

СПИНОВЫЙ КРОССОВЕР ПРИ МАГНИТНОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В СВЕРХПРОВОДНИКАХ $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7\pm\delta}$

*И. С. Любутин**, *К. В. Фролов*

*Институт кристаллографии Российской академии наук
117333, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 16 февраля 2001 г.

Обнаружено, что в сверхпроводящем соединении $YBa_2(Cu_{0.9}^{57}Fe_{0.1})_3O_{7.01}$ с $T_c = 31$ К при температурах ниже $T_m = 22$ К все ионы железа в локальных узлах Cu1 и Cu2 становятся магнитно-упорядоченными. Таким образом, при $T < T_m$ магнитный порядок сосуществует со сверхпроводимостью. Методом мессбауэровской спектроскопии установлено, что ионы железа в узлах Cu2 (Fe2) при $T < T_m$ находятся в низкоспиновом состоянии ($S = 3/2$ или $1/2$), в то время как такое же количество ионов железа в узлах Cu1 (Fe1) находится в высокоспиновом состоянии Fe^{3+} ($S = 5/2$). При магнитном переходе вблизи T_m эти ионы меняют значения спинов и переходят из низкоспинового в высокоспиновое состояние и наоборот. Таким образом, сохраняется спиновый баланс между ионами железа в слоях Cu1 и Cu2. Контрольные измерения на других образцах серии $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7\pm\delta}$ подтверждают эти выводы.

PACS: 61.12.Ld, 74.25.Na, 74.72.Bk, 76.80.+y

1. ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальное исследование корреляций и конкуренции между магнетизмом и сверхпроводимостью и теоретический анализ магнитных механизмов спаривания — одно из основных направлений в исследовании природы высокотемпературной сверхпроводимости [1, 2]. Обнаружение магнитного упорядочения ионов Fe в сверхпроводящем соединении $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_7$ вызвало большой интерес [3–10]. Этот эффект наблюдался методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe , в то время как нейтронная дифракция не обнаружила дальнего магнитного порядка в сверхпроводящем состоянии [11–13]. В качестве возможных причин магнитных сверхтонких взаимодействий в этих соединениях обсуждалась медленная спиновая релаксация ионов Fe и упорядочение типа спинового стекла [7, 8, 10, 12, 14]. Кроме того, анализировалась возможность образования кластеров ионов железа в узлах Cu1 [15–17]. Однако недавно было показано [13], что магнитно упорядочиваются также ионы Fe в регулярных узлах меди Cu1 с кислородной координацией плоского квадрата, хотя эти узлы обычно не

принадлежат кластерам. Таким образом, проблема сосуществования, корреляции и конкуренции между магнетизмом и сверхпроводимостью остается еще неясной и интригующей.

Из значения мессбауэровских параметров сверхтонкого взаимодействия точно установлено (см. [18] и приведенные там ссылки), что при комнатной температуре ионы Fe в узлах Cu2 сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_7$ (Y-1-2-3), допированного железом, находятся в высокоспиновом состоянии Fe^{3+} ($S = 5/2$), в то время как ионы Fe^{3+} в узлах Cu1 находятся в состоянии с пониженным спином $S = 3/2$ и/или $1/2$. Не исключено также присутствие в узлах Cu1 ионов Fe^{4+} [19, 20]. При низких температурах (в сверхпроводящем состоянии) ионы железа магнитно упорядочены во всех локальных узлах Cu1 и Cu2. При этом в зеемановском спектре мессбауэровские линии от ионов Fe в узлах Cu1 четко идентифицированы, тогда как линии от ионов Fe в узлах Cu2 трудно выделить из-за сложного наложения нескольких субспектров (см. обсуждение в [21]).

В настоящей работе детально исследовано преобразование магнитных компонент мессбауэровского спектра в парамагнитные дублеты в сверхпроводниках $YBa_2(Cu_{1-x}^{57}Fe_x)_3O_{7\pm\delta}$ при низкотемпературном магнитном переходе вблизи точки T_m . Обнару-

*E-mail: lyubutin@ns.crys.ras.ru

жено, что при $T < T_m$ ионы Fe в узлах Cu2 находятся в состоянии с пониженным спином, в то время как такое же количество ионов Fe в узлах Cu1 имеет высокий спин. При $T > T_m$ наблюдается спиновый кроссовер: оба типа этих ионов Fe меняют свое значение спина на противоположное и переходят из высокоспинового состояния в низкоспиновое и наоборот.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Образец $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_3\text{O}_{7.01}$, содержащий железо, обогащенное изотопом ^{57}Fe до 96%, был приготовлен по стандартной керамической технологии [22, 23] с конечным отжигом в атмосфере кислорода при 450°C в течение 24 ч и последующим охлаждением до комнатной температуры в кислороде со скоростью 1 град/мин. Содержание кислорода определялось методом йодометрии и уточнялось обработкой данных нейтронной дифракции по методу Ритвельда [11, 18]. Образец был сверхпроводящим с температурой сверхпроводящего перехода $T_c = 31$ К, найденной по измерению электросопротивления индуктивным методом [23]. Мессбауэровские спектры поглощения ^{57}Fe были получены на стандартном спектрометре с постоянным ускорением в геометрии пропускания. Источник $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ гамма-квантов находился при комнатной температуре. Для измерений в области температур 4.2–295 К использовался проточный гелиевый криостат. Мессбауэровские спектры обрабатывались теоретическими моделями с помощью метода наименьших квадратов с использованием компьютерных программ, описанных в [18, 21, 22–26].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичный мессбауэровский спектр при комнатной температуре состоит из трех квадрупольных дублетов, $D1$, $D2$ и $D3$, и значения их изомерных сдвигов (IS) и квадрупольных расщеплений (QS) даны в табл. 1. К настоящему времени надежно установлено [18, 27], что дублет $D3$ принадлежит ионам Fe^{3+} в узлах Cu2 и его параметры сверхтонкого взаимодействия указывают на высокоспиновое состояние $S = 5/2$. Дублеты $D1$ и $D2$ принадлежат локальным узлам Cu1 и соответствуют ионам Fe^{3+} в промежуточном ($S = 3/2$) или/и низкоспиновом ($S = 1/2$) состоянии [19, 23, 27]. Дублет $D2$ имеет уширенные линии и в действительности может состоять из нескольких дополнительных компонент

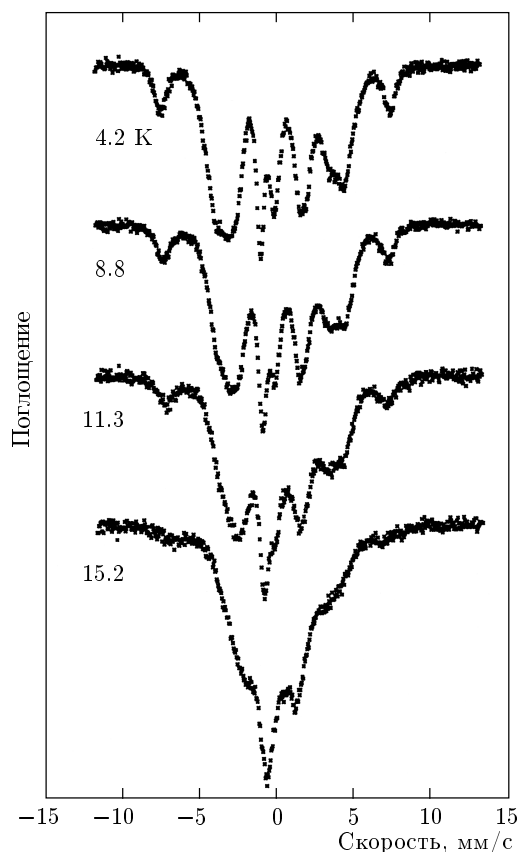


Рис. 1. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в сверхпроводнике $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_3\text{O}_{7.01}$ при некоторых температурах ниже точки магнитного перехода T_m

(см. [18]). Присутствие ионов Fe^{4+} здесь также не исключается [19, 20].

При низких температурах в мессбауэровских спектрах наблюдается сверхтонкое магнитное расщепление (рис. 1). Это означает, что ионы Fe магнитно упорядочены во всех локальных узлах, которые они занимают в структуре 1-2-3, и этот магнитный порядок сосуществует со сверхпроводимостью. Спектры могут быть описаны тремя зеемановскими субспектрами, $M1$, $M2$ и $M4$ (мы придерживаемся обозначений, введенных ранее в [25, 26, 28]) со средними значениями сверхтонких магнитных полей насыщения соответственно $H_{hf}(4.2 \text{ К}) = 211$, 265 и 464 кЭ. Эти субспектры принадлежат ионам Fe в различных локальных узлах подрешеток Cu1 и Cu2, и их параметры сверхтонкого взаимодействия даны в табл. 1. Значения найденных параметров находятся в хорошем согласии с данными других авторов [19, 29–31]. Резонансные линии магнитных компонент $M1$ и $M2$ (с низким значением

Таблица 1. Параметры сверхтонкого взаимодействия для магнитных компонент M_i при $T = 4.2$ К и для парамагнитных дублетов D_i при комнатной температуре, полученные из мессбауэровских спектров сверхпроводника $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.9}^{57}\text{Fe}_{0.1})_3\text{O}_{7.01}$

T , К	D_i, M_i	IS, мм/с	ε , мм/с	QS, мм/с	Γ , мм/с	A_{rel} , %	H_{hf} , кЭ
4.2	$M1$	+0.10(4)	+0.59(5)	—	0.64(5)	29.5	211
	$M2$	+0.16(4)	+0.53(5)	—	1.22(5)	56.2	265
	$M4$	+0.56(3)	-0.54(5)	—	0.74(5)	14.3	464
298	$D1$	+0.057	—	1.993	0.354	33.5	—
	$D2$	-0.022	—	0.981	0.530	54.8	—
	$D3$	+0.369	—	0.651	0.337	11.7	—

Примечание. IS — изомерный сдвиг относительно металлического железа, QS — квадрупольное расщепление парамагнитных спектров, ε — квадрупольный сдвиг в магнитных спектрах ($\varepsilon = (QS/4)(3 \cos^2 \theta - 1)$), где θ — угол между H_{hf} и главной осью градиента электрического поля V_{zz}), Γ — полуширина линии, A_{rel} — относительная площадь субспектра, H_{hf} — среднее значение магнитного поля на ядре железа. В скобках приведены ошибки измерений в последнем знаке, если они не указаны, то типичные значения составляют ± 0.005 для IS, QS и Γ , $\pm 1.5\%$ для A_{rel} и ± 2 кЭ для H_{hf} .

поля H_{hf}) уширены и перекрываются, поэтому были оценены только средние значения их параметров сверхтонкого взаимодействия с использованием специальных моделей (см. [21, 24, 30, 32, 33]). Механизмы уширения линий, такие как распределение магнитных полей из-за химического разупорядочения, спиновая релаксация и поведение типа спинового стекла, а также нулевые спиновые флуктуации в низкоммерных магнитных системах обсуждались в работах [7, 9, 26, 29, 32, 34].

Чтобы связать величину поля H_{hf} со спиновым квантовым числом железа S , обычно используется соотношение $H_{hf} \approx 220 \langle S_z \rangle$ кЭ [13, 19, 26, 29, 32, 34], которое выполняется в магнитных окислах, для описания вклада в поле от спиновой поляризации ионного остова [35]. С учетом возможного уменьшения поля H_{hf} из-за эффектов ковалентности или спиновой флуктуации [35] оба значения поля H_{hf} в компонентах $M1$ и $M2$ (211 и 265 кЭ) могут соответствовать состоянию Fe^{3+} ($S = 3/2$). Значение $H_{hf}(M1)$ также согласуется с промежуточным состоянием спина иона Fe^{4+} . Низкие значения полей для компонент $M1$ и $M2$ объяснялись в предположении низкоспинового состояния иона железа [8, 19, 21, 29, 31]). В настоящей работе мы обнаружили, что наряду с низкими значениями полей H_{hf} изомерные сдвиги компонент $M1$ и $M2$ также малы (см. табл. 1 с учетом температурного сдвига, оцененного ниже). Такой же эффект недавно наблюдал Прасанна с сотр. [31]. Это является дополнительным указанием на то, что ио-

ны Fe в локальных узлах $M1$ и $M2$ находятся в состоянии с пониженным спином (наиболее вероятно промежуточное состояние $S = 3/2$ [19]).

Обратим внимание на поведение менее интенсивной зеэмановской компоненты $M4$ с наибольшим значением локального магнитного поля (крайние левая и правая линии спектра на рис. 1). В сверхпроводящем состоянии компонента $M4$ имеет большой положительный изомерный сдвиг IS (4.2 К) $\approx +0.56$ мм/с (относительно металлического железа при комнатной температуре). Такие же сверхтонкие параметры для этой компоненты были получены в ряде работ [13, 19, 21, 24, 25, 29, 31, 34]). Для дальнейшего анализа удобнее привести сдвиг IS (4.2 К) к его значению при комнатной температуре. В работах [19, 25] было показано, что в соединениях типа 1-2-3 температурная зависимость сдвига «центра тяжести» мессбауэровского спектра возникает в основном за счет доплеровского сдвига второго порядка, δ_R , и $\partial \delta_R / \partial T \approx -7 \cdot 10^{-4}$ мм/с·град. Таким образом, сдвиг IS($M4$), приведенный к комнатной температуре, должен быть равен примерно +0.35 мм/с. Эта величина типична для высокоспинового состояния Fe^{3+} ($S = 5/2$). Значение сверхтонкого поля для этой компоненты, $H_{hf} = 464$ кЭ, также типично для высокоспинового состояния Fe^{3+} и согласуется с величиной IS. Это доказывает, что при низких температурах в мессбауэровском спектре существует компонента от ионов Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии, но, как будет показано ниже, она не

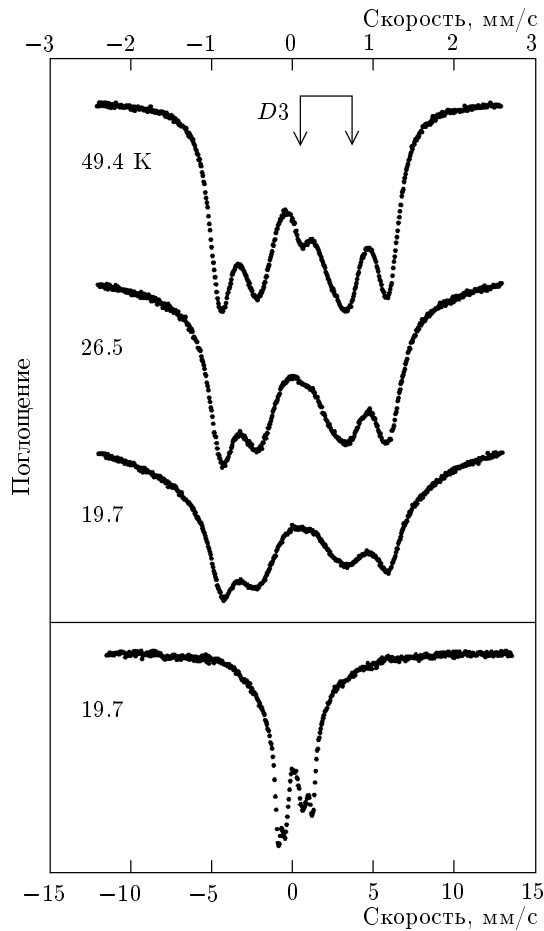


Рис. 2. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в сверхпроводнике $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_3\text{O}_{7.01}$ при некоторых температурах в области точки магнитного перехода T_m . Положение линий дублета $D3$ указано стрелками. Шкала скоростей различна в верхней и нижней частях рисунка

принадлежит узлам $\text{Cu}2$.

С повышением температуры интенсивность компоненты $M4$ постепенно уменьшается, в то время как величина поля $H_{hf}(M4)$ меняется мало. Температурная зависимость $H_{hf}(M4)$ анализировалась с помощью теоретических моделей в работах [13, 21, 28, 29, 31, 34] и объяснялась в предположении низкомерного магнитного порядка в этих локальных узлах. В некоторых работах [19, 21, 29] предполагалось, что $M4$ относится к узлам $\text{Cu}1$, по всей вероятности, с шестикратной кислородной координацией [19, 21]. Однако недавно было сделано предположение о том, что $M4$ может принадлежать узлам $\text{Cu}2$ [31]. В окрестности $T_m \approx 20$ К (рис. 1 и 2) мессбауэровские спектры резко меняются, указывая

на переход в парамагнитное состояние. Этот переход растянут в некотором температурном интервале, при этом в спектре появляются парамагнитные дублеты за счет уменьшения интенсивности магнитных компонент. Из рис. 2 ясно видно, что магнитная компонента $M4$ полностью исчезает при 19.7 К, тогда как парамагнитный дублет $D3$ (показан стрелками на рис. 2) еще не появляется при этой температуре. Это означает, что $M4$ не преобразуется в $D3$ при магнитном переходе и, следовательно, компоненты $M4$ и $D3$ принадлежат ионам Fe в различных локальных узлах. Дублет $D3$ появляется при более высокой температуре (рис. 2) из магнитной компоненты с низким полем $H_{hf} < 265$ кЭ, т. е. от ионов железа, которые находятся в состоянии с более низким спином при $T < T_m$. Появление $D3$ из магнитных компонент с малым полем H_{hf} наблюдалось также в образцах с другой концентрацией железа [13, 21].

Детальный анализ спектров в области T_m показывает, что $M4$ преобразуется в компоненту типа $D2$, принадлежащую узлам $\text{Cu}1$, и ее изомерный сдвиг при комнатной температуре примерно равен -0.02 мм/с (см. табл. 1). Это означает, что при магнитном переходе в точке T_m величина IS для ионов Fe в локальных узлах $(M4/D2) \cdot \text{Cu}1$, уменьшается примерно на 0.37 мм/с. Парамагнитный дублет $D3$ от узлов $\text{Cu}2$ появляется из магнитных компонент с низкими значениями H_{hf} и IS . Оценки с учетом температурного сдвига (см. табл. 1) показывают, что величина IS для ионов Fe в узлах $D3\text{-Cu}2$ возрастает при магнитном переходе на ту же величину, на которую он уменьшается для узлов $M4\text{-Cu}1$. Из этого результата следует несколько очень важных выводов.

1) При $T < T_m$ магнитные моменты ионов железа в узлах $\text{Cu}2$ «заморожены» даже в сверхпроводящей области, но эти ионы находятся в состоянии с пониженным спином, наиболее вероятно, с промежуточным значением спина Fe^{3+} ($S = 3/2$). Предположение о пониженном спиновом состоянии ионов Fe^{3+} в узлах $\text{Cu}2$ в сверхпроводящей области было сделано также в [20].

2) Магнитная компонента $M4$ с наибольшим полем H_{hf} и большим положительным изомерным сдвигом принадлежит ионам железа в узлах $\text{Cu}1$. Ниже T_m этот тип ионов железа находится в высокоспиновом состоянии Fe^{3+} ($S = 5/2$).

3) С повышением температуры при магнитном фазовом переходе в точке T_m ионы Fe^{3+} в узлах $\text{Cu}2$ переходят из магнитно-упорядоченного состояния с пониженным (промежуточным) спином в парамагнитное высокоспиновое состояние $D3$. В то же вре-

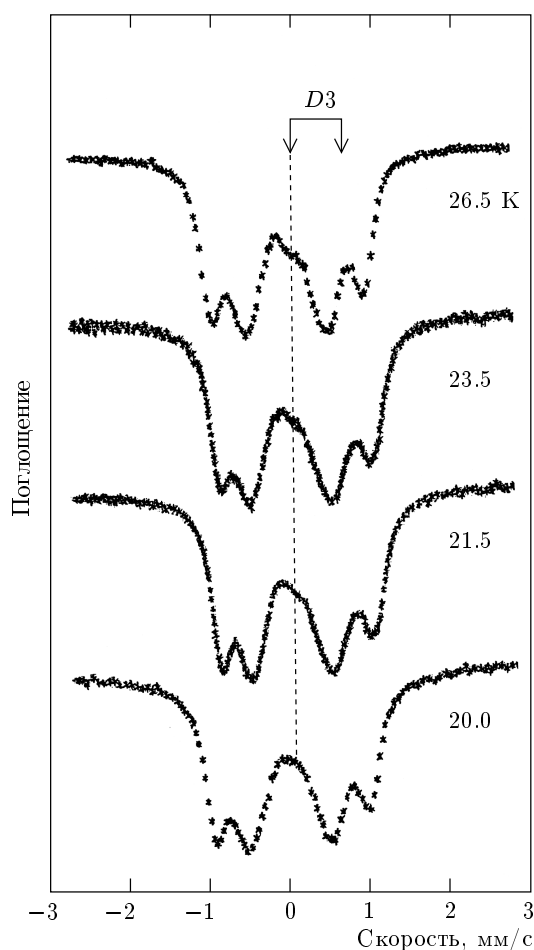


Рис. 3. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в сверхпроводнике $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.9}^{57}\text{Fe}_{0.1})_3\text{O}_{7.07}$ при некоторых температурах в области точки магнитного перехода T_m . Положение линий дублета $D3$ указано стрелками

ма магнитная компонента $M4$ от высокоспиновых ионов Fe^{3+} в узлах $\text{Cu}1$ трансформируется в парамагнитное состояние с низким спином.

Тщательный анализ корреляций между величинами изомерных сдвигов и спиновыми состояниями ионов железа в различных кислородных координациях фазы 1-2-3 был выполнен Лайнсом и Эйбшютцем [19] на основе данных Мениля [36]. Согласно диаграммам, представленным в [19], изменение спина иона Fe^{3+} от $S = 5/2$ к $S = 3/2$ без изменения координационного числа ведет к увеличению IS примерно на 0.3 мм/с. Эта величина хорошо согласуется с нашими экспериментальными данными и, таким образом, подтверждает обнаруженный выше спиновый кроссовер.

По-видимому, при магнитном переходе некото-

рое количество ионов Fe в узлах $\text{Cu}1$ и $\text{Cu}2$ меняет значения своих спинов на противоположные, в результате чего сохраняется спиновый баланс между локальными узлами $M4$ и $D3$. Мы нашли, что площади под линиями мессбауэровских компонент $M4$ и $D3$ близки, т. е. число ионов железа в этих узлах примерно одинаково (из-за этого в некоторых работах компоненту $M4$ ошибочно приписывают узлам $\text{Cu}2$). На основании этого можно сделать предположение, что каждый ион Fe в слое $\text{Cu}2$ (обозначим его $\text{Fe}2$) имеет парный ион Fe в слое $\text{Cu}1$ ($\text{Fe}1$), образуя, таким образом, пару ионов железа $\text{Fe}2\text{--Fe}1$. Полный спин пары постоянен, но значения спина каждого члена пары различны при температурах выше и ниже T_m . Спиновое состояние пары $\text{Fe}1(S = 5/2) + \text{Fe}2(S = 3/2)$, существующее при $T < T_m$, преобразуется в состояние $\text{Fe}1(S = 3/2) + \text{Fe}2(S = 5/2)$ при $T > T_m$. Любопытно, что каждый член пары принадлежит разным слоям меди $\text{Cu}1$ и $\text{Cu}2$. Поэтому интересно знать, не существует ли аналогичного спаривания ионов меди и не имеет ли отношение обнаруженный эффект к спариванию сверхпроводящих электронов. В любом случае в сверхпроводящем состоянии ионы железа в слоях $\text{Cu}2$ имеют более низкое значение спина, чем в нормальном (несверхпроводящем) состоянии.

Мы обратили внимание, что в исследованном образце $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.9}^{57}\text{Fe}_{0.1})_3\text{O}_{7.01}$ точка $T_c = 31$ К довольно близка к значению $T_m \approx 22$ К, поэтому не совсем ясно, сверхпроводящий или магнитный переход имеет отношение к наблюдаемому спиновому кроссоверу. Чтобы прояснить это, мы приготовили другой образец $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.9}^{57}\text{Fe}_{0.1})_3\text{O}_{7.07}$, который был получен тем же способом, что и первый, но отожжен в атмосфере кислорода в течение более длительного времени. В результате более высокого содержания кислорода величина T_c этого образца повысилась до 43 К, а значение T_m понизилось примерно до ≈ 16 К (некоторые свойства первого и второго образцов описаны соответственно в [13] и [28]). Мессбауэровские спектры в области низкотемпературного магнитного перехода для второго образца показаны на рис. 3. Из этих исследований можно сделать два вывода.

1) Как и в первом образце, дублет $D3$ у второго образца появляется при более высокой температуре по сравнению с точкой исчезновения магнитной компоненты $M4$. Дублет $D3$ появляется из магнитно расщепленного фона, оставшегося после того как основная часть ионов железа уже перешла в парамагнитное состояние. Это подтверждает вывод о том, что компоненты $D3$ и $M4$ принадлежат разным

Таблица 2. Параметры сверхтонкого взаимодействия для магнитной компоненты $M4$ при 4.2 К и для парамагнитной компоненты $D3$ при комнатной температуре для насыщенных кислородом сверхпроводящих соединений $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$

x	y	T_c	D_i, M_i	IS, мм/с	ε , мм/с	QS, мм/с	Γ , мм/с	A_{rel} , %	H_{hf} , кЭ
0.07	6.93	44	$M4$	+0.59(5)	-0.48(5)	—	0.88(5)	10.9(1.5)	452(3)
			$D3$	+0.355(5)	—	0.638	0.305(5)	10.7(1.5)	—
0.10	7.07	43	$M4$	+0.58(5)	-0.45(5)	—	0.71(5)	16.8(1.5)	457(1)
			$D3$	+0.300(5)	—	0.592	0.341(5)	15.5(1.5)	—
0.15	7.15	9	$M4$	+0.53(5)	-0.48(5)	—	0.82(3)	20.8(1.5)	483(1)
			$D3$	+0.360(5)	—	0.632	0.355(5)	20.3(1.5)	—

Примечание. Обозначения те же, что в табл. 1.

локальным узлам.

2) Описанный выше спиновый кроссовер происходит при магнитном, а не при сверхпроводящем переходе.

В табл. 2 представлены параметры сверхтонкого взаимодействия для компоненты $M4$ в образцах $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7\pm\delta}$ для значений $x = 0.07$ и 0.15 . Эти данные были получены в нашей предыдущей работе [13], но еще не были опубликованы. Данные, приведенные в табл. 2 подтверждают высокое значение IS для компоненты $M4$ и близость площадей компонент $M4$ и $D3$. Это указывает, что приведенные выше выводы справедливы для широкой области концентраций железа в фазе 1-2-3.

Идея о спаривании ионов Fe1 и Fe2 в локальных узлах $M4$ -Cu1 и $D3$ -Cu2 получила дальнейшее подтверждение в магнитном поведении образцов 1-2-3, обедненных кислородом. Было обнаружено [13, 21, 37], что с изменением температуры магнитное поведение компоненты $M4$ следует закону, характерному для трехмерного магнитного порядка, что типично для магнитной подрешетки Cu2. В то же время ионы железа в других локальных узлах Cu1 не подчиняются этому закону, и их магнитное поведение, включая кроссовер параметра порядка [13, 21], становится более сложным.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В сверхпроводниках $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7\pm\delta}$ магнитная компонента $M4$ с наибольшим значением поля $H_{hf} \approx 470$ кЭ и большим положительным изомерным сдвигом IS принадлежит высокоспиновым ионам Fe^{3+} , находящимся в узлах Cu1. Ионы железа в узлах Cu2 имеют меньшие значения H_{hf} и

IS, что свидетельствует о низкоспиновом состоянии этих ионов при $T < T_m$. При магнитном фазовом переходе в точке T_m все ионы железа в узлах Cu2 меняют значения спинов с пониженного ($S = 3/2$) на высокое ($S = 5/2$). При этом такое же количество ионов железа в узлах Cu1 меняют значение спина с высокого ($S = 5/2$) на низкое ($S = 3/2$). Можно предположить, что в сверхпроводящих соединениях ионы Fe^{3+} из слоев Cu2 и Cu1 образуют пары. Каждый член пары имеет разные значения спина при температурах выше и ниже T_m , но полный спин пары сохраняется при изменении температуры.

Мы глубоко благодарны А. Я. Шапиро за приготовление образцов и В. Г. Терзиеву за помощь в проведении эксперимента. Работа поддерживается грантом Минпромнауки РФ по проекту «Спин» (грант 99031), а также Российским фондом фундаментальных исследований (проект 01-02-16769а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Изюмов, Н. М. Плакида, Ю. Н. Скрыбин, УФН **159**, 621 (1989).
2. V. J. Emery, J. Appl. Phys. **67**, 4660 (1990).
3. Z. Q. Qiu, Y. M. Du, H. Tang, J. C. Walker, W. A. Bryden, and K. Moorjani, J. Magn. Magn. Mat. **69**, L221 (1987).
4. X. Z. Zhou, M. Raudsepp, P. Pankhurst, A. H. Morrish, Y. Luo, and I. Maartense, Phys. Rev. B **36**, 7230 (1987).
5. И. С. Любутин, Е. М. Смирновская, В. Г. Терзиев, А. Я. Шапиро, Письма в ЖЭТФ **47**, 196 (1988).

6. T. Tamaki, T. Komai, A. Ito, Y. Maeno, and T. Fujita, *Sol. St. Comm.* **65**, 43 (1988).
7. I. Nowik, M. Kowitz, I. Felner, and E. R. Bauminger, *Phys. Rev. B* **38**, 6677 (1988).
8. I. S. Lyubutin and V. G. Terziev, in *Progress in High Temperature Superconductivity*, ed. by V. L. Aksenov, N. M. Plakida, and N. N. Bogolyubov, World Sci. Publ., Singapore (1989), Vol. 21, p. 281.
9. S. Nasu, Y. Oda, T. Kohara, K. Ueda, T. Shinjo, and K. Fujita, in *Progress in High Temperature Superconductivity*, ed. by Y. Murakami, World Sci. Publ., Singapore (1989), Vol. 15, p. 214.
10. Z. Q. Qiu, Y. W. Du, H. Tang, and J. C. Walker, *J. Magn. Magn. Mat.* **78**, 359 (1989).
11. A. M. Balagurov, F. Bouree, I. S. Lyubutin, and I. Mirebeau, *Physica C* **228**, 299 (1994).
12. S. Katano, T. Matsumoto, A. Matsushita, T. Hatano, and S. Funahashi, *Phys. Rev. B* **41**, 2009 (1990).
13. I. S. Lyubutin, S. T. Lin, C. M. Lin, T. V. Dmitrieva, K. V. Frolov, A. M. Balagurov, F. Bouree, and I. Mirebeau, *Physica C* **248**, 235 (1995).
14. S. Suharan, J. Chadwick, D. B. Hannon, D. H. Jones, and M. F. Thomas, *Sol. St. Comm.* **70**, 817 (1989).
15. M. G. Smith, R. D. Taylor, and H. Oesterreicher, *Phys. Rev. B* **42**, 4202 (1990).
16. M. G. Smith, H. Oesterreicher, M. P. Maley, and R. D. Taylor, *Physica C* **204**, 130 (1992).
17. H. Oesterreicher, M. G. Smith, and R. D. Taylor, *J. Magn. Magn. Mat.* **104–107**, 497 (1992).
18. I. S. Lyubutin, S. T. Lin, C. M. Lin, K. V. Frolov, T. V. Dmitrieva, A. M. Balagurov, F. Bouree, and I. Mirebeau, *Physica C* **248**, 222 (1995).
19. M. E. Lines and M. Eibschutz, *Physica C* **166**, 235 (1990).
20. F. Hartmann-Boutron, C. Meyer, Y. Gros, P. Strobel, and J. L. Tholence, *Hyperfine Interact.* **55**, 1293 (1990).
21. И. С. Любу́тин, Т. В. Дми́триева, *ЖЭТФ* **105**, 954 (1994).
22. А. М. Балагуров, Г. М. Миронова, И. С. Любу́тин, В. Г. Терзиев, А. Я. Шапи́ро, *СФХТ* **3**, 615 (1990).
23. I. S. Lyubutin, V. G. Terziev, E. M. Smirnovskaya, and A. Ya. Shapiro, *Physica C* **169**, 361 (1990).
24. И. С. Любу́тин, В. Г. Терзиев, Т. В. Дми́триева, С. В. Лучко, А. Я. Шапи́ро, *СФХТ* **5**, 1423 (1992).
25. I. S. Lyubutin, V. G. Terziev, S. V. Luchko, A. Ya. Shapiro, A. M. Balagurov, and G. A. Bonch-Osmolovsky, *Physica C* **199**, 296 (1992).
26. I. S. Lyubutin, V. G. Terziev, T. V. Dmitrieva, S. V. Luchko, and A. Ya. Shapiro, *Sol. St. Comm.* **86**, 651 (1993).
27. P. Boolchand and D. McDaniel, *Hyperfine Interact.* **72**, 125 (1992).
28. I. S. Lyubutin, V. G. Terziev, T. V. Dmitrieva, A. M. Balagurov, and S. Nasu, *Physica C* **195**, 383 (1992).
29. M. Peng, C. W. Kimball, and B. D. Dunlap, *Physica C* **169**, 23 (1990).
30. J. Dengler and G. Ritter, *Hyperfine Interact.* **93**, 1653 (1994).
31. T. R. S. Prasanna, R. C. O'Handley, G. Kalongji, and G. C. Papaefthymiou, *Phys. Rev. B* **47**, 3374 (1993).
32. Q. A. Pankhurst, S. Suharan, and M. F. Thomas, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 3551 (1992).
33. И. С. Любу́тин, В. Г. Терзиев, С. В. Лучко, А. Я. Шапи́ро, А. М. Балагуров, Г. А. Бонч-Осмоловский, *СФХТ* **5**, 1842 (1992).
34. C. W. Kimball, B. Dabrowski, Y. Liang, W. Peng, and B. D. Dunlap, *Hyperfine Interact.* **72**, 153 (1992).
35. A. J. Freeman and R. E. Watson, in *Magnetism*, ed. by G. T. Rado and H. Suhl, Academic Press, New York (1965), Vol. 2B, p. 167.
36. F. Menil, *J. Phys. Chem. Sol.* **46**, 763 (1985).
37. I. S. Lyubutin, *Nucl. Instr. & Methods in Phys. Res. B* **76**, 276 (1993).