

УДК 537.312.62 + 538.945 + 548 : 537.611.45

© 1992

ФЕРРОМАГНИТНАЯ ФАЗА В $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*И. М. Фита, Н. А. Дорошенко, В. П. Дьяконов, Э. Е. Зубов,
Г. Г. Левченко, В. И. Маркович*

Исследованы температурные и полевые зависимости восприимчивости $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($x \approx 0.3$, 0.35, 0.4, 0.5, 0.55) в диапазоне температур 0.1—10 К. Ниже 2 К восприимчивость возрастает и достигает максимума, температура и амплитуда которого сильно зависят от содержания кислорода в образце. Магнитное поведение при низких температурах указывает на присутствие небольшого количества ферромагнитной фазы, распределенной по образцу в виде изолированных друг от друга ферромагнитных кластеров. Обсуждается возможная природа такого неоднородного состояния; аналогия магнитных свойств $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ и легированного полупроводника EuTe дает основание предполагать, что происхождение ферромагнитной фазы в $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ связано с локализацией дырок при малом уровне дипиорования x .

Антиферромагнетизм Cu^{2+} и сверхпроводимость в слоях CuO_2 не сосуществуют в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (сменяют друг друга при $x \approx 0.4$), поэтому изучение возможных типов магнитного порядка атомов Cu в этой системе представляет значительный интерес для проблемы высокотемпературной сверхпроводимости.

В ряде экспериментальных работ [1-6], направленных на исследование магнитных свойств $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ при дефиците кислорода ($x < 0.4$), наряду с хорошо известным антиферромагнитным (АФМ) упорядочением ионов Cu^{2+} в позициях Cu (2) (плоскости CuO_2) при низких температурах обнаружено аномальное магнитное поведение: сильное возрастание восприимчивости при $T \rightarrow 0$ по закону Кюри, а также очень быстрое возрастание намагниченности в области слабых полей ~ 1 кЭ. В этих работах уделялось специальное внимание чистоте исследуемых образцов (отсутствию таких примесных фаз, как $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ и BaCuO_2) и был сделан вывод, что наблюдаемое при низких температурах магнитное поведение присуще именно структуре $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Природа зависимого от температуры вклада в восприимчивость $\chi = C/T$ связывается с существованием небольшого количества парамагнитных центров Cu^{2+} в позициях Cu (1) (Cu—O цепочки), которые появляются в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ при дипиоровании кислородом [4]. Если вклад в восприимчивость типа C/T , доминирующий при $T \rightarrow 0$, можно объяснить изолированными невзаимодействующими ионами $\text{Cu}^{2+}(S = 1/2)$, то, напротив, кривая намагниченности $m(H)$ (особенно при очень низких температурах [1]) отлична от простого парамагнитного намагничивания по закону Бриллюэна и указывает на существование в образце микроскопических ферромагнитных (ФМ) кластеров [1-3].

Возможность состояний с локальным ФМ порядком в соединениях ВТСП показана в работе [7]. При малом уровне дипиорования на середине связи Cu—Cu локализуется дырка, которая имеет спин и взаимодействует с двумя ближайшими ионами меди; эффективное взаимодействие между спинами Cu^{2+} , разделенными дыркой, оказывается ФМ (основным состоянием такой системы является состояние с полным спином $S = 3/2$).

Признаки ФМ кластеров, хорошо проявляющиеся при достаточно низких температурах ~ 1 К на зависимостях восприимчивости $\chi(T)$ и $\chi(H)$, мы наблюдали

в тетрагональных керамиках $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($x \approx 0.3$) при $\text{Re} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Pr}$ на фоне более слабых вкладов в восприимчивость образца редкоземельных ионов, связанных АФМ взаимодействием. Так, в работе [8], исследуя магнитное упорядочение ионов Nd^{3+} в $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$ ($T_N = 1.7$ К), мы обнаружили сильный вклад в восприимчивость, зависящий от температуры в области 1–7 К по закону $\chi = C/(T - \Theta)$ с ФМ константой $\Theta = 0.7$ К. Этот вклад не могут дать упорядоченные ионы Nd^{3+} ; скорее, происхождение его связано с ионами Cu^{2+} , как и в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Характерное магнитное поведение $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$ (максимум восприимчивости при 0.55 К, большая величина восприимчивости и ее сильная зависимость от магнитного поля) очень сходно с поведением легированного АФМ полупроводника EuTe [9], которое объясняется существованием в АФМ матрице EuTe ферромагнитных микрообластей (ферронов), возникающих в местах локализации избыточных электронов [10]. Это дает основание полагать наличие подобных ферронных состояний и в $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$.

В тетрагональном $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ при $x < 0.5$ магнитное упорядочение Sm^{3+} не обнаружено вплоть до 0.5 К [11], хотя в сверхпроводящем образце имеет место дальний АФМ порядок ниже 0.6 К. Магнитные свойства подрешеток Sm^{3+} и Nd^{3+} в тетрагональной керамике $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ различны, но характерный максимум восприимчивости $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ при $T < 1$ К, такой же как и в $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$, и в EuTe , видимо, обусловлен локализацией носителей тока. В EuTe с увеличением концентрации электронов увеличиваются температура максимума восприимчивости и ее амплитуда. Если описываемое низкотемпературное поведение $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($\text{Re} = \text{Sm}, \text{Nd}$) имеет общую природу с таковым в EuTe , то следует ожидать зависимость температуры максимума восприимчивости от уровня допирования кислородом, являющимся поставщиком дырок в системе 1–2–3. С этой целью мы исследовали магнитные свойства $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с различным содержанием кислорода.

Соединение $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ получали твердофазным взаимодействием нитрата бария с окислами самария и меди при температуре 900 °C, 3–4 ч. с промежуточным измельчением реакционной смеси. Спресованные из полученного продукта под давлением $P \approx 1$ ГПа цилиндрические образцы ($\varnothing 2$ мм, $l = 6$ мм) спекались в потоке кислорода при температуре 1000 °C в течение 4 ч, затем 14 ч при 950 °C и 2 ч при 900 °C. После этого со скоростью 1 град/мин снижали температуру до 560 °C, выдерживали 12 ч при 560 °C, затем температуру снижали с такой же скоростью до 200 °C. Полученные таким образом 5 одинаковых сверхпроводящих образцов (с исходным содержанием кислорода $x \approx 0.9$) в течение 3 ч подвергались различной термической обработке на воздухе при температурах: 900, 850, 800, 700, 650 °C с последующей быстрой закалкой в жидком азоте (для фиксации в образце конечного кислородного индекса). В результате для соответствующих температурных режимов определены следующие кислородные индексы: $x \approx 0.3, 0.35, 0.4, 0.5, 0.55$. Указанные значения x определялись весовым методом и вряд ли соответствуют абсолютному количеству кислорода в образце, скорее, они качественно отражают изменение содержания кислорода от образца к образцу.

Исследования магнитных свойств $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ в диапазоне температур 0.1–10 К проведены в рефрижераторе растворения $^3\text{He}-\text{He}$ [12]. Температура определялась термометрами сопротивления типов ТСУ (ВНИИФТРИ) и Speer, 200 Ом. Дифференциальная восприимчивость $\chi = dM/dH$ цилиндрических образцов $\varnothing 2 l = 6$ измерялась индукционным методом на переменном токе (амплитуда измерительного поля h частотой 300 Гц выбиралась в пределах 0.5–5 Э). В эксперименте измерялись температурные зависимости восприимчивости в нулевом поле $\chi(T)$ и полевые зависимости $\chi(H)$ при постоянной температуре (последние дают информацию о характере намагничивания образца). Направление внешнего магнитного поля H , создаваемого сверхпроводящим соленоидом, всегда совпадало с направлением измерительного поля h и осью образца.

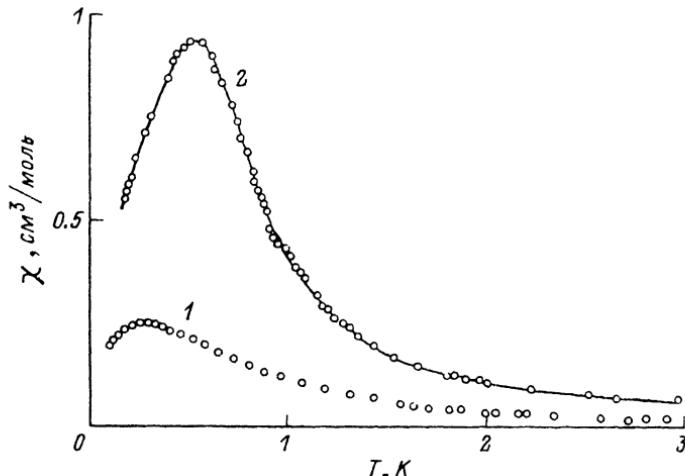


Рис. 1. Температурная зависимость восприимчивости $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($1 - x = 0.3$, $2 - x = 0.5$), измеренная в нулевом поле ($h \approx 3 \text{ Э}, f = 300 \text{ Гц}$).

Температурная зависимость восприимчивости в нулевом поле $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ниже 3 К при содержании кислорода $x = 0.3$ и $x = 0.5$ представлена на рис. 1. Аналогичную зависимость $\chi(T)$ с максимумом ниже 1 К имеют и образцы с $x = 0.35$ и $x = 0.4$. В этих образцах следы сверхпроводимости не обнаружены, но при $x = 0.55$ образец уже является сверхпроводящим, показывая ниже $T_c \approx 30$ К характерный диамагнитный отклик (рис. 2). Как мы и ожидали, амплитуда восприимчивости и температура максимума ее T_{\max} сильно зависят от уровня допиривания x , что укрепляет сделанное выше предположение о природе низкотемпературного вклада в χ . Величина χ на уровне 1 К одного порядка с таковой в $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, но заметно больше восприимчивости $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ [1]. В этой связи заметим, что восприимчивость, определенная в [1] по данным намагниченности как $\chi = m/H$ при $H = 10$ кЭ (т. е. фактически усредненная по интервалу H), оказывается значительно ниже дифференциальной $\chi = dm/dH$ (измеренной в нулевом поле), поскольку при низких температурах восприимчивость $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ быстро уменьшается при включении поля H . Возможно, что по причине такого методического занижения величины χ в [1, 2, 4] при $T \rightarrow 0$ установлен закон $\chi = C/T$, как в случае изолированных невзаимодействующих моментов Cu^{2+} .

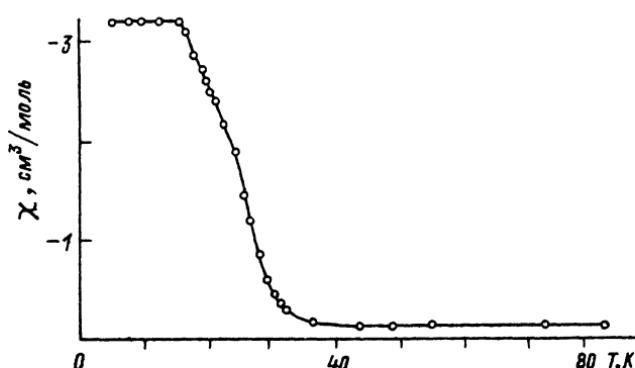


Рис. 2. Диамагнитный отклик $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.55}$, измеренный при $h \approx 3 \text{ Э}, f = 300 \text{ Гц}$. $x = 0.55$.

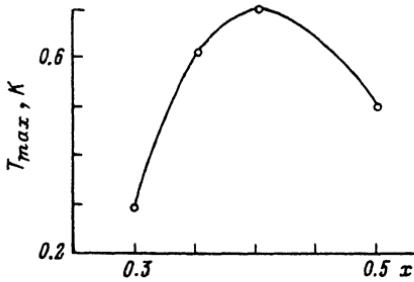


Рис. 3. Зависимость температуры максимума восприимчивости T_{\max} $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ от содержания кислорода x .

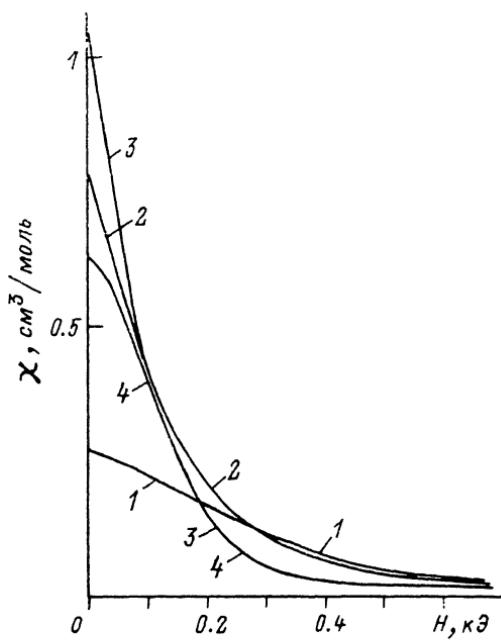
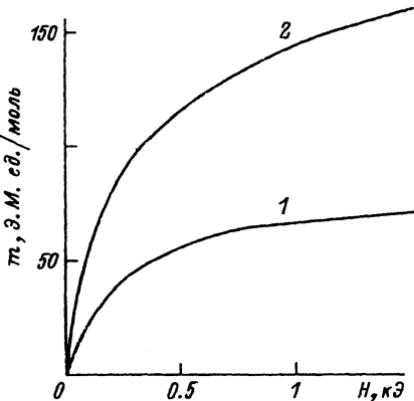


Рис. 4. Полевые зависимости восприимчивости $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.4}$ при $T = 1.44$ (1), 1.08 (2), 0.62 (3), 0.12 К (4). $x = 0.4$.

Восприимчивость образцов $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ можно представить в виде суммы трех вкладов $\chi = \chi_{\text{Sm}} + \chi_{\text{Cu}(2)} + \chi_{\text{Cu}(1)}$, где $\chi_{\text{Cu}(2)}$ — вклад от АФМ упорядоченных моментов Cu^{2+} в плоскостях CuO_2 (составляет $\sim 10^{-4}$ см 3 /моль при $T \approx 0$ [5]); χ_{Sm} — вклад от решетки ионов Sm^{3+} , связанных АФМ взаимодействием, но не проявляющих дальний магнитный порядок (в эксперименте мы не обнаружили характерное для АФМ порядка поведение $\chi(T, H)$, что согласуется с данными теплоемкости [11]). В области низких температур при $H = 0$ доминирует последний член (происходящий от Cu^{2+} ионов в позициях Cu(1)), свойства которого нас будут интересовать. Вклады разной природы в χ можно легко разделить с помощью небольшого поля $H \approx 2-3$ кЭ, используя резкую зависимость $\chi_{\text{Cu}(1)}$ от H при $T < 1$ К и слабое изменение в этом поле АФМ вклада. Выделив, таким образом, $\chi_{\text{Cu}(1)}$, мы получили, что при $T < 2$ К $\chi \approx \chi_{\text{Cu}(1)}$, а в интервале температур 1—7 К $\chi_{\text{Cu}(1)}(T)$ следует закону Кюри—Вейсса $\chi = C/(T-\Theta)$, причем для всех образцов знак параметра Θ оказывается ФМ знака ($\Theta > 0$) и величина Θ коррелирует с температурой максимума восприимчивости T_{\max} при изменении x . Корреляция величин Θ и T_{\max} может означать, что природа максимума χ связана с ФМ взаимодействиями, изменяющимися с концентрацией кислорода в $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$.

Зависимость T_{\max} от содержания кислорода x показана на рис. 3. Немонотонный характер $T_{\max}(x)$ с максимумом в районе $x \approx 0.4$ можно объяснить в рамках модели, описывающей зависимость магнитного состояния иона Cu(1) от его кислородного окружения [4]. В этой модели полагается, что при изменении x от 0 до 1 число атомов кислорода, окружающих медь в позициях Cu(1), увеличивается от 2 до 4, при этом валентность Cu изменяется от 1 до 3. Оба состояния Cu^{1+} и Cu^{2+} немагнитны, а магнитное состояние Cu^{2+} реализуется при окружении меди тремя атомами кислорода, поэтому при промежуточном значении x следует ожидать максимальное количество магнитных ионов Cu^{2+} в цепях Cu—O. Согласно этим представлениям, вклад $\chi_{\text{Cu}(1)}$ должен исчезать при $x \rightarrow 0$ и существовать в сверх-

Рис. 5. Полевая зависимость намагниченности $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($1 - x = 0.3$, $2 - 0.5$) при $T = 0.19 \text{ K}$.



восприимчивости $\chi(H)$, записанные при различных температурах для образца с $x = 0.4$. Такое поведение $\chi(H)$ типично и для других образцов. Для всех кривых $\chi(H)$ характерно быстрое падение восприимчивости при включении поля, что соответствует резкому намагничиванию в малых полях. В области полей 3—15 кЭ величина χ практически на уровне антиферромагнитного вклада и слабо зависит от H — это поведение характеризует намагничивание антиферромагнитных решеток Sm и Cu. Восприимчивость почти не зависит от частоты в пределах 30—300 Гц (во всяком случае характер $\chi(H)$ не изменяется), поэтому, считая адиабатические эффекты малыми, мы можем грубо оценить намагниченность m как интеграл χ по полю: $m \approx \int \chi dH$. На рис. 5 показаны полученные таким образом кривые намагниченности $m(H)$ для $x = 0.3$ и $x = 0.5$ при $T = 0.19 \text{ K}$. Зависимость $m(H)$ образца с $x = 0.3$ такая же, как в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.25}$ при 0.5 K [1]; при $H = 1 \text{ кЭ}$ величина намагниченности этих образцов практически совпадает (такая величина m соответствует $\sim 1 \%$ насыщенных моментов Cu^{2+} ($S = 1/2$) от всего числа Cu(1) позиций).

Магнитное поведение на рис. 4, 5 явно непарамагнитное (не укладывается в рамки обычной бриллюэновской зависимости $m(H)$) и указывает на присутствие в образце ФМ кластеров со спонтанной намагниченностью. Характеризующий наличие спонтанного момента резкий рост намагниченности в слабых полях наблюдается и при температурах $T > T_{\max}$ (исчезает совсем выше 5—6 К), поэтому температуру T_{\max} нельзя связывать с переходом из парамагнитного в ФМ состояние (интересно, что в работе [3] сделан вывод о существовании ФМ кластеров в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ даже при 77 К).

Температура же появления ФМ фазы не выражена какой-либо заметной аномалией восприимчивости, может быть, потому, что небольшое количество ФМ фазы, рассеянной по образцу в виде отдельных кластеров, плавно нарастает при $T \rightarrow 0$, и это сопровождается ростом восприимчивости. Даже при самых низких температурах мы не наблюдали признаков фазового перехода, связанного с разрушением доменной структуры в полях $H \sim 4\pi Nm$, как это имеет место в обычном ферромагнетике. Этот факт тоже свидетельствует в пользу модели изолированных друг от друга ФМ кластеров, которых оказывается недостаточно, чтобы обеспечить дальний магнитный порядок.

Описанные здесь низкотемпературные свойства $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ удивительно точно совпадают с магнитными свойствами легированного полупроводника EuTe , в котором доказано сосуществование изолированных ФМ кластеров в АФМ матрице кристалла [9, 10]. В EuTe ферронные состояния, возникающие в результате автолокализации электронов, существуют уже при 40 К, но с дальнейшим понижением температуры восприимчивость возрастает по закону Кюри—Вейсса и достигает максимума в районе 4 К. Увеличение концентрации электронов приводит к росту концентрации ФМ фазы в кристалле и соответственно к увеличению параметров Θ , T_{\max} и амплитуды χ . При включении магнитного поля восприимчивость также

проводящем образце с $x \approx 0.55$. К сожалению, мы не могли это проверить нашей методикой.

Какой же смысл имеет температура максимума восприимчивости, связан ли максимум χ с появлением магнитного порядка при $T < T_{\max}$? Для выяснения этих вопросов мы исследовали характер намагничивания $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ при температурах выше и ниже T_{\max} . На рис. 4 показаны полевые зависимости дифференциальной

быстро падает, как в случае $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, что свидетельствует об отсутствии дальнего магнитного порядка. Последнее, видимо, связано с недостатком количества ферронов, потому что в аналогичном кристалле EuSe , где реализуется более высокая концентрация ФМ фазы (и в результате ФМ кластеры перекрываются), наблюдается обычное ферромагнитное поведение: разрушение доменной структуры в магнитном поле и большая постоянная величина χ ниже T_c [13].

Таким образом, аналогия свойств $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ и EuTe указывает на то, что происхождение ФМ фазы в $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ связано с локализацией носителей тока. Определяющим аргументом здесь является тот экспериментальный факт, что небольшое количество ФМ фазы регулируется в $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ уровнем легирования x (т. е. концентрацией дырок), так же как в полупроводнике EuTe концентрацией электронов.

Следуя работам [3, 4], мы полагаем, что ферроны образуются на базе моментов Cu^{2+} в позициях Cu(1), взаимодействующих через дырку. Теория, однако, предсказывает возможность образования ферронов и непосредственно в АФМ упорядоченных плоскостях CuO_2 ВТСП. Так, например, в работе [14] устойчивое неоднородное состояние (ФМ капли в АФМ среде) для некоторой области концентраций дырок получено в двумерной модели Хаббарда. Размер ФМ капли зависит от соотношения обменной и кинетической энергии дырок. Было бы интересно исследовать температурные зависимости восприимчивости и намагниченности этого неоднородного состояния для сравнения с настоящим экспериментом.

В заключение отметим, что в этой работе мы смогли проследить изменение магнитных свойств $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ при допировании кислородом x лишь до $x = 0.5$. В сверхпроводящем образце с $x = 0.55$, наверное, тоже имеются ФМ кластеры, если судить по характеру зависимости $T_{\max}(x)$. В этом случае ФМ кластеры могут влиять на транспортные свойства сверхпроводника, являясь эффективными центрами пиннинга. Сейчас мы проводим измерения восприимчивости $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, в котором сверхпроводимость отсутствует, и нашей методикой можно исследовать влияние содержания кислорода на низкотемпературные магнитные свойства во всей области изменения x .

Список литературы

- [1] Yamaguchi Y., Waki S., Tokumoto M. // Solid State Commun. 1989. V. 69. N 12. P. 1153—1156.
- [2] Obradors X., Tejada J., Rodriguez J., Perez F., Vallet M., Gonzalez-Calbet J., Medarde M. // J. Magn. Magn. Mat. 1990. V. 83. N 1—3. P. 517—518.
- [3] Zuo F., Epstein A. J., McCarron E. M., Farneth W. E. // Physica C. 1990. V. 167. P. 567—570.
- [4] Ishii T., Yamada T., Sugijama K., Fuke H., Date M. // Physica C. 1990. V. 165. P. 139—142.
- [5] Yamaguchi Y., Tokumoto M., Waki S., Nakagawa Y., Kimura Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 1989. V. 58. N 7. P. 2256—2259.
- [6] Farneth W. E., McLean R. S., McCarron E. M., Zuo F., Lu Y., Patton B. R. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 10. P. 6594—6599.
- [7] Aharonov A., Birgeneau R. J., Coniglio A., Kastner M. A., Stanelly H. E. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. P. 1330—1335.
- [8] Дьяконов В. П., Зубов Э. Е., Левченко Г. Г., Маркович В. И., Фита И. М., Дорошенко Н. А. // ФТТ. 1991. Т. 33. N 11. С. 3275—3279.
- [9] Oliveira N. F., Foner S., Shapira Y., Reed T. B. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. N 7. P. 2634—2648.
- [10] Нараев Э. Л. Магнетики со сложными обменными взаимодействиями. М.: Наука, 1988. 232 с.
- [11] Yang K. N., Ferreira J. M., Lee B. W., Maple M. B., Li W. H., Lynn J. W., Erwin R. W. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N 16. P. 10963—10972.
- [12] Дьяконов В. П., Фита И. М. // ПТГЭ. 1984. N 6. С. 238.
- [13] Shapira Y., Foner S., Oliveira N. F., Reed T. B. // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. N 11. P. 4765—4780.
- [14] Ovchinnikov S. G., Sandalov I. S. // Physica C. 1990. V. 166. P. 197—199.