

Магнитные поляроны в цепочках Y–Ba–Cu–O

В. В. Еременко, Д. В. Лукашев, В. Л. Пономарчук

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: ponomarchuk@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 15 апреля 2002 г.

Методом мессбауэровской спектроскопии исследован процесс автолокализации электронов в сверхпроводящем купратном парамагнитном соединении Y–Ba–Cu–O. Показано, что в цепочках при автолокализации в них электронов образуется фаза с локальным магнитным упорядочением, время релаксации которой превышает 10^{-7} с. Анализ величины сопутствующего зарядового перераспределения позволяет предположить, что при автолокализации электрона образуется пара обменно-связанных электронов, локализованных преимущественно на кислороде. Такая квазичастица, состоящая из пары антиферромагнитно ориентированных атомных моментов и пары автолокализованных электронов, обладает целым спином и может образовывать бозе-конденсат.

Методом мессбауэрівської спектроскопії досліджено процес автолокалізації електронів у надпровідній купратній парамагнітній сполуці Y–Ba–Cu–O. Показано, що у ланцюжках при автолокалізації в них електронів утворюється фаза з локальним магнітним упорядкуванням, час релаксації якої перевищує 10^{-7} с. Аналіз величини супутнього зарядового перерозподілу дозволяє припустити, що при автолокалізації електрона утворюється пара електронів, які зв'язані обміном та локалізовані переважно на кисні. Така квазичастичка, що складається з пари антиферромагнітно упорядкованих атомних моментів та пари автолокалізованих електронів, має цілий спін та може утворювати бозе-конденсат.

PACS: 76.80.+y

Введение

Концепция полярона, введенная Пекаром [1], вытекает из идеи Ландау об автолокализации электрона [2]. Автолокализованный электрон поляризует ионную решетку. Поляризованная решетка, в свою очередь, является источником дополнительного самосогласованного поля, воздействующего на электрон. Двигаясь через кристалл, электрон переносит вместе с собой область деформированной решетки. В [3] Нагаевым по аналогии была предложена модель магнитного полярона. Из всего многообразия моделей магнитных поляронов рассмотрим модель, развитую в работах Нагаева [4,5] и позволяющую объяснить сосуществование магнитной и сверхпроводящей фаз в слоистых купратах. В этой модели предполагается, что автолокализованный электрон в парамагнитной среде вызывает локальное магнитное упорядочение пары атомных магнитных

моментов, поскольку в области его локализации возрастает параметр обменного взаимодействия. Высказано также предположение, что пара антиферромагнитно ориентированных спинов и дополнительный электрон мигрируют по кристаллу и переносят заряд. Дальнейшее развитие этой идеи сводится к предположению, что пары этих квазичастиц способны образовывать бозе-конденсат, что, возможно, и приводит к возникновению сверхпроводимости.

Для объяснения аномального уменьшения площади мессбауэровского спектра образца $YBa_2(Cu_{0,98}^{57}Fe_{0,02})_3O_{6,95}$ в области температур ниже 80 К в [6] была использована модель автолокализации электронов в цепочечных позициях. Предполагалось, что в нормальной парамагнитной среде появляется парамагнитная примесь с очень большим временем релаксации атомного магнитного момента. Под большим подразу-

меваются время, большее времени жизни ядра в возбужденном состоянии (10^{-7} с). При этом в спектре должны наблюдаться две системы линий. Нормальная парамагнитная фаза представлена узкой одиночной линией или дублетом, если не мало квадрупольное взаимодействие. Парамагнитный центр с большим временем релаксации описывается, по крайней мере, двумя зеемановскими шестикомпонентными спектрами (секстиплетами), соответствующими проекциям спина $5/2$ и $3/2$ [7]. В этом случае за пределы наблюдаемой центральной части спектра уходят крайние линии секстиплетов, что и приводит к кажущемуся уменьшению вероятности эффекта Мессбауэра. Экспериментально эти секстиплеты наблюдать тяжело, поскольку велик разброс локальных полей на центрах квазимагнитной примеси, что приводит к значительному уширению линий.

Магнитные компоненты в спектрах сверхпроводящих образцов наблюдали различные исследовательские группы. В [8] построены магнитные фазовые диаграммы, согласно которым магнитное расщепление в позициях $\text{Cu}1$ наблюдается в области температур ниже 20 К. При этом в спектрах удается разрешить три секстиплета. Наименьшая концентрация допирующего изотопа ^{57}Fe относительно меди составляла $x = 0,05$. В работах [9,10] приведены мессбауэровские спектры сверхпроводящих образцов с $x = 0,01; 0,02; 0,04$ и $0,08$. При $T = 1,3$ К в образце с $x = 0,01$ наблюдается один магнитный секстиплет, с $x = 0,02$ и $0,04$ — два магнитных секстиплета. При температуре 4,2 К в спектрах образцов указанного состава наблюдается только уширение линий. В спектре образца $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,98}^{57}\text{Fe}_{0,02})_3\text{O}_{6,95}$ при 4,2 К нам не удалось выделить магнитную подструктуру.

Уменьшение площади наблюдаемого спектра при температурах ниже 30 К, сопровождающееся уширением линий, обнаружено также в образцах системы 1–2–4 [11]. Площадь спектра уменьшается вдвое, но появления новых линий не зарегистрировано. Подобное аномальное явление авторы связывают с появлением мягкой моды в колебательном спектре кристалла. Ее возникновение действительно вызывает уменьшение вероятности эффекта Мессбауэра в окрестностях фазового перехода, однако при дальнейшем понижении температуры вероятность должна была бы опять следовать функции Дебая–Валлера. В нашем же случае при уменьшении температуры наблюдается убывание площадей квадрупольных дублетов со все возрастающей производной, что

говорит в пользу модели фазового разделения. Магнитная фаза в силу отсутствия дальнего порядка представлена суперпозицией зеемановских секстиплетов с различными величинами параметров сверхтонкого взаимодействия, что затрудняет ее наблюдение.

Чтобы экспериментально определить параметры магнитной подсистемы, необходимо увеличить концентрацию примеси железа, что, однако, может приводить к образованию магнитных кластеров и разрушению сверхпроводимости. Возникает закономерный вопрос — можно ли говорить о ядрах железа как о зонде, который индуцирует изменение параметров сверхпроводящего образца? Необходимо находить компромиссное решение.

При сравнительно высоких температурах и в окрестности сверхпроводящего перехода, где магнитная структура в сверхпроводящем образце не наблюдается, проведены исследования температурных изменений мессбауэровских параметров, чувствительных к перераспределению зарядовой плотности. При автолокализации электронов в цепочечных позициях соседние узлы решетки, находящиеся в нормальном парамагнитном состоянии, должны реагировать на появление рядом дополнительного электрона. При этом наблюдаются температурные изменения параметров изомерного сдвига и квадрупольного взаимодействия. Важно отметить, что данные параметры чувствительны к знаку заряда автолокализованного носителя, что позволяет отличать дырочный полярон от электронного.

Помимо исследований, выполненных на сверхпроводящем образце, проведены измерения параметров модельного образца — магнитоупорядоченного и обедненного по кислороду. Удаление одного кислорода (например, нагреванием в вакууме) освобождает два электрона. В результате на ядрах металла должна меняться электронная плотность, что проявится в изменении изомерного сдвига. Кроме того, увеличение концентрации электронов на кислородных узлах приводит к возникновению дальнего магнитного упорядочения, поскольку возрастает параметр косвенного обменного взаимодействия. Перераспределение зарядов также приведет к изменению величины квадрупольного взаимодействия.

Известно, что на температуру сверхпроводящего перехода образцов промежуточного по кислороду состава положительно влияет облучение светом видимого диапазона. В работе [12] мы наблюдали изменения параметров сверхтонкого взаимодействия в магнитоупорядоченном образ-

це, который облучали гелий-неоновым лазером. Насыщенные по кислороду сверхпроводящие образцы под воздействием освещения, насколько нам известно, не проявляют каких-либо заметных изменений контролируемых параметров. В связи с этим в настоящей работе сверхпроводящий образец подвергнут длительному фотооблучению при низких температурах. При комнатной температуре сравнивали мессбауэровские спектры образца до и после облучения.

Методика эксперимента

Для мессбауэровских измерений использовали спектрометр постоянных ускорений с реверсивным режимом накопления. Цифроаналоговый преобразователь, формирующий опорный сигнал скорости источника, подключали непосредственно к регистру адреса многоканального анализатора. При этом закон изменения скорости был треугольный, а не пилообразный, как обычно. Это привело к экономии времени, уменьшению нелинейных искажений системы движения источника и значительно уменьшило «вредный» прогиб спектра, что позволило при обработке результатов аппроксимировать фон прямой линией. Для измерения температурных зависимостей абсолютной площади линии поглощения требуется система регистрации с повышенной долговременной стабильностью. С этой целью была изготовлена система обратной связи, состоящая из двух дискриминаторов, двухканального интегратора и усилителя разностного сигнала, который управлял источником питания пропорционального счетчика.

По мере распада радиоактивного источника изменяется соотношение между интенсивностями линий излучения: мессбауэровской и побочной рентгеновской. Поскольку дискриминатором не удается полностью подавить вредное излучение, экспериментальная площадь спектра зависит от времени. Для устранения этого недостатка перед началом цикла измерений и в конце снимали спектр калибровочного образца и вводили соответствующую временную поправку.

Температурные измерения проводили в проточном криостате с системой термостабилизации (нестабильность температуры не более 0,1 К). Основное достоинство такого криостата для измерений мессбауэровских спектров состоит в том, что во время всего цикла измерений (несколько месяцев) его не нужно разбирать для изменения температурного интервала и, соответственно, исключается опасность сдвинуть образец. Кроме

того, возможно проведение круглосуточных измерений в автоматическом режиме.

Образцы $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{6+\delta}$ изготавливали по обычной керамической технологии. Тестирование образцов осуществляли методами рентгеноструктурного и химического анализов. Кислородный индекс нормировали относительно меди. Предполагалось, что каждый катион железа захватывает дополнительно 0,5 атома кислорода. Для мессбауэровских измерений порошок образца (размер зерна ~ 10 мкм) вносили в парафин с канифолью, а потом помещали между тонкими слоями алюминия. Особое внимание уделяли отсутствию текстуры. Для контроля снимали спектры под магическим углом к плоскости образца по методике [6]. Отсутствие текстуры позволяет описывать квадрупольные дублеты линиями равной площади, а магнитные секстиплеты линиями с относительными площадями 3:2:1:1:2:3, что позволяет уменьшить при обработке спектров число варьируемых параметров. Образец, предназначенный для облучения, с одной стороны накрывали пластинкой слюды. Сверхпроводящий образец в размолотом виде дополнительно тестировали по эффекту Мейсснера в жидком азоте. Образец, обедненный по кислороду, отжигали в вакууме. Для сверхпроводящего образца $x = 0,06$, $\delta = 1$. Для обедненного образца $x = 0,08$, $\delta = 0,3$.

Экспериментальные результаты

1. Сверхпроводящий образец

Типичные спектры сверхпроводящего образца приведены на рис. 1. Все спектры хорошо могут быть описаны в модели трех квадрупольных дублетов. Дублеты соответствуют трем позициям атомов ^{57}Fe , замещающих медь в позиции Cu1, и различаются кислородным окружением в цепочечной плоскости CuO_8 [6]. Дублет $d1$ соответствует границам двойников с двумя кислородами в ближайшем окружении. Градиент электрического поля отрицательный и направлен вдоль оси **c**. Дублет $d2$ отвечает цепочечной позиции с лишним кислородом. Градиент поля положительный и направлен вдоль оси **a**. Дублет $d3$ соответствует позиции, где обе ближайшие вакансии заполнены кислородом. Градиент поля положительный и направлен вдоль оси **b**.

Температурная зависимость общей площади спектра приведена на рис. 2. Площадь спектра нормируется к величине фона. Для описания экспериментальной зависимости суммарной площади

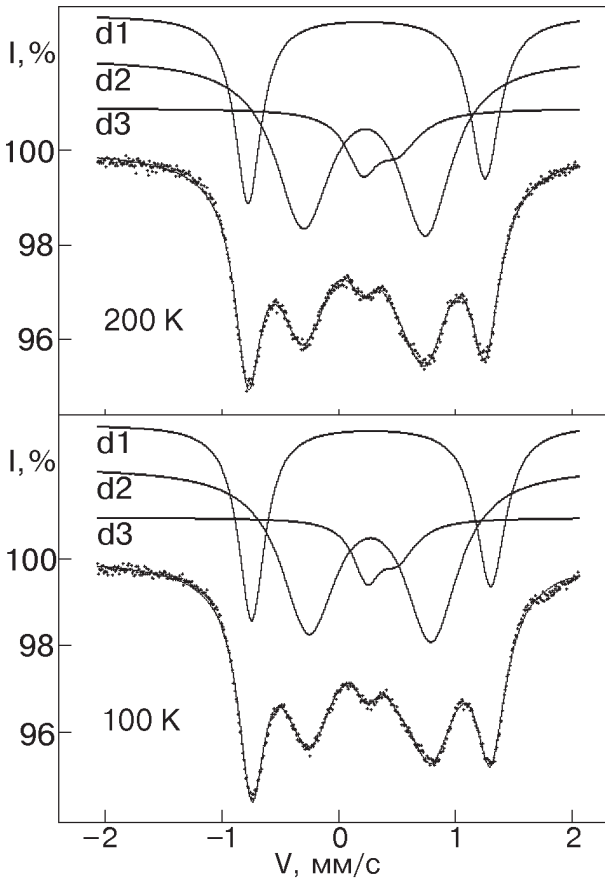


Рис. 1. Мессбауэровские спектры сверхпроводящего образца $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,94}^{57}\text{Fe}_{0,06})_3\text{O}_7$ при различных температурах. Показано разложение спектров в модели трех квадрупольных дублетов.

спектра от температуры мы применили следующую функцию:

$$S(T) = \{1 - W_1 L(T_1, T) - W_2 L(T_2, T)\} f_D,$$

где $L(T_i, T)$ – функция Ланжевена; W_i – весовой множитель; f_D – функция Дебая–Валлера.

Функция Ланжевена применяется для описания температурной зависимости намагниченности парамагнетиков: $L(a) = \text{cth}(a) - 1/a$, где $a = \mu H / kT = T_i / T$. Полагаем, что на атомный магнитный момент μ действует эффективное поле H , которое связано с автолокализацией дополнительного электрона.

Атомы железа и меди отличаются величинами магнитных моментов. Следовательно, энергия связи автолокализованного электрона различна для пар Cu–Cu, Cu–Fe и Fe–Fe. Метод Мессбауэра позволяет контролировать только пары с железом. Таким образом, необходимо в аппрокси-

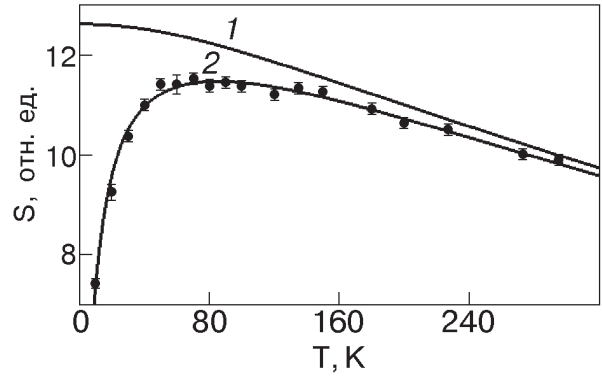


Рис. 2. Температурная зависимость нормированной суммарной площади S спектра сверхпроводящего образца $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,94}^{57}\text{Fe}_{0,06})_3\text{O}_7$. Функция Дебая–Валлера (1), через экспериментальные точки проведена функция, учитывающая наличие парамагнитной примеси с большим временем релаксации (2).

мирующую функцию ввести по крайней мере два сорта ловушек.

Вероятность того, что атом Fe имеет среди z ближайших соседей ν атомов Fe, определяется функцией [13]

$$P_z(\nu, n) = \frac{z!}{\nu!(z-\nu)!} n^\nu (1-n)^{(z-\nu)},$$

где n – концентрация железа относительно меди. Атомы железа при $x < 0,1$ замещают медь преимущественно в CuO_8 -цепочках. Следовательно, $n = 3x$. Полагая, что взаимодействие возможно не только между соседними атомами металла вдоль цепочки, но и между соседними цепочками, положим $z = 4$. Отсюда для $x = 0,06$ получим оценку относительной концентрации пар Fe–Cu $W_1 = 0,45$. Для пар Fe–Fe примем $W_2 = 0,55$.

Функция Дебая–Валлера [7]:

$$f_D = S_0 \exp \left\{ -\frac{6E_R}{k\theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \theta_D \int_0^T \frac{x dx}{\exp(x) - 1} \right] \right\},$$

где S_0 – нормировочная константа (зависит от толщины образца); E_R – энергия отдачи свободного ядра; θ_D – температура Дебая; k – постоянная Больцмана.

Методом наименьших квадратов были определены значения подгоночных параметров. Температура Дебая $\theta_D = 356$ К, термоактивационные параметры $T_1 = 7,3(5)$ К, $T_2 = 21,5(6)$ К, параметр $S_0 = 13,88^*$. Этот параметр приходится также варьировать, поскольку трудно определить

* Здесь и далее число в скобках – ошибка в последнем знаке.

толщину образца именно в том месте, куда попадают гамма-кванты. В верхней части рис. 2 проведена функция Дебая – Валлера с этими же параметрами, что позволяет оценить масштабы перераспределения площадей. Отметим, что приближение Дебая справедливо для кристалла, состоящего из одинаковых атомов. При этом мы не учитываем вклад оптических мод колебаний, т.е. возможное изменение вероятности эффекта Мессбауэра, обусловленное перенормировкой фононного спектра. Необходимо также отметить, что если площадь наблюдаемого спектра убывает в связи с появлением магнитных секстиплетов, то при разумных значениях величины магнитного сверхтонкого поля две центральные линии, с относительными интенсивностями равными единице, останутся в пределах спектра дублетов, что приведет к несколько завышенному значению суммарной площади дублетов. Сравнение кривых на рис. 2 показывает, что даже в области высоких температур относительная концентрация магнитной примеси порядка 3%, что должно проявлять-

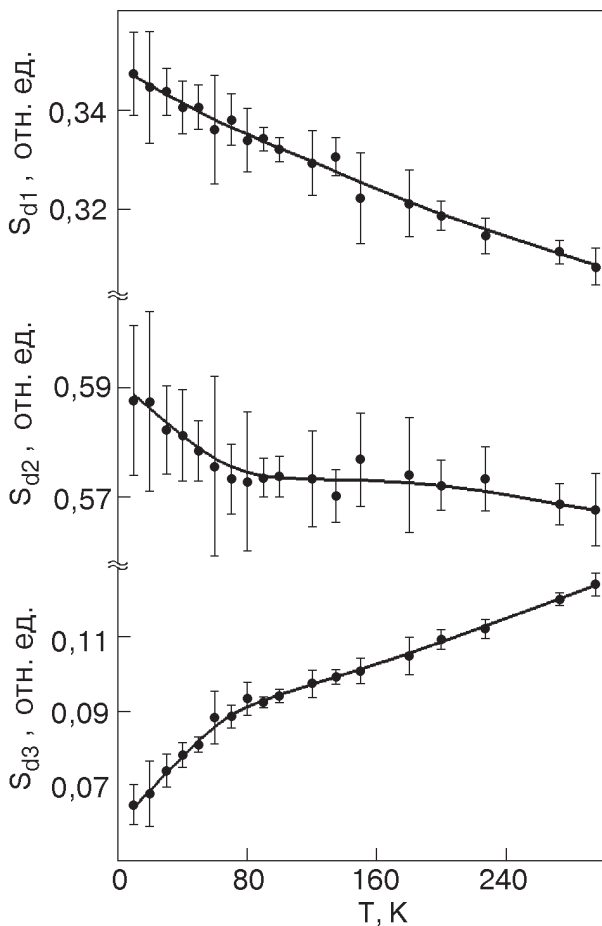


Рис. 3. Температурные зависимости относительных площадей S квадрупольных дублетов $d1$, $d2$, $d3$ в $YBa_2(Cu_{0,94}^{57}Fe_{0,06})_3O_7$. Линии проведены для наглядности.

ся при измерении магнитных свойств. Возможно, наличие этой примеси позволяет текстурировать образцы в относительно малых магнитных полях [6].

На рис. 3 приведены температурные зависимости относительных площадей дублетов. Видно, что относительная вероятность образования магнитной фазы максимальна для третьего дублета. Позиции, соответствующие различным дублетам, отличаются только количеством атомов кислорода в ближайшем окружении. Максимальное количество кислородных атомов соответствует третьему дублету. Отсюда полагаем, что автолокализация электрона происходит на тройке атомов: два парамагнитных атома металла с кислородом между ними. Таким образом, приходим к элементу антиферромагнетика с косвенным обменным взаимодействием через кислород [4].

Рассмотрим теперь температурные изменения мессбауэровских параметров, зависящих от перераспределения зарядовой плотности. Автолокализация электрона в позициях цепочек должна сопровождаться изменением локального электрического поля в некотором ближайшем окружении. Кроме того, в силу принципа Паули, появление лишнего электрона приведет к увеличению электронной плотности на ядрах соседей.

Изомерный сдвиг (положение центра спектра относительно эталона) зависит от величины электронной плотности на ядре (монополярное взаимодействие Δ_i) [7] и от температурного сдвига (квадратичный эффект Доплера, связанный с колебаниями ядер в кристалле). В дебаевском приближении изомерный сдвиг описывается формулой [14]

$$I_i = \Delta_i - K_i \frac{9k\theta_D}{16mc} \left[1 + 8 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} \right],$$

где m – масса ядра; c – скорость света. Безразмерный коэффициент K_i (порядка единицы) введен для того, чтобы учесть различную жесткость связи в кристаллографических позициях. Введение этого параметра позволяет описать температурные зависимости изомерных сдвигов для различных дублетов при одном значении температуры Дебая. В качестве эталона нуля изомерного сдвига использовали тонкую пластинку чистого железа с природной концентрацией изотопа ^{57}Fe . Используя полученную выше $\theta_D = 356$ К и подгоняя параметры Δ_i и K_i , мы совместили теоретическую функцию с экспериментальными точками. Результат приведен на рис. 4. Видно, что в области высоких температур совпадение вполне

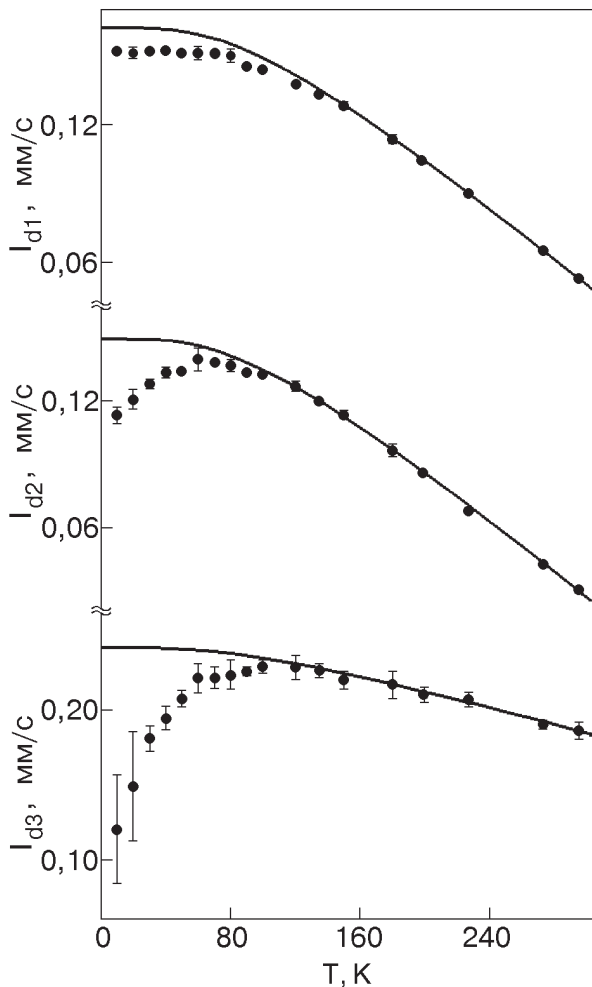


Рис. 4. Температурные зависимости изомерного сдвига I квадрупольных дублетов $d1$, $d2$, $d3$ в спектрах образца $YBa_2(Cu_{0,94}^{57}Fe_{0,06})_3O_7$. Изомерный сдвиг приведен относительно железа. Сплошной линией показаны расчетные зависимости температурного сдвига в дебаевском приближении.

удовлетворительное. Получены значения параметров дублетов для высокотемпературной области:

$$\Delta_1 = 0,245 \text{ мм/с}, K_1 = 0,819;$$

$$\Delta_2 = 0,235 \text{ мм/с}, K_2 = 0,885;$$

$$\Delta_3 = 0,282 \text{ мм/с}, K_3 = 0,415.$$

Параметр упругой связи для третьего дублета получается в два раза меньше, чем для первых двух дублетов. Это означает, что для данной позиции среднеквадратичная скорость колебаний меньше, или выше собственная акустическая частота. Заметим, что при альтернативном описании, если положить $K_3 = 1$, для третьего дублета температура Дебая примет значение 1042 К, а изомерный сдвиг 0,517 мм/с, что, очевидно, неприемлемо.

В области низких температур экспериментальные точки существенно отклоняются от теоретических функций, что естественно связать с увеличением плотности $4s$ -электронов. Теоретические зависимости изомерного сдвига ^{57}Fe от плотности электронного заряда вычислены по методу Хартри–Фока (см. [7]). Для полученных выше значений изомерных сдвигов в области высоких температур (значения Δ_i взяты относительно железа) из приведенного в [7] графика следует, что для конфигурации $3d^5 4s^x$ значения плотности $4s$ -электронов $x \approx 0,03$. Для конфигурации $3d^6 4s^x$ получим x порядка 0,38, в конфигурации $3d^7 4s^x$ значение $x \approx 0,8$. Однако в оксидах реализация последней конфигурации маловероятна.

Для температуры 10 К максимальное отклонение от теоретической функции (0,1 мм/с) наблюдается для третьего дублета (см. рис. 4). Если полагать, что для этого дублета реализуется конфигурация $3d^5 4s^x$, поскольку все кислородные вакансии в ближайшем окружении заполнены, то данное отклонение означает, что увеличение плотности заряда связано с добавлением 0,027 электрона. Отклонение для второго дублета (0,04 мм/с) меньше, однако если полагать, что дублет соответствует конфигурации $3d^6 4s^x$, то указанное отклонение компенсируется добавлением 0,016 электрона. Первый дублет соответствует границе двойников. Возможно, вероятность автолокализации электронов в этой области кристалла минимальна, в связи с чем минимально отклонение величины изомерного сдвига. В пользу этого соображения говорит также температурная зависимость относительной площади этого дублета (см. рис. 3).

Следовательно, экспериментальные зависимости изомерных сдвигов свидетельствуют об увеличении электронной плотности в цепочечных позициях при понижении температуры. Максимальный из наблюдаемых эффектов соответствует добавлению 0,027 электрона s -типа на ядрах железа.

Квадрупольное взаимодействие, чувствительное к изменению зарядового распределения, проявляется в расщеплении уровней энергии ядер в неоднородном электрическом поле. На величину расщепления влияют величины квадрупольного момента ядра и градиента электрического поля. Собственные электроны атома поляризуются в неоднородном поле внешних зарядов и также дают свой вклад в величину градиента поля на ядре. Для трехвалентного железа внутренние электроны и пять внешних электронов с конфигурацией наполовину заполненной d -обо-

лочки, поляризуясь, увеличивают градиент поля на ядре почти на порядок. Это обстоятельство учитывается введением фактора антиэкранирования Штернхаймера $(1 - \gamma_\infty)$, который является скаляром [7]. Поправка к градиенту от внешних валентных электронов s -типа, как правило, отрицательна. Если градиент поля от внешних зарядов положительный, то s -электронная оболочка вытягивается вдоль градиента, и ее вклад в суммарный градиент будет отрицательным. Если же градиент отрицательный, то электронная оболочка поляризуется в плоскости, перпендикулярной градиенту, и тогда ее вклад положительный. Следует отметить, что во втором случае величина вклада от одного электрона в два раза меньше при прочих равных условиях [15]. Очевидно, что учесть влияние валентных электронов введением только определенного коэффициента невозможно, необходимо находить функции распределения зарядовой плотности [16].

Тензор градиента электрического поля выбором системы координат приводили к диагональному виду. Диагональные компоненты тензора градиента электрического поля от внешних точечных зарядов вычисляли по формуле [7]

$$V_{aa} = \sum_i \frac{z_i}{r_i^3} (3 \cos^2 \theta_i - 1),$$

где r_i — расстояние до заряда z_i ; θ_i — полярный угол.

Сумму по узлам решетки удобно вычислять, если величину заряда выражать в единицах заряда электрона, а расстояние в ангстремах [17]. Принято переходить к локальной системе координат, где $|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$. Отметим, что $V_{zz} + V_{yy} + V_{xx} = 0$ [7].

Вводя параметр асимметрии

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$$

и обозначая $q = V_{zz}$, формулу для величины квадрупольного расщепления трехвалентного железа можно представить в виде

$$\Delta E = \frac{1}{2} e^2 q Q (1 - \gamma_\infty) \sqrt{1 + \eta^2 / 3},$$

где e — заряд электрона, Q — квадрупольный момент ядра.

Величина квадрупольного момента ядра и фактор антиэкранирования не могут быть определены независимо. Поэтому выберем их значения из [18] соответственно $Q = 0,213$ барн и $(1 - \gamma_\infty) = 10,64$. Тогда для величины квадрупольного рас-

щепления дублетов трехвалентного железа в мм/с получим

$$Q_d = 3,406 q \sqrt{1 + \eta^2 / 3}.$$

На рис. 5 приведены температурные зависимости величин квадрупольного расщепления для трех дублетов. Заметим, что если значения расщепления в мм/с умножить на 11,6, то получится частота ядерного квадрупольного резонанса в мегагерцах. Для вычислений использовали параметры решетки нашего образца $a = 3,8231$ Å, $b = 3,8863$ Å, $c = 11,6809$ Å, а координаты и обозначения позиций ионов, принятые в [19]: Y (0,5;0,5;0,5), Ba (0,5;0,5;0,1843), Cu1 (0;0;0), Cu2 (0;0;0,3556), O1 (0;0,5;0), O2 (0,5;0;0,3773), O3 (0;0,5;0,3789), O4 (0;0;0,1584), O5 (0,5;0;0). Позиция O5 в кристаллической решетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ является вакантной. Ионам приписывались следующие заряды: Y^{3+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , O^{2-} .

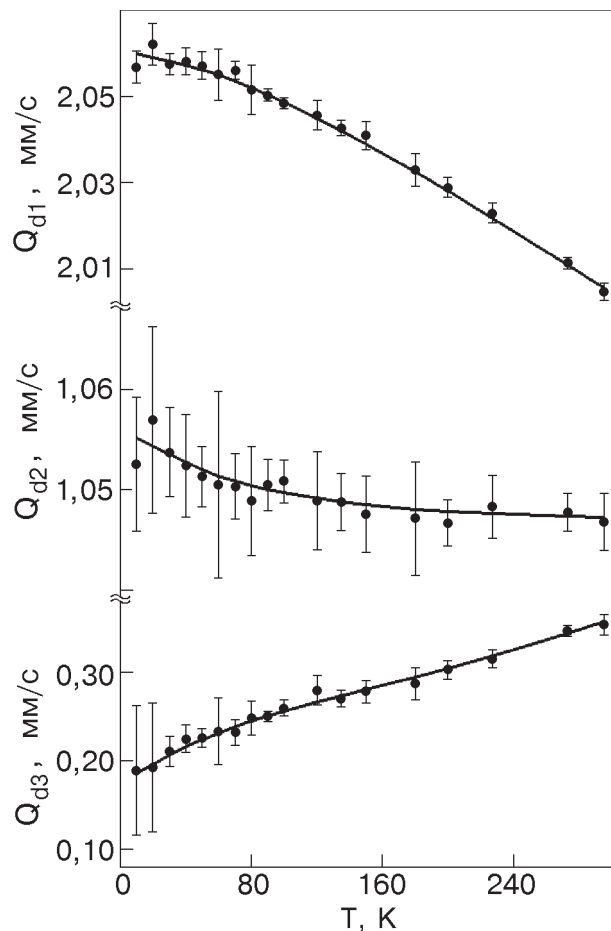


Рис. 5. Температурные зависимости квадрупольного расщепления дублетов $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,94}\text{Fe}_{0,06})_3\text{O}_7$. Линии проведены для наглядности.

В табл. 1 приведены результаты расчетов на ЭВМ компонент тензора градиента электрического поля и величин квадрупольного расщепления для различных позиций с вариантами ближайшего кислородного окружения: 1 — первый дублет (O1,O5), 2 — второй дублет (O1,O5,O1), 3 — третий дублет (O1,O5,O5,O1), 4 — четвертый дублет, соответствующий позиции Cu2, 5 — цепочечная позиция с двумя кислородами в ближайшем окружении (O1,O1), которая для железа, очевидно, не реализуется. В скобках перечислены позиции ближайших соседей в плоскости (ab), занятые кислородом. Величины расщепления приведены для двух температур 300 и 0 К. Параметры решетки для 0 К определены в линейном приближении с использованием коэффициентов теплового расширения, полученных в работе [20] методом рентгеновской дифрактометрии. Мы приняли для 0 К: $a = 3,8189 \text{ \AA}$, $b = 3,8731 \text{ \AA}$, $c = 11,6290 \text{ \AA}$. Координаты атомов при этом использовали прежние.

Таблица 1

Параметры квадрупольного взаимодействия для различных кристаллографических позиций при двух значениях температуры

Позиция	$V_{aa'}$ \AA^{-3}	$V_{bb'}$ \AA^{-3}	$V_{cc'}$ \AA^{-3}	$Q_{d'}$	$Q_{d'}$	Q_d^*
				мм/с,		
				300 К	0 К	0 К
1	0,236	0,404	-0,640	-2,204	-2,258	-2,078
2	0,509	-0,141	-0,367	1,788	1,840	1,716
3	-0,064	0,145	-0,081	0,459	0,503	0,413
4	-0,352	-0,256	0,608	2,079	2,081	1,996
5	1,081	-0,428	-0,654	3,709	3,766	3,658

В последнем столбце табл. 1 приведены значения квадрупольных расщеплений Q_d^* , которые получены в предположении, что при низких температурах дырки локализованы в Cu2-плоскостях. На элементарную ячейку приходится один некомпенсированный положительный заряд. При высоких температурах можно полагать, что эффективный размер дырки велик и вследствие ее быстрого перемещения вклад в величину градиента поля усредняется. Однако не исключено, что при низких температурах время локализации дырки будет больше времени жизни ядра в возбужденном состоянии (10^{-7} с). Для проверки этого предположения положительные заряды размещали в шахматном порядке в Cu2-плоскостях. В ка-

честве места локализации этого точечного заряда была выбрана позиция Cu2. При этом учитывали, что в отличие от окислов одновалентного кислорода окислы трехвалентной меди существуют [21, табл. 70]. Величину квадрупольного расщепления четвертого дублета вычисляли для той Cu2-позиции, где медь двухвалентная. Сравнение результатов вычислений (табл. 1) с экспериментом (рис. 5) показывает, что для ионов трехвалентного железа описать температурные зависимости затруднительно. Необходимо учитывать вклад внешних валентных электронов.

Для моделирования функции распределения валентных электронов мы применили метод пробных дробных зарядов. На ближайшей подходящей кислородной позиции помещался отрицательный дробный заряд (в долях заряда электрона), его величину варьировали до совмещения вычисляемого значения квадрупольного расщепления с экспериментальным. Вклад этого заряда в градиент электрического поля учитывали при вычислении решеточных сумм. Результат расчетов для четырех дублетов приведен в табл. 2. Там же приведены и координаты этих пробных зарядов. Параметры четвертого дублета, позиция Cu2, будут приведены ниже.

Таблица 2

Величины компенсирующих зарядов z (в долях заряда электрона e) и их координаты для различных позиций

Позиция	z ,	z ,	Координаты пробного заряда
	$T = 300 \text{ К}$	$T = 0 \text{ К}$	
1	-0,376	-0,370	O1(0;0,5;0)
2	-0,804	-0,851	O5(0,5;0;0)
3	-0,153	-0,348	O1(0;0,5;0)
4	-0,377	—	O4(0;0;0,1584)

Из табл. 2 следует, что температурная зависимость первого дублета (граница двойников) полностью описывается температурным изменением параметров решетки, величина пробного заряда не изменяется. Для второго дублета разность значений пробных зарядов при 0 и 300 К — 0,047 электрона, а для третьего — 0,195. Это означает увеличение концентрации электронов в цепочках на кислородных узлах при понижении температуры. Напомним, что для описания температурной зависимости изомерного сдвига второго дублета

пришлось увеличить плотность на ядре железа на 0,016 электронного заряда и для третьего дублета на 0,027. Из этого следует представление о функции распределения заряда дополнительного электрона — бóльшая часть заряда сосредоточена на кислороде и меньшая — на металле.

Температурные зависимости площадей дублетов, изомерных сдвигов и величин квадрупольного расщепления можно описать в рамках одной модели, предполагающей автолокализацию дополнительного электрона в цепочечных позициях. Время локализации должно быть больше 10^{-7} с. Возникающая при автолокализации квази-магнитная фаза, скорее всего, представляет собой пару антиферромагнитно упорядоченных магнитных моментов атомов металла с косвенным обменным взаимодействием через кислород. Оценка величин плотности электронов s-типа на ядрах железа и зарядовой плотности на кислороде для нормальной парамагнитной фазы позволяет сделать вывод, что при автолокализации дополнительного электрона должна образовываться обменная пара электронов с антипараллельной ориентацией спинов.

Таким образом, автолокализация дополнительного электрона может приводить к возникновению квазичастицы с целым спином. Следовательно, пара антиферромагнитно ориентированных атомных моментов и обменная пара электронов, автолокализованная на кислороде в позициях цепочек, перемещаясь по кристаллу и перенося заряд, может в принципе образовывать бозе-конденсат. Отметим, что параметры примесных ядер железа контролировали только в цепочечных позициях. Следовательно, на данном этапе нельзя однозначно определить, обедняются ли электронами позиции в плоскостях, либо неоднородное распределение электронной плотности реализуется в цепочках.

2. Магнитоупорядоченный образец

Удаление кислорода приводит к увеличению концентрации валентных электронов, что сопровождается появлением дальнего магнитного порядка. Согласно данным работы [22], дальнейшее магнитное упорядочение устанавливается в Cu2-плоскостях ниже $T_N = 420$ К и отсутствует в позициях Cu1 в исследуемом нами диапазоне температур выше 100 К при $\delta = 0,3$. Мессбауэровские спектры кислороднообедненного образца ($x = 0,08$) приведены на рис. 6. Спектр представляет собой суперпозицию двух зеемановских секстиплетов s1, s2 и трех квадрупольных дублетов. Секстиплет s1 характерен для тетра-фазы и на-

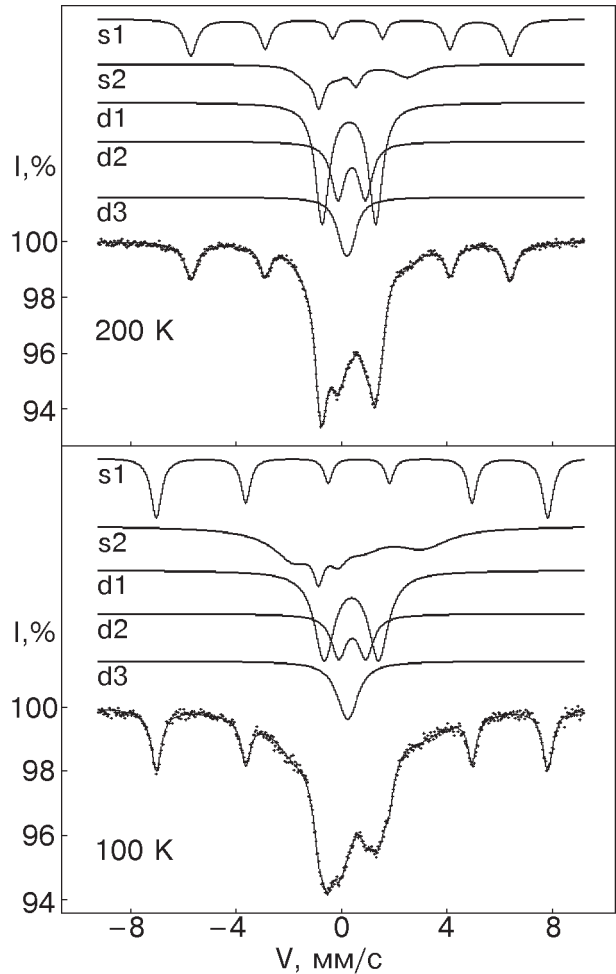


Рис. 6. Мессбауэровские спектры образца $YBa_2(Cu_{0,92}^{57}Fe_{0,08})_3O_{6,3}$ при различных температурах. Показано разложение спектров в модели двух секстиплетов и трех дублетов.

блюдается в спектрах кислороднообедненных образцов [8,23]. Три квадрупольных дублета соответствуют трем неэквивалентным позициям Cu1, занимаемым атомами железа, и аналогичны дублетам в спектрах сверхпроводящего образца. Для идентификации секстиплета s1 проведены измерения с текстурированными образцами и выяснено, что магнитные моменты атомов ориентированы перпендикулярно оси **c**. Градиент электрического поля положительный и параллелен **c**, что позволяет считать этот секстиплет принадлежащим позиции Cu2 [12]. При обработке спектров дублеты описывались линиями равной площади, а секстиплеты — линиями с соотношением площадей 3:2:1:1:2:3, что сократило число варьируемых параметров и позволило проследить температурные изменения параметров позиций. Ширины линий варьировались независимо, что особенно заметно для второго секстиплета. Температурные зависимости общей площади спектра

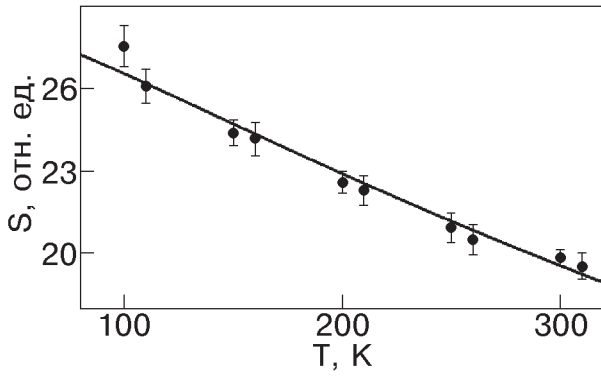


Рис. 7. Температурная зависимость общей площади спектра образца $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,92}^{57}\text{Fe}_{0,08})_3\text{O}_{6,3}$.

и относительных площадей его компонент приведены на рис. 7 и 8. Через экспериментальные точки на рис. 7 проведена функция Дебая–Валлера. При этом получено значение $\theta_D = 288(2)$ К.

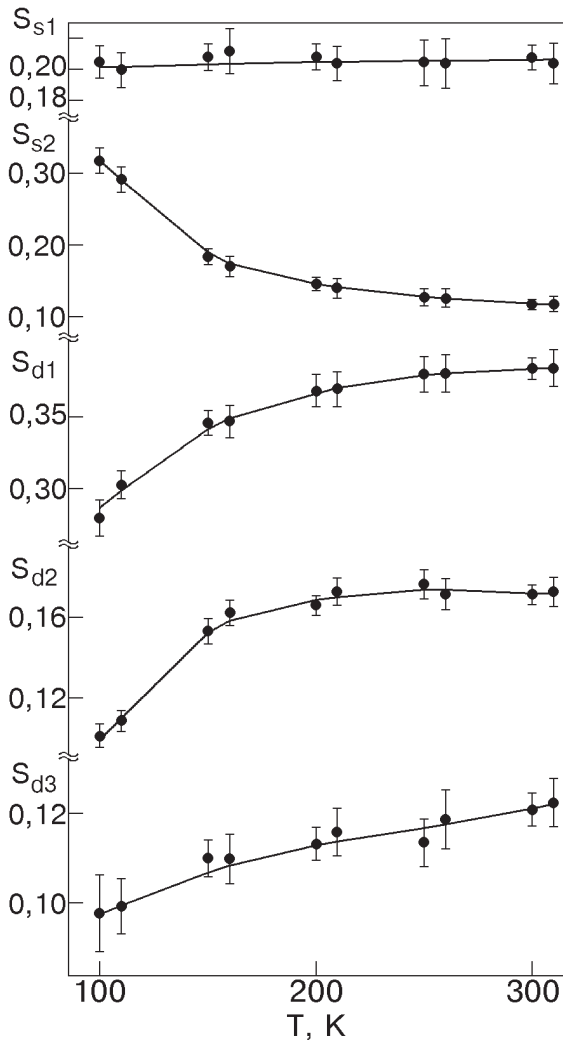


Рис. 8. Температурные зависимости относительных площадей S двух секстиплетов s_1, s_2 и трех дублетов d_1, d_2, d_3 образца $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,92}^{57}\text{Fe}_{0,08})_3\text{O}_{6,3}$.

Уменьшение температуры Дебая по сравнению с температурой сверхпроводящего образца, очевидно, связано с потерей кислорода и, соответственно, разрыхлением решетки. На рис. 8 видно, что относительная площадь первого секстиплетта постоянна во всем интервале температур, а возрастание относительной площади второго секстиплетта сопровождается уменьшением площадей дублетов. Следовательно, второй секстиплет принадлежит магнитной фазе в цепочечных позициях. Температурные зависимости величин магнитного сверхтонкого расщепления для двух секстиплетов показаны на рис. 9. Приведены величины расщеплений для основного состояния ядра, что позволяет, умножив их на 11,6, получить частоту ядерного магнитного резонанса в МГц.

Если ядро со спином I и магнитным моментом μ помещено в магнитное поле H , то его энергетический уровень расщепляется на $2I + 1$ компонент с соответствующими уровнями энергии

$$E = -\frac{\mu}{I} mH = -g\mu_n mH,$$

где μ_n — ядерный магнетон; g — ядерное гиромагнитное отношение; $m = I, I - 1, \dots - I$.

В твердом теле на ядерные спины действует эффективное магнитное поле, величина которого

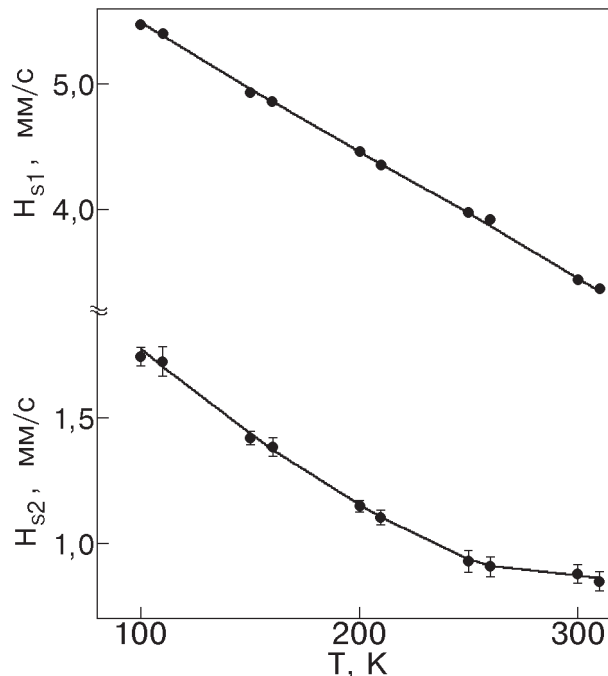


Рис. 9. Температурные зависимости магнитного сверхтонкого расщепления H двух секстиплетов s_1, s_2 образца $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,92}^{57}\text{Fe}_{0,08})_3\text{O}_{6,3}$. Приведены значения расщеплений основного состояния ядра.

в основном определяется собственными электронами атома. У ядер железа спин в возбужденном состоянии $I = 3/2$, а в основном $I = 1/2$. В магнитоупорядоченных соединениях для отношения магнитных моментов в возбужденном и основном состоянии мессбауэровский эксперимент дает величину $\mu^*/\mu = (3g^*/g) = -1,72$. Магнитный момент в возбужденном состоянии отрицательный. Следует отметить, что величина сверхтонкого магнитного поля не однозначно определяется магнитным моментом атома [24].

Для секстиплета $s1$ отношение $(3g^*/g) = -1,714$, а температурная зависимость (рис. 9) может быть описана кривой Вейса [24], что позволяет считать этот секстиплет принадлежащим магнитоупорядоченному состоянию с дальним магнитным взаимодействием. Для секстиплета $s2$ температурная зависимость поля на ядре обнаруживает явную тенденцию к нарастанию по мере понижения температуры, что может быть следствием ближнего магнитного упорядочения. Тогда, при уменьшении температуры, величина параметра обменного взаимодействия нарастает в связи с увеличением размеров магнитного кластера. Параметр обменного взаимодействия также должен существенно зависеть от концентрации валентных электронов, образующих обменные пары.

Рассмотрим теперь изменения параметров спектра, чувствительных к зарядовому распределению (разложение спектра, см. рис. 6). На рис. 10 приведены зависимости изомерных сдвигов компонент спектра, а на рис. 11 — величины квадрупольного расщепления. Для секстиплетов квадрупольное взаимодействие проявляется в виде сдвигов линий и зависит от угла α между направлением магнитного момента атома и градиентом электрического поля. Для трехвалентного железа в первом приближении уровни энергии определяются выражением [7]:

$$E = -g\mu_n Hm + (-1)^{|m|+1/2} \frac{1}{4} e^2 q Q (1 - \gamma_\infty) \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2}.$$

Отсюда видно, что у первого секстиплета ($\alpha = \pi/2$) величина сдвига для положительного градиента будет отрицательной, а его величина уменьшится в два раза по сравнению с величиной расщепления квадрупольного дублета. У второго секстиплета величина квадрупольного сдвига положительная, однако (см. рис. 11) ее температурный ход не монотонный. Таким же образом ведет себя и изомерный сдвиг второго секстиплета. Очевидно, второй секстиплет есть результат суперпозиции по крайней мере трех секстиплетов,

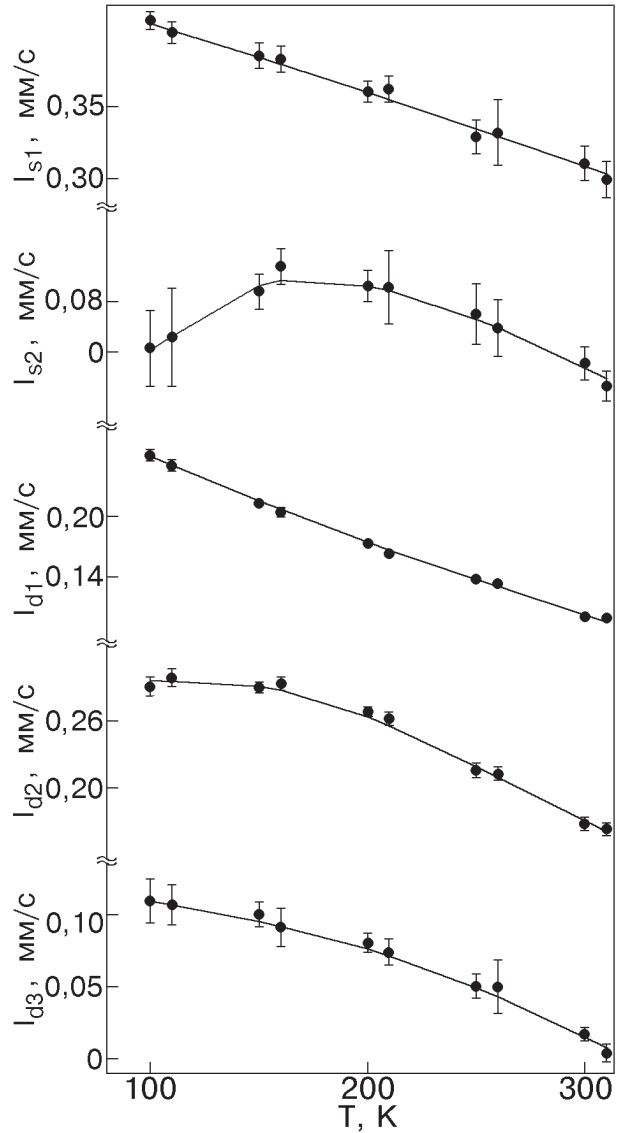


Рис. 10. Температурные зависимости изомерных сдвигов I относительно железа секстиплетов $s1$, $s2$ и дублетов $d1$, $d2$, $d3$ образца $YBa_2(Cu_{0,92}^{57}Fe_{0,08})_3O_{6,3}$.

происходящих из трех квадрупольных дублетов. При этом магнитные поля на ядрах этих трех позиций близки по величине. В противном случае должна была бы наблюдаться хорошо разрешенная магнитная структура. Как следует из данных, представленных на рис. 8 (при 100 К), максимальный парциальный вклад в формирование площади второго секстиплета принадлежит первому дублету, у которого градиент электрического поля отрицательный и направлен вдоль оси c . Следовательно, положительный квадрупольный сдвиг второго секстиплета соответствует ориентации магнитного момента атома в плоскости (ab) для этой же позиции. Второй по величине вклад

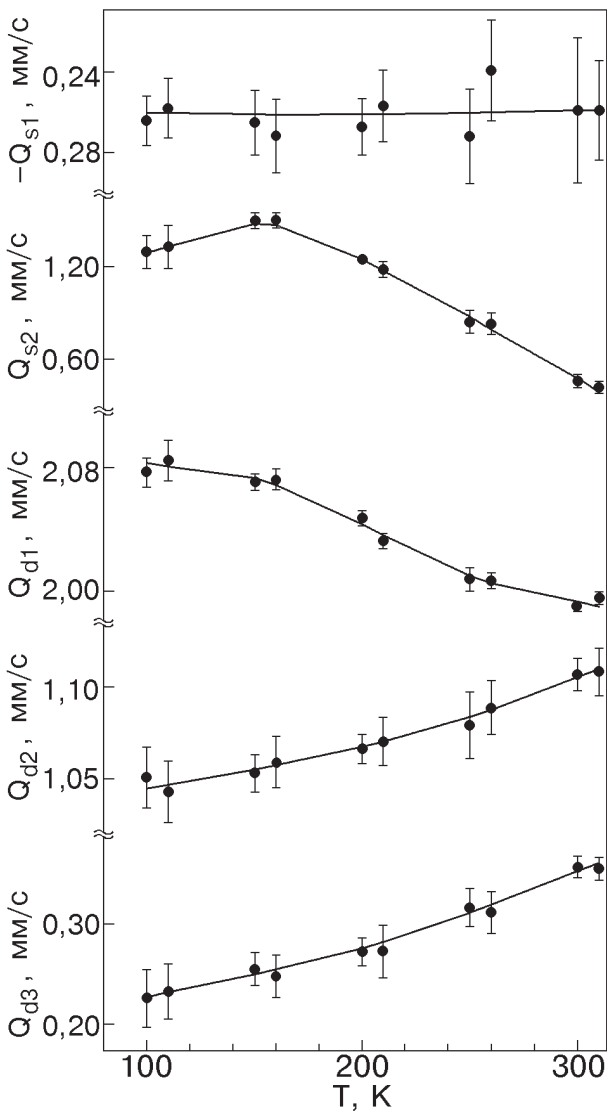


Рис. 11. Температурные зависимости квадрупольных сдвигов двух секстиплетов s_1 , s_2 и квадрупольных расщеплений трех дублетов d_1 , d_2 , d_3 образца $YBa_2(Cu_{0,92}^{57}Fe_{0,08})_3O_{6,3}$.

принадлежит второму дублету с положительным градиентом, направленным вдоль оси **a**. Положительный квадрупольный сдвиг для этой позиции получится, если направление магнитного момента совпадает с осью **a**. Заметим, что при такой ориентации магнитных моментов величины квадрупольных сдвигов для обеих позиций практически совпадут, поскольку у дублетов величины квадрупольных расщеплений отличаются в два раза (см. рис. 11). Квадрупольное расщепление третьего дублета наименьшее, поскольку кислородное окружение в первой координационной сфере близко к кубическому. В связи с этим в кислородно-обедненном образце направление и знак градиента для этой позиции плохо определены.

Так, удаление кислорода O1 во второй координационной сфере меняет знак и направление градиента, хотя сама величина квадрупольного расщепления при этом практически не меняется. Следовательно, в пределах точности измерений, можно говорить о направлении намагниченности вдоль оси **a** только для первых двух позиций.

Изомерные сдвиги первого и второго дублетов близки (рис. 10). Различие изомерных сдвигов при 100 К составляет 0,04 мм/с, что приведет к уширению линий суперпозиционного секстиплета на такую же величину. Изомерный сдвиг второго секстиплета меньше, чем у дублетов, что говорит об увеличении электронной плотности на ядре железа. Так, для второго дублета с конфигурацией $3d^6 4s^x$ переход ко второму секстиплету (изменение 0,24 мм/с) соответствует увеличению плотности на 0,096 электрона. Квадрупольные расщепления первого и второго дублетов имеют различные знаки производных температурных зависимостей (рис. 11). Для суперпозиционного второго секстиплета величина измеряемого квадрупольного взаимодействия получается усредненной. При одинаковых парциальных вкладах дублетов при 100 К среднее значение $-1,045$ мм/с, что близко к величине квадрупольного сдвига второго секстиплета. Мы учли, что квадрупольное расщепление первого дублета делится пополам. Следовательно, в пределах точности измерений можно заключить, что переход от дублета к секстиплету осуществляется переносом электронной плотности между ядрами металла. Величина же электронной плотности на соседнем кислороде при этом меняется незначительно. Температурные зависимости квадрупольных расщеплений для дублетов (рис. 11) также демонстрируют увеличение зарядовой плотности в позициях цепочек при понижении температуры аналогично зависимостям на рис. 5. Таким образом, образование магнитной фазы происходит в два этапа. На первом этапе по мере понижения температуры увеличивается электронная плотность на узлах цепочек. На втором этапе автолокализуется дополнительный электрон, и парамагнитная фаза переходит в магнитную.

Важно отметить, что квадрупольный сдвиг первого секстиплета (позиция Cu2) не зависит от температуры. Следовательно, зарядовое распределение в ближайшем окружении не меняется. Температурное изменение изомерного сдвига для этой позиции (см. рис. 10) полностью может быть описано квадратичным эффектом Доплера. Остается предположить, что при изменении температуры перераспределение зарядовой плотно-

сти происходит только в цепочечных позициях. Отсюда следует, что в тех участках цепочек, где присутствует железо, электронная плотность при понижении температуры нарастает и, соответственно, в силу сохранения количества зарядов, образуются области обедненные электронами, т.е. зарядовое распределение в плоскости цепочек становится неоднородным.

Таким образом, исследование образца обедненного по кислороду подтверждает версию о переходе части цепочечных позиций в состояние с локальным магнитным упорядочением, что сопровождается увеличением зарядовой плотности в этих же позициях. При этом в цепочках возникают области, обедненные электронами.

Для контроля часть образца, обедненного по кислороду, выдерживалась один час при температуре 700 °С в печи. Через печь прокачивался воздух со скоростью 0,5 л/мин. Предполагалось, что кратковременное окисление создаст структуру с неоднородным кислородным распределением, и можно будет наблюдать одновременно магнитную и парамагнитную фазы позиции Cu2. Результат оказался несколько неожиданным (рис. 12). Несмотря на высокую статистическую точность для данного спектра существование магнитной фазы не наблюдается. Для контроля спектр снимали в расширенном интервале скоростей, но был получен тот же результат. Дублет $d4$ принадлежит позиции Cu2, квадрупольное расщепление $Q_{d4} = 1,870(1)$ мм/с, изомерный сдвиг $I_{d4} = 0,058(1)$ мм/с. В табл. 2 приведена величина дополнительного заряда на кислороде O4, который совмещает экспериментальное значение с теоретическим (0,377e). Квадрупольный

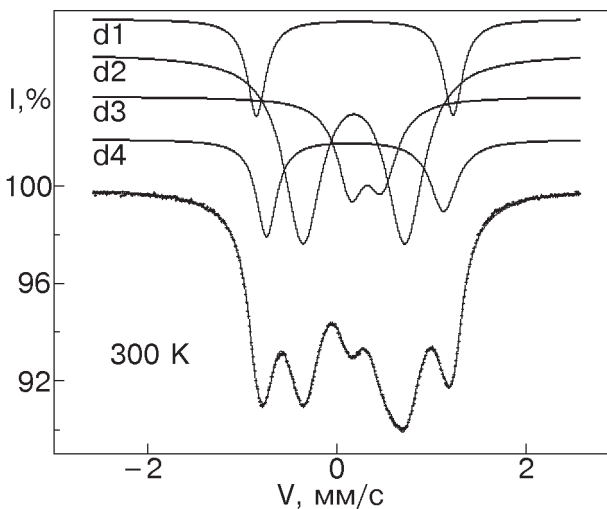


Рис. 12. Спектр кратковременно окисленного образца. Показано разложение спектра в модели четырех квадрупольных дублетов.

сдвиг первого секстиплета $Q_{s1} = -0,26$ мм/с (рис. 11). Для четвертого дублета необходимо поместить в позицию O4 дополнительно 2,845 заряда электрона, чтобы получить квадрупольное расщепление 0,52 мм/с. Следовательно, при удалении кислорода 2,468 электрона переносятся в плоскость Cu2. Отметим, что оценка весьма приближенная, поскольку не учитывалось изменений параметров решетки, обусловленных удалением кислорода. Для компенсации разности изомерных сдвигов (0,242 мм/с) необходимо увеличить на 0,097 электронную плотность на ядре (предполагается конфигурация $3d^64s^x$). Интересно отметить, что если относительная площадь первого секстиплета порядка 0,2 (см. рис. 8), то относительная площадь четвертого дублета 0,1496(4). Следовательно, в процессе окисления часть ядер железа мигрировала из позиций Cu2 в позиции Cu1.

3. Облученный образец

В парамагнитном состоянии разрешенные магнитные компоненты в мессбауэровском спектре наблюдаются только в том случае, когда время пребывания ядра ^{57}Fe в возбужденном состоянии (10^{-7} с) меньше времени замороженного состояния атомного магнитного момента. При возрастании скорости релаксации спектр деформируется, стягивается к центру и в конечном итоге вырождается в одиночную линию или дублет, если градиент электрического поля на ядре не равен нулю. Изолированный парамагнитный центр трехвалентного железа в пределе бесконечно большого времени релаксации должен давать три системы мессбауэровских линий для проекций спина 5/2, 3/2 и 1/2 [7]. На практике при конечных временах релаксации удается наблюдать два секстиплета для состояния 5/2 и 3/2. В первом приближении величины магнитного расщепления для этих секстиплетов должны отвечать отношению 5/3, а параметры изомерного сдвига и квадрупольного взаимодействия должны совпадать. В пределе быстрой релаксации [25] для определенного набора параметров возможно существование «аномальных» спектров. В уравнениях, описывающих сверхтонкую структуру спектров, в условиях относительно быстрой флуктуации атомного магнитного момента появляются дополнительные вклады, приводящие к перенормировке уровней ядра. Эти вклады эквивалентны некоторому добавочному «квадрупольному» взаимодействию, дополнительному «химическому» сдвигу и «квазимагнитному» сверхтонкому взаимодействию [25]. Естественно,

соотношения между величинами расщеплений основного и возбужденного состояний ядра, типичные для магнитоупорядоченных соединений, уже не будут выполняться.

На рис. 13 приведен спектр сверхпроводящего образца, который при низких температурах подвергался облучению светом гелий-неонового лазера (632,8 нм). Плотность потока светового излучения 13 мВт/см². Мелкодисперсный порошок (размер частиц 10 мкм), смешанный с парафином, тонким слоем наносился на алюминиевую фольгу и накрывался пластинкой слюды. Предполагалось, что отразившись от фольги, свет дополнительно воздействует на порошок. Толщина образца 6 мг/см², экспозиция 120 часов, температура 100 К. Перегрев образца не превышал 2 К, что контролировали по изомерному сдвигу первого дублета. После облучения образец выдерживали две недели при комнатной температуре на воздухе. При этом считалось, что быстрые процессы релаксации завершены, свободные электроны и дырки аннигилировали и сохранились только структурные изменения.

В спектре проявились дополнительные линии, которые описываются двумя секстиплетами. Величины магнитных расщеплений основного и возбужденного состояний варьировались независимо. Соотношение площадей принималось 3:2:1:1:2:3. Ширины линий попарно варьирова-

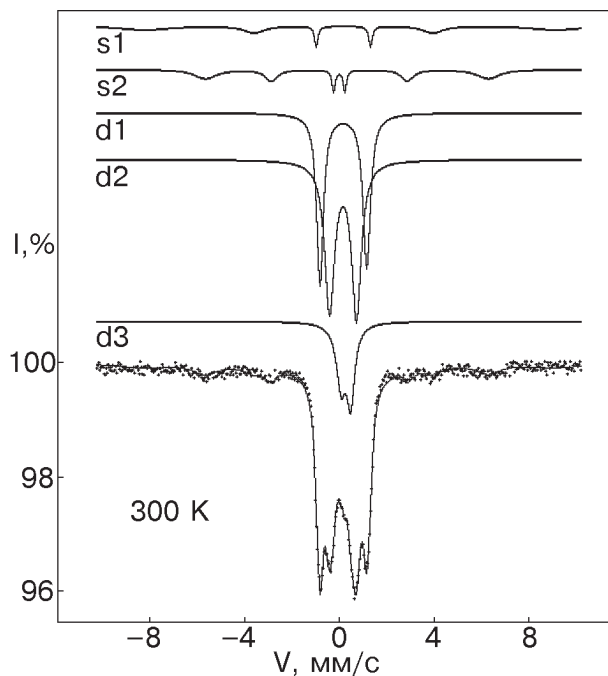


Рис. 13. Спектр облученного сверхпроводящего образца. Показано разложение спектра в модели двух секстиплетов s_1 , s_2 и трех дублетов d_1 , d_2 , d_3 .

лись независимо. Квадрупольные дублеты описывались линиями равной площади. Для первого секстиплета магнитное расщепление возбужденного состояния ядра $\Delta^*(s_1) = 4,9(3)$ мм/с. Для второго секстиплета $\Delta^*(s_2) = 3,11(4)$ мм/с. Их отношение равно 1,581, что близко к величине 5/3. Расщепления основного состояния $\Delta(s_1) = 2,6(2)$ мм/с и $\Delta(s_2) = 2,63(3)$ мм/с. Относительные площади $S_{s_1} = 0,10(1)$ и $S_{s_2} = 0,11(1)$. Изомерные сдвиги $I_{s_1} = 0,2(4)$ мм/с и $I_{s_2} = 0,04(9)$ мм/с. Квадрупольные сдвиги $Q_{s_1} = 0,3(4)$ мм/с и $Q_{s_2} = 0,32(8)$ мм/с. Заметим, что ширина линий облученного образца меньше, чем у исходного, что, по-видимому, и позволяет наблюдать эти секстиплеты. Уменьшение ширины линий естественно связать с упорядочением структуры и, соответственно, уменьшением разброса локальных полей. Величина квадрупольного взаимодействия у секстиплетов ближе всего к величине квадрупольного расщепления третьего дублета (0,41 мм/с). Если полагать, что оба секстиплета соответствуют позиции третьего дублета, то атомные магнитные моменты ориентированы вдоль оси **b**. Разность изомерных сдвигов второго секстиплета и третьего дублета (0,12 мм/с) соответствует увеличению электронной плотности на ядре на 0,028 электрона (конфигурация $3d^5 4s^x$). Квадрупольному расщеплению третьего дублета соответствует дополнительный заряд на кислороде O1 величиной 0,089 электрона, а второму секстиплету 0,185 электрона. Следовательно, образование магнитной структуры происходит при автолокализации примерно 0,03 электрона на ядре и 0,1 электрона на соседнем кислороде. Отметим также одну интересную особенность наблюдающихся секстиплетов. В возбужденном состоянии отношение магнитных расщеплений говорит о том, что действительно реализуется парамагнитное состояние с большим временем релаксации, и секстиплеты соответствуют проекциям спина 5/2 и 3/2. Причем площади секстиплетов близки, что говорит об одинаковой заселенности этих состояний. Однако в основном состоянии величины магнитного расщепления обоих секстиплетов практически совпадают, что типично для магнитоупорядоченных соединений с дальнедействующим спин-спиновым взаимодействием. Величина расщепления в основном состоянии меньше, чем в возбужденном, что может быть связано с динамическим сдвигом частоты ядерного магнитного резонанса [26]. Динамический сдвиг особенно велик для антиферромагнетиков и существенно возрастает при сбли-

жении частот электронного антиферромагнитного и ядерного магнитного резонансов.

Воздействие света на образец приводит к упорядочению структуры. Очевидно, атомы кислорода из позиций O5 мигрируют в позиции O1, что приводит к уменьшению разброса локальных полей и сужению линий. Согласно [27], сначала фотовозбужденные электроны из CuO₂-плоскостей присоединяются на концах цепочек, создавая локальные нестабильности. На втором этапе ионы кислорода, находящиеся в окрестностях этих нестабильностей, перемещаются в соседние кислородные вакансии и этим удлиняют цепочки.

Заклучение

В работе показано, что аномальное уменьшение площади мессбауэровского спектра сверхпроводящих образцов связано с локальным магнитным упорядочением пары атомов примесного железа в позиции Cu1, что обусловлено автолокализацией электрона. Сопутствующее перераспределение зарядовой плотности проявляется в изменении параметров квадрупольного взаимодействия и изомерного сдвига на ядрах соседей.

Получены оценки энергии связи автолокализованного состояния. Величины термоактивационных параметров лежат в интервале от 7,5 до 21,5 К и зависят от локальной конфигурации. Время жизни связанного состояния на узле решетки не менее 10⁻⁷ с. Анализ температурной зависимости величины зарядовой плотности для нормальной парамагнитной фазы позволяет высказать предположение, что при автолокализации дополнительного электрона образуется обменная пара с нулевым эффективным спином. Следовательно, пара антиферромагнитно ориентированных атомных моментов и обменная пара электронов, автолокализованная на кислороде, в принципе могут образовывать квазичастицу с целым спином.

Анализ температурных зависимостей параметров магнитоупорядоченного кислородно-обедненного образца показал, что перераспределение электронной плотности при автолокализации электрона происходит только в позициях цепочек. Следовательно, в цепочках возможна реализация процесса фазового разделения, сопровождающегося возникновением пространственной сверхструктуры.

При низких температурах воздействие фотооблучения на сверхпроводящий образец сводится к упорядочению структуры или удлинению цепочек. В результате уменьшается разброс локальных полей, и в спектре при комнатной температу-

ре проявляются дополнительные линии, которые можно описать двумя секстиплетами. Магнитные секстиплеты принадлежат парамагнитным центрам с большим временем релаксации. Динамический сдвиг собственных частот ядерного магнитного резонанса для ядер в основном состоянии свидетельствует о наличии спин-спиновой релаксации между этими центрами. Следовательно, автолокализация электрона сопровождается локальным магнитным упорядочением, по крайней мере, пары атомных магнитных моментов, которые ориентированы перпендикулярно оси *c* кристалла. Следовательно, во внешнем магнитном поле в результате схода магнитных моментов возможно индуцирование ферромагнитного момента вдоль оси *c*. По-видимому, этот момент и позволяет текстурировать порошкообразные образцы в сравнительно небольших магнитных полях.

Выводы основываются на мессбауэровских измерениях параметров ядер ⁵⁷Fe, замещающих медь преимущественно в позициях цепочек. Если допустить, что при автолокализации электрона в цепочках такие магнитные моменты меди ориентируются антиферромагнитно и при этом образуется обменная пара электронов с целым спином, то возможна сверхпроводимость в цепочках в результате бозе-конденсации подобных квазичастиц. Аргументом в пользу такого предположения служит экспериментальный факт текстурирования в магнитном поле сверхпроводящих образцов, не содержащих примеси железа.

1. С. И. Пекар, *Исследования по электронной теории кристаллов*, Гостехиздат, Москва (1951).
2. Л. Д. Ландау, *Собрание трудов*, т. 1, Наука, Москва (1969).
3. Э. Л. Нагаев, *Письма в ЖЭТФ* **6**, 484 (1967).
4. Э. Л. Нагаев, *ЖЭТФ* **103**, 252 (1993).
5. Э. Л. Нагаев, *УФН* **165**, 529 (1995).
6. В. В. Еременко, Д. В. Лукашев, К. М. Мациевский, В. Л. Пономарчук, *ФНТ* **22**, 1383 (1996).
7. Г. Вертхейм, *Эффект Мессбауэра*, Мир, Москва (1966).
8. И. С. Любутин, Т. В. Дмитриева, В. Г. Терзиев, *ЖЭТФ* **102**, 1615 (1992).
9. S. Suhran, J. Chadwick, D. V. Hannon, D. H. Jones, and M. F. Thomas, *Solid State Commun.* **70**, 817 (1989).
10. И. В. Зубов, А. С. Илюшин, И. А. Никанорова, А. А. Новакова, И. Э. Грабой, А. Р. Кауль, В. В. Моцалков, И. Г. Муттик, *СФХТ* **2**, № 3, 51 (1989).
11. Y. Wu, S. Pradhan, and P. Boolchand, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3184 (1991).
12. В. В. Еременко, Д. В. Лукашев, В. Л. Пономарчук, *ФНТ* **24**, 1207 (1998).

13. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).
14. *Практика эффекта Мессбауэра*, Р. Н. Кузьмин (ред.), Изд-во Моск. ун-та, Москва (1987).
15. *Химические применения мессбауэровской спектроскопии*, В. И. Гольданский, Р. Г. Грабер, (ред.), Мир, Москва (1970).
16. В. Г. Цирельсон, В. А. Стрельцов, Е. Ф. Макаров, Р. П. Озеров, *ЖЭТФ* **92**, 1894 (1987).
17. И. С. Любутин, В. Г. Терзиев, В. П. Горьков, *ЖЭТФ* **95**, 1908 (1989).
18. Э. И. Юрьева, В. П. Жуков, В. А. Губанов, *СФХТ* **4**, 1120 (1991).
19. M. A. Beno, L. Soderholm, D. W. Capone II, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, Ivan K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, and J. D. Grace, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 57 (1987).
20. И. В. Зубов, А. А. Дитятьев, А. А. Новакова, А. С. Ильюшин, Р. Н. Кузьмин, В. В. Моцалков, *ФНТ* **14**, 878 (1988).
21. Р. Рипан, И. Четяну, *Неорганическая химия*, т. 2, Мир, Москва (1972).
22. J. M. Tranquada, G. Shirane, B. Keimer, S. Shamoto, and M. Sato, *Phys. Rev.* **B40**, 4503 (1989).
23. S. Nasu, H. Kitagawa, M. Yoshida, Y. Oda, K. Ueda, T. Kohara, T. Shindjo, K. Asayama, and F. E. Fujita, *Hyperfine Interact.* **55**, 1355 (1990).
24. В. С. Шпинель, *Резонанс гамма-лучей в кристаллах*, Наука, Москва (1969).
25. А. М. Афанасьев, В. Д. Горобченко, *ЖЭТФ* **66**, 1406 (1974).
26. М. И. Куркин, Е. А. Туров, *ЯМР в магнитоупорядоченных веществах и его применение*, Наука, Москва (1990).
27. E. Osquiguil, M. Maenhoudt, B. Wuyts, Y. Bruynseraede, D. Lederman, and I. K. Shuller, *Phys. Rev.* **B49**, 3675 (1994).

Chain magnetic polarons in Y–Ba–Cu–O

V. V. Eremenko,
D. V. Lukashov, and V. L. Ponomarchuk

The electron self-localization process in a superconducting cuprate paramagnetic compound Y–Ba–Cu–O is studied by the Mössbauer effect technique. It is shown that the electron self-localization in chain sites gives rise to a phase with a local magnetic ordering and a relaxation time more than 10^{-7} s. Analysis of the accompanying charge redistribution suggests that the electron self-localization creates a pair of exchange interacted electrons which are mainly localized in oxygen sites. Such a quasiparticle, which consists of a pair of antiferromagnetically oriented atomic moments and a pair of self-localized electrons, has an integer spin and may form a Bose-condensate.