исследовались рядом авторов [1–7] (рис. 1). Трехмерный дальний антиферромагнитный (АФ) порядок при дырочном допировании разрушается уже при небольшой концентрации локализованных дырок $\delta = \delta_c \approx$ $\approx 0{,}02$ дырка/Cu. При $T > T_N$ (T_N — температура Нееля) размораживаются лишь спиновые степени свободы, связанные с межплоскостным обменным взаимодействием. Внутри плоскости длина магнитных корреляций в случае не допированных дырками систем $\xi_{2D} \approx a \exp(J_{\|}/T)$ (a — постоянная решетки в плоскости) и дальний порядок при $T \ll J_{\|}$ практически сохраняется [7], а в том случае, когда введены дырки, в плоскости образуются также АФ упорядоченные области, имеющие размер среднего расстояния между дырками $L \sim a\delta^{-1/2}$ [2,4,7].

При понижении температуры происходит переход из парамагнитного (ПМ) состояния с двумерными спиновыми корреляциями в состояние кластерного спинового стекла (КСС), характеризуемое наличием «замерзших» доменов с трехмерным АФ упорядочением соседних плоскостей. Характерный размер этих доменов в плоскости $L \approx a\delta^{-1/2}$. Температура перехода T_g в соответствии с результатом теории среднего молекулярного поля [8] определяется формулой

$$T_g = J_{\perp}(L/a)^2 = J_{\perp}/\delta. \qquad (1)$$

Для $\delta \approx 0{,}02$ дырка/Cu и $J_{\perp}$ порядка долей градуса T_g составляет несколько десятков градусов.

© С. В. Гуденко, Н. С. Толмачева, 1996

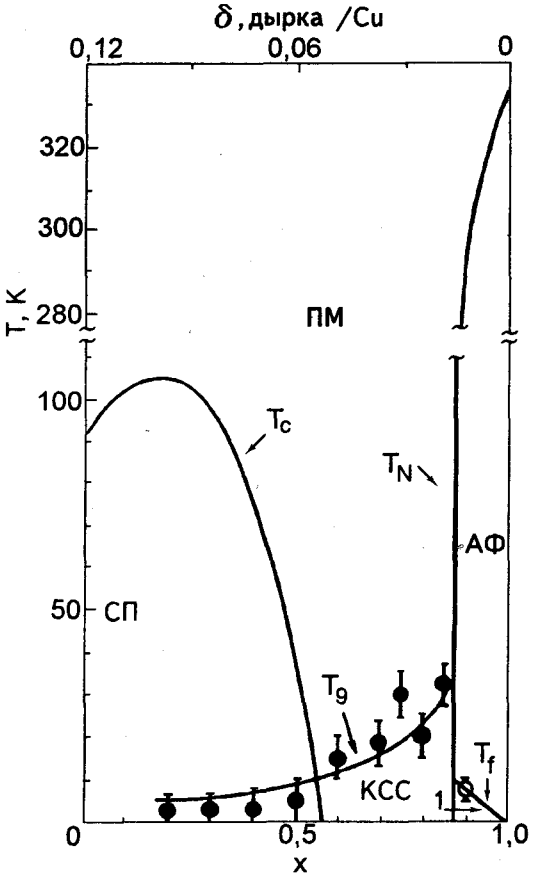

Рис. 1. Магнитная фазовая диаграмма системы $TlBa_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_7$. Кривая $T_c(x)$ построена по данным работ [11, 12]. Кривые $T_g(x)$, $T_f(x)$ и $T_N(x)$ построены по формулам $T_N = J_{\|}/\{0{,}3232 \ln [J_{\|}/(J_{\perp}(1-\delta/\delta_c))] + 1{,}011\}$ [20] и (1), (2) с параметрами $J_{\|} = 1200$ K, $J_{\perp} = 0{,}4$ K, $J_r = 670$ K, $\delta_c = 0{,}015$ дырка/Cu. Цифрой 1 обозначена фаза АФ + СС.

В работах [4,6] показано, что в АФ фазе между спинами дырок, локализованными на атомах кислорода, может существовать дальнодействующее косвенное обменное взаимодействие (J_r), осуществляемое посредством АФ упорядоченных ионов Cu^{2+}. При понижении температуры наличие этого взаимодействия приводит к образованию состояния, близкого по свойствам к состоянию возвратного спинового стекла (фаза АФ + СС), причем температура его замерзания T_f пропорциональна концентрации дырок:

$$T_f = J_r\delta. \qquad (2)$$

В настоящей работе предпринята попытка исследования магнитных свойств таллиевой керамики состава $TlBa_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_7$ при наблюдении электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на ионах Yb^{3+}, введенных в нее в качестве зондов (концентрация 2 ат.%). При $x = 1$ система является антиферромагнетиком с T_N выше комнатной [9,10]. В каждой химической элементарной ячейке имеются два слоя CuO_2 с АФ упорядоченными ионами Cu^{2+}. Дырочное допирование CuO_2-плоскостей, ответственных за магнитные и проводящие свойства системы, осуществляется при замещении трехвалентных ионов Y^{3+} двухвалентными Ca^{2+} [11–13], причем, как следует из [13], $\delta \approx \approx 0{,}12(1-x)$ дырка/Cu. При $x \lesssim 0{,}55$–$0{,}6$ ($\delta \gtrsim \gtrsim 0{,}05$ дырка/Cu) система становится сверхпроводником с $T_{cmax} \approx 105$ K (рис. 1).

Ионы Yb^{3+} занимают места ионов $Yb^{3+}(Ca^{2+})$, т.е. они находятся в близком к кубическому окружении восьми ионов кислорода. При АФ упорядочении спинов Cu^{2+} среднее значение внутреннего локального магнитного поля в местах расположения зондов Yb^{3+} должно быть равным нулю, и поэтому из исследований ЭПР этих зондов можно получить информацию о величинах и частотах флуктуаций ν_{fl} этого внутреннего магнитного поля. Выбор зонда обусловлен относительной простотой ЭПР спектра Yb^{3+} (его эффективный спин $S = 1/2$) и ожидаемым удобным расположением спектра в магнитном поле: в кубическом кристаллическом поле ионы Yb^{3+} имеют $g_{cub} = 3{,}43 \neq 2$ [14].

Экспериментальные результаты

Образцы $TlBa_2(Ca_{1-x}Y_x)_{0,98}Yb_{0,02}Cu_2O_7$ ($0 \le x \le 1$) изготавливались по керамической технологии, близкой к описанной в [15]. Измерения проводились на ЭПР-спектрометре *ESP*-300 (Bruker) на частоте $\nu \cong 9{,}4$ ГГц в интервале 3–300 K. Обычно регистрировалась первая производная сигнала поглощения.

Положение линий ЭПР на ионах Yb^{3+} почти не зависело от содержания иттрия x и температуры и соответствовало $g \approx 3{,}55$, что довольно близко к ожидаемому значению $g_{cub} = 3{,}43$. На контрольных образцах, в которые зонды Yb^{3+} не вводились, эти линии отсутствовали. Кроме того, спектр ЭПР ионов Yb^{3+} был идентифицирован по характерному сверхтонкому расщеплению линий при введении в качестве зондов изотопов ^{171}Yb.

На рис. 2 приведены температурные зависимости ширин линий $\Delta B_{pp}(T)$ (расстояние между пиками первой производной сигнала поглощения в гауссах), полученные для образцов с различным содержанием иттрия. Видно, что изначально ши-

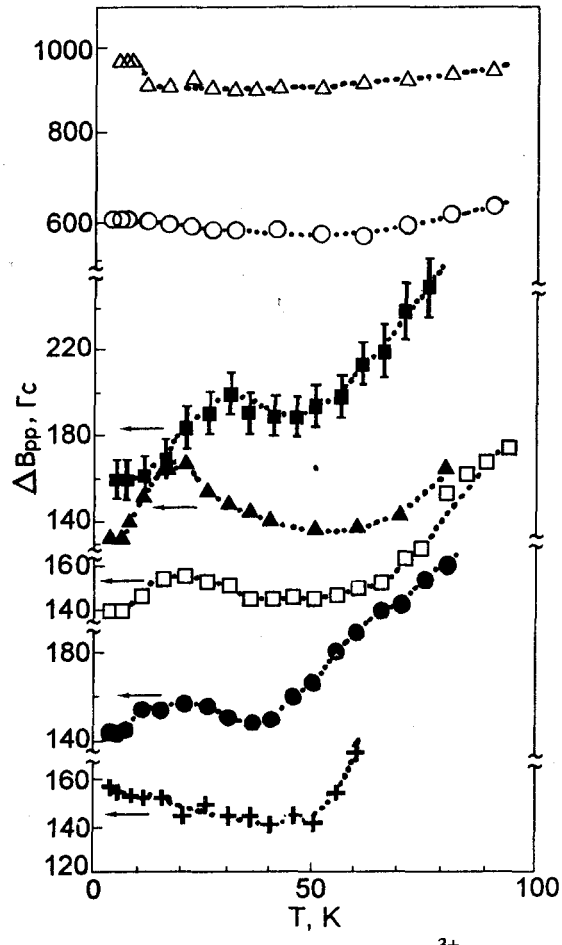

Рис. 2. Зависимость ширины линии ЭПР Yb^{3+} с $g = 3{,}55$, $\nu = 9{,}43$ ГГц от температуры для образцов $TlBa_2(Ca_{1-x}Y_x)_{0,98}Yb_{0,02}Cu_2O_7$ при различных величинах x: 1,0 (○); 0,9 (△); 0,85 (■); 0,8 (▲); 0,7 (□); 0,6 (●); 0,2 (+).

рокая при $x = 1$ линия ($\Delta B_{pp} \approx 600$ Гс) с уменьшением содержания иттрия дополнительно расширяется до $\Delta B_{pp} \approx 900$ Гс при $x = 0{,}9$, а затем в довольно узком интервале $0{,}85 < x < 0{,}9$ сужается в несколько раз до значений $\Delta B_{pp} \lesssim 140$–$180$ Гс. На кривой $\Delta B_{pp}(T)_{x=0,9}$ при $T \approx 8$ К имеется скачок, равный ≈ 60 Гс. Характерной особенностью кривых $\Delta B_{pp}(T)$ для $x = 0{,}2$–$0{,}85$ является наличие максимума при $T \lesssim 30$ К, сдвигающегося с уменьшением x в область более низких температур. Заметим, что положение максимума коррелировало и с положением особенности на зависимости амплитуды линии A_{pp} от температуры.

Форма линий ЭПР качественно оценивалась по величине отношения амплитуд пиков второй производной сигнала поглощения A/B. Это отношение было близким к 4 (Лоренцева форма) для линий с $x \le 0{,}85$ при $T \gtrsim 25$ К и уменьшалось с понижением температуры до 3–3,5. Для линий с $x = 0{,}9$ и 1,0 это отношение во всем диапазоне температур было примерно равно 2–2,5 (для Гауссовой формы $A/B = 2{,}24$).

Обсуждение результатов

Сопоставление описанной во введении общей картины магнитных фазовых переходов слоистых купратов при дырочном допировании с приведенными выше экспериментальными результатами дают нам основания предположить, что: а) области $x \gtrsim 0{,}9$, где линии ЭПР широкие, соответствует АФ фаза. Расширение линии при $T = 8$ К для $x = 0{,}9$ обусловлено замерзанием спиновой системы дырок h и образованием фазы АФ + СС; б) в интервале $0{,}85 < x < 0{,}9$ ($\delta_c \approx 0{,}015$) происходит переход в ПМ состояние и линия сужается в несколько раз. При понижении температуры в ПМ фазе ($x \lesssim 0{,}85$) происходит переход в фазу КСС, при этом на кривых $\Delta B_{pp}(T)$ и $A_{pp}(T)$ появляются особенности. Ниже при детальном анализе экспериментальных результатов мы приведем дополнительные аргументы в пользу этих предположений.

Гауссова форма линии ЭПР при $x = 1{,}0$ и 0,9 свидетельствует о том, что частоты флуктуаций ν_{fl} внутренних магнитных полей в месте расположения ионов Yb^{3+} довольно малы, т.е. что $\nu_{fl} << \Delta\nu_{Gpp}/2$ (где $\Delta\nu_{Gpp} = g\mu_B\Delta B_{Gpp}/h$ — ширина линии в герцах; индексы $G(L)$ обозначают соответственно Гауссову (Лоренцеву) формы линий; μ_B — магнетон Бора). Это дает нам возможность оценить эффективную величину неупорядоченного магнитного момента $\mu_{eff} = g\mu_B\sqrt{S(S+1)}$, приходящуюся на один ион Cu^{2+}, используя известную формулу для второго момента [16]:

$$M = \frac{4}{15}\mu_{eff}^2 \sum r_k^{-6} . \qquad (3)$$

Суммируя по всем местам расположения ионов Cu^{2+} и учитывая, что для Гауссовой линии $M = (\Delta B_{Gpp}/2)^2$, получаем $\mu_{effCu} = 1{,}19 \cdot 10^{-3}\Delta B_{Gpp}\mu_B$, где величина ΔB_{Gpp} выражена в гауссах. Для $\Delta B_{Gpp,x=1,0} \approx$ ≈ 600 Гс это дает $\mu_{effCu} \approx 0{,}7\mu_B$.

Известно, что величина магнитного момента Cu^{2+}, ожидаемая при насыщении из данных по магнитной восприимчивости, оказывается равной $\mu_p \approx 1{,}1\mu_B$ [2], среднее же значение упорядоченной части магнитного момента в изучаемых слоистых купратах составляет, как правило, $\mu_{or} \approx 0{,}7\mu_B$ [17]. Это расхождение обычно объяс-

няется наличием флуктуаций, связанных с нулевой неопределенностью магнитного момента. Близость величин $\sqrt{\mu_p^2 - \mu_{or}^2} \approx 0{,}7\mu_B$ и μ_{effCu} позволяет подтвердить наши предположения об основном источнике неоднородного уширения линии в АФ состоянии.

Таким же образом можно оценить эффективную величину неупорядоченного магнитного момента, приходящуюся на одну дырку μ_{effh}. Считая, что основной причиной дополнительного расширения линии при $x = 0{,}9$ является образование дефектов магнитной структуры, равномерно распределенных на атомах кислорода с коэффициентом заполнения $\delta/2$, при помощи (3) нетрудно получить $\mu_{effh} \approx 5\mu_B$. Такое довольно высокое значение μ_{effh} вполне согласуется с величиной $S = 3/2$ и косвенно подтверждает ферромагнитный характер взаимодействия дырок с ионами Cu^{2+} [5].

Замерзание спиновой системы дырок означает смещение части спектра спиновых флуктуаций в область более низких частот, что должно в общем случае приводить к расширению линии. Подставляя в (2) значения $T = T_f \approx 8$ K (положение скачка на $\Delta B_{pp}(T)_{x=0,9}$) и $\delta_{x=0,9} \approx 0{,}012$ дырка/Cu, можно получить оценку величины константы косвенного обменного взаимодействия между дырками $J_r \approx 670$ K. В работе [4] для J_r в системе $La_{2-y}Sr_yCuO_4$ получено соотношение $J_r \approx 0{,}56J_{\|} = 815$ K. Для нашей системы это дает оценку $J_{\|} \approx 1200$ K.

Резкое сужение линии и изменение ее формы от Гауссовой к Лоренцевой при $x \lesssim 0{,}85$ явно свидетельствуют о том, что произошла активация флуктуаций внутренних магнитных полей с частотами $\nu_{fl} >> \Delta\nu_{Gpp}/2$, причем для оценки ν_{fl} можно использовать формулу [16] $\nu_{fl} = (\Delta\nu_{Gpp})^2/(\Delta\nu_{Lpp}2\sqrt{3})$. Подставляя экспериментальные значения для $\Delta\nu_{Lpp}$ и $\Delta\nu_{Gpp}$, соответствующие $\Delta B_{Lpp} \approx 140$ Гс и $\Delta B_{Gpp} \approx 900$ Гс, получаем, что $\nu_{fl\perp} \approx 8{,}5$ ГГц >> $>> \Delta\nu_{Gpp}/2 \approx 2$ ГГц. Предполагая, что активация этих высокочастотных флуктуаций обусловлена размораживанием межплоскостных обменных связей, можно оценить константу $J_\perp = h\nu_{fl\perp} \approx 0{,}4$ K.

Как показано в [18], появление магнитного упорядочения с длиной корреляции ξ должно приводить к замедлению флуктуаций в ξ/d раз, где d — расстояние между соседними спинами в направлении корреляции. Отсюда следует, что линия ЭПР при подходе к температуре образования КСС T_g, когда появляется частичное межплоскостное упорядочение, должна расшириться. В [19] показано, что этот переход приводит и к появлению особенности на $A_{pp}(T)$. На рис. 1 представлены экспериментальные значения положения особенности на $\Delta B_{pp}(A_{pp})$ в зависимости от $x(\delta)$; здесь же построена кривая $T_g = 0{,}5\ \text{K}/\delta$, которая в пределах ошибки эксперимента неплохо с ним совпадает. Полученное в соответствии с (1) значение $J_\perp = 0{,}5$ K оказалось довольно близким к $J_\perp = 0{,}4$ K, оцененному из сравнения ширин линий в АФ и ПМ состояниях.

Заключение

Проведенное исследование показывает, что МФД системы $TlBa_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_7$ следует общему виду фазовых диаграмм слоистых купратов при дырочном допировании и имеет фазы АФ, ПМ, КСС, АФ + СС и что метод ЭПР позволяет определить границы этих фаз, оценить параметры обменных взаимодействий $J_{\|}$, $J_\perp$, J_r, а также эффективные величины неупорядоченных магнитных моментов ионов Cu^{2+} и локализованных дырок в АФ состоянии.

Авторы благодарны Л. Д. Шустову за помощь в изготовлении образцов. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 94-02-06533-а).

1. V. J. Emery, and S. A. Kivelson, *Physica* **C209**, 597 (1993).
2. Р. Дж. Биржено, Дж. Ширан, в кн.: *Физические свойства ВТСП* Д. М. Гинзберг (ред.) Мир, Москва, 163 (1990).
3. W. Zhang, M. Avignon, and K. H. Bennemann, *Phys. Rev.* **B45**, 12478 (1992); W. Zhang and K. H. Bennemann, *Phys. Rev.* **B45**, 12487 (1992).
4. F. C. Chou, F. Botsa, J. H. Cho, D. C. Johnston, A. Lascialfari, D. R. Torgeson, and J. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2323 (1993).
5. A. Aharony, R. J. Birgeneau, A. Coniglio, M. A. Kastner, and H. E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1330 (1988); J. A. Verges, F. Guinea, and E. Louis. *Phys. Rev.* **B46**, 3562 (1992); M. Ogata and H. Shiba, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 3704 (1988).
6. М. А. Иванов, В. М. Локтев, Ю. Г. Погорелов, *ЖЭТФ* **101**, 596 (1992).
7. E. Manousakis, *Rev. Mod. Phys.* **63**, 1 (1991); H. Capellmann, J. Lotfering, and O. Scharpf, *Z. Phys.* **B88**, 1819 (1992); A. Sherman and M. Sehreiber, *Phys. Rev.* **B48**, 7492 (1993).
8. T. Thio, T. R. Thurston, and N. W. Preyer, *Phys. Rev.* **B38**, 905 (1988).
9. J. Mizuki, Y. Kubo, T. Manako, Y. Shimakawa, H. Igarashi, J. M. Tranquada, Y. Fujii, L. Rebelsky, and G. Shirane, *Physica* **C158**, 781 (1988).
10. K. F. McCarty, E. L. Venturini, D. S. Ginley, B. Morosin, and J. F. Kwak, *Physica* **C159**, 603 (1989).
11. A. F. Ganguli, R. Nagrajan, K. S. Nanjundaswamy, and C. N. R. Rao, *Mat. Res. Bull.* **24**, 103 (1989).
12. P. Somasundaram, R. Vijayaraghavan, R. Nagrajan, R. Seshadri, A. M. Umarji, and C. N. R. Rao, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 487 (1990).

13. A. Poddar, P. Mandal, A. N. Das, B. Ghosh, and P. Choudhury, *Phys. Rev.* **B44**, 2757 (1991).
14. А. Абрагам. Б. Блини, *ЭПР переходных ионов*, Мир, Москва, (1972), т.1.
15. R. S. Liu, P. P. Edwards, Y. T. Huang, S. F. Wu, and P. T. Wu, *J. Solid State Chem.* **86**, 334 (1990).
16. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *ЭПР соединений элементов промежуточных групп*, Наука, Москва (1972).
17. C. Rettori, D. Rao, S. B. Oseroff, G. Amoretti, Z. Fisk, S. W. Cheong, D. Vier, S. Schultz, M. Tovar, R. D. Zysler, and J. E. Schirber, *Phys. Rev.* **B47**, 8156 (1993); K.Yamada, K. Kakurai, Y. Endoh, T. Thurston, M. Kastner, R. Birgeneau, G. Shirane, Y. Hidaka, and T. Murakami, *Phys. Rev.* **B40**, 4557 (1989); A. Weidinger, Ch. Niedermyer, A. Golik, R. Simon, and E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 102(1989).
18. F. Mehran and P. W. Anderson, *Solid State. Commun.* **71**, 29 (1989).
19. M. E. Filipkowski, J. I. Budnick, and Z. Tan, *Physica* **C167**, 35 (1990).
20. R. P. Singh, Z. C. Tao, and M. Singh, *Phys. Rev.* **B46**, 1244 (1992).

Electron spin resonance study of magnetic phase diagram of Yb^{3+}-doped $TlBa_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_7$

S. V. Gudenko and N. S. Tolmachova

A magnetic phase diagram (x,T) of the $TlBa_2(Ca_{1-x}Y_x)_{0,98}Yb_{0,02}Cu_2O_7$ $(0 \le x \le 1)$ system is constructed on the basis of the Yb^{3+} ions ESR spectrum data. It consists of a three-dimensional ($3D$) antiferromagnetically (AF) ordered state, a paramagnetic state with two-dimensional spin correlations, and two types of spin glass states — a cluster-spin-glass state and a spin-glass-like state which is superimposed on the AF background. We obtained the estimates of the intra- and interplane $Cu^{2+}-Cu^{2+}$ exchange interaction energies: $J_{\parallel} \approx 1200$ K, $J_{\perp} \approx 0.4$ K; of the constant of indirect long-range superexchange interaction between localized holes realized through the AF ordered Cu^{2+} spin system: $J_r \approx 670$ K/hole; of the critical hole concentration of the destruction of the $3D$ long range AF order: $\delta_c \approx 0.015$ hole/Cu of the effective values of disordered parts of the magnetic moment of Cu^{2+} ion and the magnetic moment of localized hole in the AF states: $\mu_{\text{effCu}} \approx 0.7\mu_B$ and $\mu_{\text{eff}h} \approx 5\mu_B$, respectively.