

ДВУХМАГНОННОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И СВЕРХПРОВОДЯЩИХ КРИСТАЛЛАХ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

С. В. Зайцев, А. А. Максимов, И. И. Тартаковский*

*Институт физики твердого тела Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 19 февраля 2010 г.

Проведено детальное исследование двухмагنونного комбинационного рассеяния света как в диэлектрических, так и в сверхпроводящих монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с содержанием подвижного кислорода $x = 0.2-0.7$ и значениями температуры сверхпроводящего перехода $T_c = 0-74$ К. Допирование кислородом от $x = 0.2$ до $x = 0.5$ приводит к уширению пика двухмагنونного рассеяния света и сдвигу спектральной позиции его максимума в сторону меньших энергий. В узком диапазоне концентраций кислорода вблизи $x = 0.7$ в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ обнаружены наиболее существенные качественные изменения двухмагنونного рассеяния. Наблюдаемые особенности объясняются существенным уменьшением корреляционной длины ξ_{AF} антиферромагнитных (АФ) корреляций с ростом концентрации свободных носителей. Так, допирование сопровождается сокращением ξ_{AF} до значений в несколько постоянных решетки a при $x \approx 0.7$. При этом происходит переход в режим ближнего АФ-порядка и локального рассеяния света на малом АФ-кластере размером 3×4 постоянных решетки. Увеличение концентрации свободных носителей приводит к разрушению ближнего АФ-порядка в узком диапазоне индекса стехиометрии вблизи $x = 0.7$. Экспериментальные данные также свидетельствуют о неоднородности купратных плоскостей на микроскопическом уровне, приводящей к сосуществованию сверхпроводящих и АФ-областей в сверхпроводящих кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$.

1. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на беспрецедентные усилия исследователей в течение последних 20 лет, одной из фундаментальных проблем физики конденсированного состояния по-прежнему остается установление природы явления высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП). Хорошо известно, что кристаллы слоистых купратов, в которых была обнаружена высокотемпературная сверхпроводимость, обладают целым рядом необычных физических свойств. С одной стороны, сильная анизотропия сверхпроводящей щели [1, 2], наблюдаемая в этих соединениях также и методом комбинационного рассеяния (КР) света [3–5], указывает на возможность реализации в них необычных механизмов спаривания, имеющих симметрию d -типа [1, 6]. С другой стороны, согласно данным по рассеянию нейтронов [7], в диэлектрической фазе ВТСП-соединений возникает антиферромагнитное (АФ) упорядочение в купратных плос-

костях, особенностью которого являются сильные квантовые флуктуации, связанные с малостью спина $S = 1/2$. Квантовые флуктуации в ВТСП-соединениях существуют при температурах, существенно превышающих температуру Нееля трехмерного АФ-упорядочения [8].

Наличие антиферромагнетизма проявляется и в исследованиях ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Результаты анализа спектров ЯМР также указывают, что магнитные моменты локализованы на атомах меди в плоскостях CuO_2 [9]. Более того, исследования ЯМР [10] и рассеяния нейтронов [11] указывают на тот факт, что спиновые АФ-корреляции могут существовать и в сверхпроводящих образцах при температурах как выше, так и ниже температуры сверхпроводящего перехода T_c . В связи с вышеизложенным исследование проблемы сосуществования спиновых и сверхпроводящих корреляций в сильнокоррелированной электронной ВТСП-подсистеме представляет несомненный интерес [12].

*E-mail: szaitsev@issp.ac.ru

Последовательного теоретического описания поведения допированного антиферромагнетика в настоящее время еще нет. Так, например, в теоретической работе [13] в рамках t - J -модели исследовалось влияние допирования на антиферромагнетизм в приближении среднего поля. В этой работе было получено, что дальний порядок в АФ-системе исчезает при некотором критическом уровне допирования. В то же время, как следует из работы, сам спектр спиновых возбуждений остается неизменным. В той же t - J -модели в работе [14] проведен точный количественный расчет двухмагнного комбинационного рассеяния света на кластере 4×4 при наличии одной дырки. Этот модельный расчет дает уменьшение первого момента спектра рассеяния, т. е. «смягчение» центра тяжести линии КР. Подобные расхождения в результатах отражают имеющиеся сложности при теоретическом описании антиферромагнетизма в допированной системе [12].

Спектроскопия КР зарекомендовала себя как очень плодотворный метод получения информации о физических свойствах ВТСП-кристаллов, в том числе и магнитных [15–18]. Исследования КР света в ВТСП-соединениях также дали экспериментальное доказательство магнитного упорядочения [19]. В ($x'y'$)-поляризации, соответствующей B_{1g} -симметрии тетрагональных ВТСП-соединений, спектры характеризуются широкой линией двухмагнного рассеяния с максимумом при 2000 – 3000 см^{-1} . Отнесение линии к рассеянию на магнитных возбуждениях сделано на основании ее симметрии. Подобное рассеяние света наблюдается только в ВТСП-соединениях, имеющих АФ-фазу.

Основной вклад в интенсивность спектров двухмагнного КР, наблюдаемого в диэлектрических фазах ВТСП-соединений, дают магноны на краю зоны Бриллюэна [20]. Учет обменного взаимодействия J только ближайших спинов, что отвечает коротковолновым магномам, дает значение энергии, необходимой для переворота пары соседних спинов, равное $2JSz - J$, где $S = 1/2$ — спин атома меди, а $z = 4$ — число ближайших спинов в купратных плоскостях ВТСП. Таким образом, согласно этой простой оценке, получаем величину сдвига в спектрах КР, равную $3J$. Последовательное теоретическое рассмотрение, развитое в работах [20], учитывает взаимодействие света с магнонами во всей магнитной зоне Бриллюэна и дает более точное значение энергии пика двухмагнного рассеяния, равное $2.7J$. Физически этот результат соответствует бесконечной корреляционной длине АФ-упорядочения. Предсказываемая теорией форма линии прекрасно описыва-

ет экспериментальные кривые для АФ-соединений как со структурой перовскита (K_2NiF_4), так и рутила (CoF_2) [20].

По положению пика двухмагнного рассеяния было определено значение константы обменного взаимодействия $J \approx 1000$ см^{-1} [15–18], характерное для всех ВТСП-соединений. Величина J , определенная по положению пика в спектре КР, согласуется также с результатами по рассеянию нейтронов [8]. Таким образом, двухмагнное КР позволяет изучать коротковолновые АФ-корреляции и в ВТСП-образцах, где, естественно, не существует настоящего трехмерного АФ-упорядочения. Большие значения J , соответствующие температуре примерно 1600 К, значительно превышают температуру Нееля $T_N \approx 300$ К, характерную для купратных ВТСП-соединений [21]. Столь большая разница между J и T_N подтверждает представление об этих соединениях как о квазидвумерных магнетиках. С другой стороны, в строго двумерных системах невозможен дальний порядок. Только благодаря конечной обменной связи между плоскостями в купратных ВТСП устанавливается трехмерный магнитный порядок с температурой Нееля существенно меньшей, чем J , как и должно быть в случае квазидвумерных систем.

Как было отмечено выше, данные ЯМР и нейтронного рассеяния, а также КР [22, 23] указывают, что сильные АФ-корреляции сохраняются и в сверхпроводящей области фазовой диаграммы. Их наличие обнаружено также и в системах, которые в исходном (недопированном) состоянии являются металлами — $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$, $\text{Tl}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [24]. При увеличении содержания x нестехиометрического кислорода в $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ [25] и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ [26] АФ-корреляции ослабевают. Имеются экспериментальные свидетельства того, что допирование кислородом в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ сопровождается уменьшением корреляционной длины ξ_{AF} спиновых АФ-корреляций, которые начинают разрушаться при $x \approx 0.7$. Так, в исследованиях ЯМР [10] получена оценка для $\xi_{AF} \approx 3a$ при $x \approx 0.7$, где a — постоянная решетки.

Проблема ближнего АФ-порядка и существования АФ-корреляций неразрывно связана с интенсивно обсуждаемым явлением так называемого электронного разделения фаз [27]. Именно модели такого типа обсуждались для объяснения различных необычных свойств ВТСП [28–31]. Согласно этим моделям, электронное разделение фаз осуществляется путем разбиения CuO_2 -плоскости на «металлические» и «диэлектрические» микроскопические домены с характерным масштабом в несколько посто-

янных решетки. Такое разделение может происходить вследствие, например, эффектов сильных электронных корреляций, приводящих к локализации носителей на микроскопическом масштабе [28]. До настоящего времени эта проблема является актуальной в физике ВТСП [21].

Поскольку двухмагنونное КР чувствительно к ближнему порядку в спиновой системе, представляет несомненный интерес его детальное экспериментальное исследование как в диэлектрических, так и в сверхпроводящих монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с промежуточным содержанием подвижного кислорода $0 < x < 1$. В литературе имеются немногочисленные данные о необычном поведении двухмагنونного КР при допировании. Так, в работе [23] сообщалось о сдвиге максимума линии двухмагنونного рассеяния в сторону больших значений энергии в образце с $x \approx 0.7$.

Целью данной работы является исследование двухмагنونного КР как в диэлектрических, так и в сверхпроводящих монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ в широком диапазоне содержания кислорода x и значений $T_c = 0\text{--}74$ К. Особый интерес представляла область концентраций кислорода вблизи $x = 0.7$, в которой, согласно имеющимся экспериментальным данным, происходят наиболее существенные изменения АФ-порядка.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

2.1. Образцы

Исследованные монокристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ были приготовлены из расплава смеси оксидов [32, 33]. Технологический цикл предполагает медленное охлаждение расплава в атмосфере $\text{O}_2\text{--N}_2$ в течение нескольких дней с парциальным давлением кислорода, соответствующим данной стехиометрии. Этого времени достаточно для установления равновесной концентрации кислорода во всем объеме кристаллов [33]. Наличие узкого сверхпроводящего перехода, $\Delta T_c \lesssim 2$ К, а также исследование дифракции медленных нейтронов в кристаллах, полученных таким способом [34], позволили сделать вывод о высокой однородности содержания кислорода в образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с точностью $\delta x \sim 0.02$.

При таком способе приготовления получают двойникованные кристаллы с расстоянием между границами двойников 20–50 мкм. Для получения кристаллов с различными значениями температуры сверхпроводящего перехода устанавливалось со-

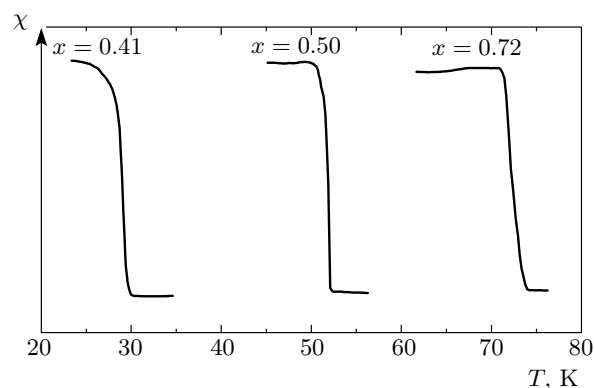


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с $T_c = 29, 52, 74$ К

ответствующее данному T_c парциальное давление кислорода при охлаждении расплава. Таким образом можно получать образцы с различными индексами стехиометрии $x = 0.1\text{--}0.9$ и, соответственно, с пониженными значениями температуры сверхпроводящего перехода, в том числе и диэлектрические.

Измерения были выполнены как на диэлектрических, так и на сверхпроводящих образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с $T_c = 0\text{--}74$ К в широком диапазоне содержания подвижного кислорода $x = 0.20\text{--}0.72$. Образцы имели зеркальную поверхность и характерные размеры $1 \times 1 \times 0.2$ мм.

2.2. Методика эксперимента

Измерения спектров электронного КР проводились в оптическом гелиевом термостате с регулируемой температурой $T = 1.5\text{--}300$ К в геометрии псевдообратного рассеяния света с фиксированного участка поверхности ab -плоскости кристаллов. Спектры КР в параллельных или скрещенных поляризациях (соответственно $(x'x')$ или $(x'y')$) регистрировались на тройном монохроматоре Dilor XY-500 с многоканальным оптическим детектором. Возбуждение КР осуществлялось с помощью линии $\lambda = 4880 \text{ \AA}$ Ar^+ -лазера. Плотность мощности в пятне возбуждения не превышала 20 Вт/см^2 , в результате чего перегрев решетки не превышал 30 К [35].

Для определения температуры перехода в сверхпроводящее состояние измерялась зависимость динамической магнитной экранировки кристаллов от температуры. На рис. 1 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости для образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с $T_c \approx 29, 52, 74$ К. Узкий

сверхпроводящий переход, $\Delta T_c \lesssim 2$ К, свидетельствует о высокой однородности содержания кислорода в исследованных образцах. Высокую степень однородности стехиометрии кислорода подтверждают также специально выполненные измерения в (zz)-поляризации спектров КР с высоким пространственным разрешением (менее 1.5 мкм) с различных участков поверхности. Позиция спектральной линии фона при 500 см^{-1} , точное положение которой существенно зависит от стехиометрии, оставалась неизменной при сканировании по всей поверхности образцов. В пользу высокого качества поверхностного слоя, тестируемого в оптическом эксперименте, является исследование как изученных, так и подобных образцов методикой кратковременного отжига, что подробно обсуждалось в работе [32]. Исследованные образцы неоднократно подвергались такому отжигу. Высокая воспроизводимость результатов измерений спектров КР и значений T_c после многократных кратковременных отжигов образцов при температурах менее 150°C подтверждает неизменность общего количества кислорода в образце, поскольку за время отжига поверхностный слой успевает выровняться по стехиометрии с объемом [32].

2.3. КР в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с различным уровнем допирования

Спектры КР, измеренные при низкой температуре в геометрии рассеяния ($x'y'$) до больших значений переданной частоты ($\Delta\nu \leq 5000 \text{ см}^{-1}$), приведены на рис. 2. Спектры характеризуются широкой линией двухмагнного рассеяния с максимумом E_{2M} в районе $2000\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$. Интенсивности нормированы к максимуму линии двухмагнного КР. Из рисунка видно, что допирование кислородом, отвечающее увеличению индекса стехиометрии x от 0.20 до 0.41, приводит к дополнительному уширению пика. Кроме того, спектральная позиция максимума также сдвигается в сторону меньших энергий с ростом содержания кислорода. Так, $E_{2M} \approx 2750 \text{ см}^{-1}$ при $x = 0.2$ уменьшается до $E_{2M} \approx 2450 \text{ см}^{-1}$ при $x = 0.4\text{--}0.5$ (рис. 2). Узкие линии при $\Delta\nu \leq 1000 \text{ см}^{-1}$ отвечают оптическим фонам. Кроме того, из рисунка видно, что спектры КР имеют значительную интенсивность при $E_{2M} \geq 4000 \text{ см}^{-1}$, что трактуется как протяженный бесструктурный электронный континуум, простирающийся вплоть до значений $\Delta\nu \geq 10000 \text{ см}^{-1}$ [37]. Отметим, что близкие результаты были получены в работе [22], в которой исследовалось двухмагнное КР в сверхпроводящем

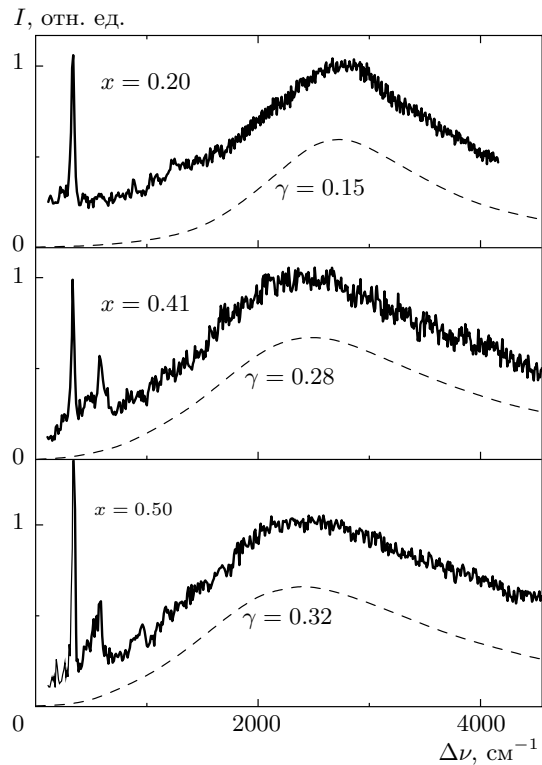


Рис. 2. Нормированные спектры КР в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с $T_c = 0, 29, 52$ К в поляризации рассеяния $z(x'y')z$. Также приведены расчетные кривые с различными параметрами затухания γ (указаны на рисунке), рассчитанные согласно модели работы [36]. В расчете использовано значение $J = 1035 \text{ см}^{-1}$

кристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.40}$ с $T_c = 25$ К. В цитируемой работе максимум линии двухмагнного рассеяния имеет значение $E_{2M} \approx 2500 \text{ см}^{-1}$, а сама линия КР также размыта значительно больше по сравнению с диэлектрическими кристаллами $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$.

Интересным фактом является проявление рассеяния в запрещенных геометриях рассеяния. Согласно правилам отбора, двухмагнное рассеяние должно наблюдаться только в скрещенных поляризациях ($x'y'$) [38]. Это B_{1g} -симметрия рассеяния для тетрагональной D_{4h} -группы, которой характеризуются ВТСП-системы, являющиеся перовскитоподобными соединениями. К B_{1g} -симметрии двухмагнного рассеяния приводит симметричный анализ гамильтониана взаимодействия света с магнитной системой, который используется при рассмотрении двухмагнного рассеяния в ВТСП [38]. При анализе такого гамильтониана учитывается обмен АФ-типа только между ближайшими соседями. Отметим, что в ($x'y'$)-поляризации (A_{1g} -симметрия

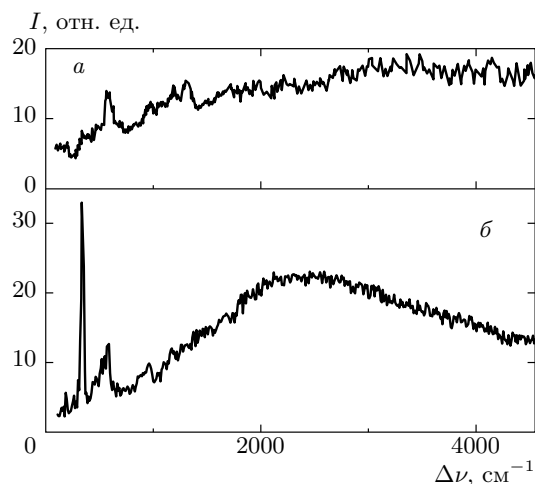


Рис. 3. Спектры КР в кристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ с $T_c = 52$ К в поляризациях рассеяния $z(x'x')z$ (а) и $z(x'y')z$ (б)

рассеяния) спектры КР в том же спектральном диапазоне $\Delta\nu \leq 5000 \text{ см}^{-1}$ также представляют собой широкую полосу без четко выраженного максимума (см. пример для $x = 0.5$ на рис. 3).

Рассеяние в A_{1g} -симметрии наблюдалась в недопированных соединениях M_2CuO_4 ($\text{M} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) и в диэлектрических кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, являющихся антиферромагнетиками [39, 40]. В работе [39] для объяснения происхождения этого рассеяния в нетипичных для классического двухмагннного рассеяния симметриях было предложено учитывать в исходном гамильтониане [38] не только взаимодействие между ближайшими соседями, но и следующее по порядку взаимодействие между ближайшими соседями по диагонали. В этой модели вызывает трудности объяснение значительной по величине интенсивности рассеяния в нетипичных поляризациях и ее различная резонансная зависимость в разных поляризациях [41]. В целом можно отметить, что попытки объяснить интенсивное КР в запрещенных геометриях рассеяния процессами чисто магнитной природы вызывают существенные трудности.

В этой связи заметим, что вопрос о природе рассеяния света в запрещенных геометриях тесно связан с наличием значительного протяженного бесструктурного электронного континуума, который наблюдается в $(x'x')$ - и $(x'y')$ -спектрах КР как сверхпроводящих, так и диэлектрических кристаллов в виде плоского бесструктурного фона значительной интенсивности (см. рис. 2) с энергией вплоть до 10000 см^{-1} , причем его интенсивность немонотонно

зависит от уровня допирования [37, 42]. Несмотря на появление многочисленных теорий [2, 43–46], пытающихся объяснить происхождение континуума, на сегодняшний день не существует однозначного объяснения его возникновения. Наиболее широко обсуждаемыми в литературе являются два альтернативных объяснения электронного континуума в сверхпроводящей фазе: рассеяние свободными носителями зоны проводимости [43] и рассеяние локализованными состояниями с вкладом свободных носителей при низких энергиях [37]. В качестве локализованных состояний предполагаются носители, захваченные структурными нарушениями пространственного порядка решетки, т. е. дефектами, примесями, доменными границами [47]. В этом случае роль свободных носителей, в данном случае дырок, предполагается ограниченной их влиянием на низкочастотную динамику, как и в традиционных полупроводниках и металлах [48]. Достаточно уверенно можно утверждать только то, что континуум возникает в плоскостях CuO_2 , так как его основные свойства — спектральная форма, зависимость от уровня допирования и температурная зависимость — очень похожи в различных ВТСП-материалах. Кроме того, отсутствие электронного континуума в спектрах КР в (zz) -поляризации рассеяния, когда поляризации падающего и рассеянного света перпендикулярны купратным плоскостям, также подтверждает происхождение континуума именно в плоскостях.

При оптимальном уровне допирования $x = 0.90\text{--}0.93$ ($T_c = 90\text{--}92$ К) пик двухмагннного рассеяния исчезает из спектров КР [22, 23, 49], что свидетельствует об отсутствии даже ближнего АФ-порядка в этой области концентраций подвижного кислорода.

2.4. Двухмагннное рассеяние в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ вблизи $x = 0.7$

Для того чтобы детально проследить поведение двухмагннного рассеяния в этой узкой области, были исследованы кристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с $T_c = 65, 70, 74$ К и с содержанием нестехиометрического кислорода соответственно $x \approx 0.67, 0.70, 0.72$. Их нормированные спектры КР в геометрии рассеяния $(x'y')$ приведены на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что наиболее существенные изменения двухмагннного КР в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ происходят именно вблизи $x = 0.7$. Так, в образце с $T_c = 65$ К ($x = 0.67$) спектр КР сильно размыт и сдвигается в сторону высоких значений энергии с максимумом $E_{2M} \approx 3000 \text{ см}^{-1}$.

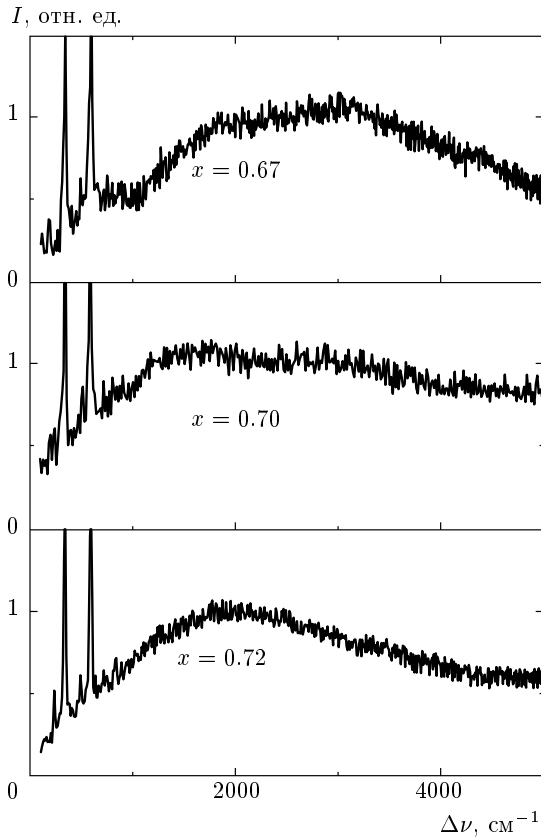


Рис. 4. Нормированные спектры КР в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с $T_c = 65, 70, 74$ К в поляризации рассеяния $z(x'y')z$

В кристалле с $T_c = 70$ К ($x = 0.70$) спектр размыт еще больше в широком диапазоне $1500\text{--}3000$ cm^{-1} и, кроме того, не имеет четко выраженного максимума. Дальнейшее повышение содержания кислорода до $x = 0.72$ (образец с $T_c = 74$ К) приводит к восстановлению формы линии и значительному сдвигу пика двухмагнного рассеяния уже в сторону низких значений энергии $E_{2M} \approx 2000$ cm^{-1} . Сам пик продолжает оставаться четко выраженным и имеет интенсивность примерно в два раза меньшую, чем в образцах с $x = 0.4\text{--}0.5$. Эти экспериментальные данные представляют наибольший интерес, так как, согласно исследованиям ЯМР, именно в области концентраций кислорода $x \approx 0.7$ и происходит разрушение АФ-корреляций [10].

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Может возникнуть тривиальное предположение, что наблюдение двухмагнного рассеяния в сверхпроводящих кристаллах есть результат деградации

поверхности образцов, обедненной кислородом по сравнению с объемом и находящейся поэтому в диэлектрической области фазовой диаграммы. Другой причиной может быть неоднородность образцов, о чем может свидетельствовать, в первую очередь, большая ширина сверхпроводящего перехода ΔT_c . Такое положение дел было характерно для начального этапа исследований ВТСП и было связано с несовершенством технологии их получения. Последующие исследования показали, что двухмагнное КР наблюдается тем не менее и в образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ самого высокого качества [22, 23, 50]. В настоящее время технология получения кристаллов ВТСП, в особенности $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, достигла высокого совершенства, о чем в первую очередь свидетельствует узкий сверхпроводящий переход [32]. Наиболее убедительным аргументом в пользу высокой однородности содержания кислорода и высокого качества поверхности исследованных образцов являются результаты изучения в них КР после кратковременного отжига, о чем будет подробнее сказано ниже. Кроме того, глубина проникновения возбуждающего лазерного излучения в видимом оптическом диапазоне примерно составляет 2000 \AA , что значительно больше возможного структурно-измененного поверхностного слоя (несколько постоянных решетки). Таким образом, приведенные выше экспериментальные факты свидетельствуют о существовании спиновых АФ-корреляций в сверхпроводящих кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$.

3.1. Форма линии КР в допированном $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

Подчеркнем, что большая спектральная ширина пика КР является характерной особенностью именно ВТСП и отмечена для всех соединений [15–17, 19]. Теория Эллиота и Торне [20] предсказывает существенно меньшее значение ширины линии (по меньшей мере в три раза). Попытки объяснить такое расхождение учетом четырехмагнного рассеяния [51] или сильными квантовыми флуктуациями, обусловленными малостью спина [52], имеют серьезные недостатки. Так, например, стехиометрическое соединение La_2NiO_4 ($S = 1$) имеет узкую линию двухмагнного рассеяния, в то время как при допировании стронцием спектральная ширина линии аномально возрастает [52].

ВТСП-соединения со структурой перовскита, обладающие аномально широкой линией двухмагнного рассеяния, являются полупроводниками или сильноанизотропными металлами, в отличие от изу-

ченных ранее антиферромагнетиков, представляющих собой прозрачные диэлектрики. Именно сильная связь магнитных возбуждений со свободными носителями является причиной увеличения затухания магнонов и приводит к уширению линии двухмагنونного рассеяния. Это обстоятельство и было положено Вебером и Фордом [36] в основу их полуфеноменологического описания КР в ВТСП. Они расширили теорию Эллиота и Торне путем введения феноменологического параметра затухания магнонов γ . Такое простое добавление всего одного параметра позволяет качественно и количественно близко описать асимметричную форму линии двухмагنونного рассеяния. Сдвиг пика двухмагنونного рассеяния в сторону меньших энергий и одновременно его существенное уширение с ростом допирования в этом подходе соответствует уменьшению времени жизни магнонов, или, другими словами, увеличению константы затухания γ с ростом плотности свободных носителей [36].

Выше на рис. 2 приведены также расчетные кривые с различными параметрами затухания, рассчитанные на основе работы [36]. Значение константы обменного взаимодействия J при расчете было выбрано равным 1035 см^{-1} . Видно хорошее согласие спектрального положения пика и его ширины, а также их изменение с ростом содержания кислорода. Так, в рамках модели Вебера и Форда с ростом γ происходит смягчение (уменьшение энергии) максимума двухмагنونного КР, что в целом отвечает эксперименту. Протяженный бесструктурный электронный континуум несколько осложняет точный количественный анализ формы линии двухмагنونного рассеяния. Тем не менее в целом можно отметить хорошее согласие наблюдаемого в эксперименте изменения формы линии КР и сдвига ее максимума с полученным в расчете (см. рис. 2).

3.2. Режим ближнего АФ-порядка в допированном $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

Необходимо отметить, что поведение, наблюдаемое при $x \approx 0.7$, не объясняется простым увеличением γ с ростом концентрации допирующего кислорода. Этот факт следует из немоного поведения величины E_{2M} в образцах с $T_c \approx 70 \text{ К}$ (см. рис. 4). Изменение формы спектра в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ при увеличении содержания подвижного кислорода от $x = 0.50$ до $x = 0.72$ можно описать как сдвиг спектральной позиции максимума линии КР сначала в сторону высоких энергий в образце с $x = 0.67$ одновременно с возникнове-

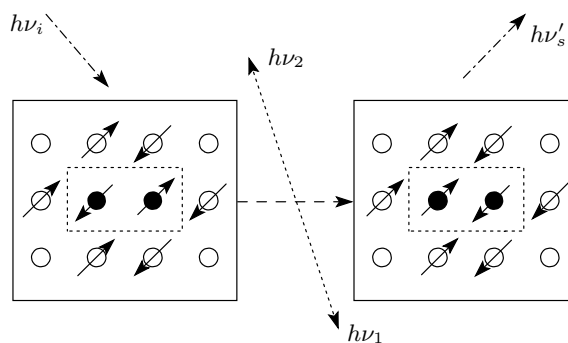


Рис. 5. Упрощенная схема двухмагنونного рассеяния света на «минимальном» кластере размером 3×4 постоянных решетки. Ионы Cu в плоскостях CuO_2 представлены круглыми символами, стрелки — спины Cu до рассеяния (слева) и после рассеяния (справа). Рассеяние соответствует перевороту пары соседних спинов (обведены штриховой линией в центре кластера) и изменению энергии обменной связи спинов только с ближайшими соседями. Энергии $h\nu_i$ и $h\nu_s$ соответствуют падающему и рассеянному свету, $h\nu_1$ и $h\nu_2$ — рожденным магнонам

нием дополнительного низкоэнергетического плеча при $1500\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$, которое усиливается в образце с $x = 0.70$. Наконец, в образце с $x = 0.72$ остается только один максимум при $E_{2M} \approx 2000 \text{ см}^{-1}$.

Для понимания наблюдаемых существенных изменений двухмагنونного КР света обратимся к упрощенной, но наглядной картине двухмагنونного рассеяния света (рис. 5). Как уже говорилось во Введении, двухмагنونное рассеяние света чувствительно в основном к коротковолновым АФ-корреляциям в CuO_2 -плоскостях [20], что физически означает наибольший интегральный вклад в КР именно коротковолновых магнонов, соответствующих краю магнитной зоны Бриллюэна. В этом предельном случае рассеяние света происходит на малом пространственном масштабе, так называемом минимальном кластере размером 3×4 постоянных решетки, и соответствует перевороту одной пары соседних спинов. Такой переворот приводит к изменению энергии обменной связи этих спинов только с ближайшими соседями. Для такого процесса требуется энергия $3J$, что близко к точному теоретическому результату примерно $2.7J$ при бесконечной корреляционной длине ξ_{AF} [20].

Хорошее совпадение соотношения экспериментально полученных значений максимума двухмагنونного пика (см. рис. 2) в диэлектрическом образце с $T_c = 0$ ($E_{2M} \approx 2750 \text{ см}^{-1}$) и в сверхпроводя-

щем образце с $T_c = 65$ К ($E_{2M} \approx 3000$ см⁻¹) со значениями энергии переворота пары соседних спинов ($\approx 2.7J$ и $3J$ в приближениях соответственно ближнего и дальнего АФ-порядка), свидетельствует о существенном уменьшении ξ_{AF} до значений порядка размеров минимального кластера (около $3a$) при $x \approx 0.7$. В рамках простой картины, приведенной на рис. 5, становится понятным также поведение линии двухмагнного КР для образцов с x вблизи 0.7 ($T_c \approx 70$ К). При увеличении плотности свободных носителей с ростом индекса x происходит уменьшение ξ_{AF} , сопровождаемое разрушением АФ-порядка. При достижении значения $\xi_{AF} \approx 3a$ выживают только коротковолновые магноны. Это означает сохранение обменной связи спина только с ближайшими соседями, что приводит к увеличению E_{2M} до $3J$ (≈ 3000 см⁻¹) в образце с $T_c = 65$ ($x = 0.67$). Дальнейший рост концентрации свободных носителей сопровождается уменьшением ξ_{AF} до значений, меньших $3a$, что приводит к уменьшению числа ближайших спинов, участвующих в двухмагнном рассеянии, а значит, и к смягчению двухмагнного пика, что наблюдается в образце с $T_c = 74$ К. Иными словами, не все спины в кластере, ближайшие к паре переворачивающихся, взаимодействуют с ними обменно. Такое существенное уменьшение ξ_{AF} при $x \approx 0.7$ можно рассматривать как разрушение минимальных кластеров, т. е. ближнего АФ-порядка, что, в свою очередь, приводит к коллапсу двухмагнного рассеяния света при $x > 0.72$. Образец с промежуточным значением $T_c = 70$ К ($x = 0.70$) имеет как неразрушенные «минимальные» кластеры, так и фрустрированные кластеры. В результате спектр КР этого образца значительно размыт в диапазоне 1500–3000 см⁻¹ и представляет собой суперпозицию спектров двухмагнного рассеяния света как на нефрустрированных кластерах, так и на фрустрированных. Сравнение спектров КР на рис. 4 подтверждает этот вывод.

Фундаментальный вопрос, возникающий в связи с настоящими исследованиями, это вопрос о том, каким именно образом реализуется существование АФ-корреляций в ВТСП и возможно ли оно в идеальной однородной двумерной электронной системе. Сверхпроводимость и антиферромагнетизм, как известно, антагонистические физические явления [53]. В то же время однородное состояние допированного антиферромагнетика также неустойчиво [27, 54]. В этом случае вследствие кулоновского взаимодействия носителей возможно так называемое электронное разделение фаз, приводящее к микроскопическому расслоению электронной плотности. Это явление

принципиально отличается от термодинамического разделения фаз, происходящего с участием мобильной ионной подсистемы, в результате которого образуются макроскопические области, различающиеся составом. Модели такого типа интенсивно обсуждались для объяснения свойств ВТСП [27]. Считается, что электронное разделение фаз осуществляется путем разбиения CuO_2 -плоскости на более проводящие и менее проводящие («металлические» и «диэлектрические») микроскопические домены с характерным масштабом в несколько постоянных решетки. Такое расслоение может являться как следствием, например, эффектов сильных электронных корреляций в купратной плоскости, приводящих к локализации носителей на микроскопическом масштабе [28], так и результатом неупорядоченности кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ при $0 < x < 1$ [55]. Прямое доказательство разделение фаз в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ было получено методом мессбауровской спектроскопии в работе [56], где было показано, что относительный объем сверхпроводящей фазы в образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ сильно зависит от x , возрастая от нуля при $x \approx 0.5$ примерно до 75% при $x \approx 0.66$, и достигает 100% при $x \rightarrow 1.0$. Оставшаяся часть, соответственно уменьшающаяся с ростом x , обладает свойствами спинового стекла.

Детальные исследования упорядочения подвижного кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ показали, что локальный беспорядок цепочечного кислорода отражается также и в плоскостях CuO_2 [55]. Быстрая кинетика релаксации двухмагнного рассеяния, которое происходит в купратных плоскостях, свидетельствует о том, что изменение ближнего порядка подвижного цепочечного кислорода после отжига приводит к изменению ближнего порядка в электронной и спиновой системах купратных плоскостей без значительного изменения средней плотности свободных носителей. Этот быстрый процесс идет на фоне более медленного упорядочения кислородных цепочек, вызывающего перенос заряда (дырок) в плоскость CuO_2 , о чем свидетельствует медленная релаксация T_c [55]. В совокупности эти экспериментальные данные указывают в пользу модели плоскости CuO_2 , неоднородной на микроскопическом уровне. Сам факт наблюдения различных времен релаксации для различных физических величин свидетельствует о том, что нарушения локального порядка в кислородных цепочках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ приводят к возникновению локальных неоднородностей электронной и спиновой систем в плоскостях CuO_2 на микроскопическом (атомарном) пространственном масштабе в несколько постоянных решетки. В си-

лу того, что ВТСП-соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ при $0 < x < 1$ является нестехиометрическим по своему составу и обладает беспорядком в системе цепочечного кислорода как до, так и после упорядочения, купратная плоскость является локально-неоднородной даже в равновесном состоянии. В силу такой неоднородности двухмагннное рассеяние будет происходить на «диэлектрических» микроскопических доменах, и сосуществование сверхпроводимости и антиферромагнетизма получает естественное объяснение. Уменьшение абсолютной интенсивности двухмагннного КР с ростом x объясняется уменьшением числа «диэлектрических» доменов, на которых оно происходит. Рост концентрации свободных носителей приводит к быстрому разрушению ближнего АФ-порядка в узком диапазоне концентраций допирующего кислорода вблизи $x = 0.7$, о чем свидетельствуют настоящие исследования. Это значение критической концентрации кислорода и соответствующая ей оценка ξ_{AF} также хорошо согласуется с оценкой, полученной из исследований ЯМР [10].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, многочисленные экспериментальные данные, в том числе и полученные в настоящей работе, свидетельствуют о том, что АФ-корреляции сохраняются и в сверхпроводящей области фазовой диаграммы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ вплоть до $x \approx 0.72$. Проведенное в работе исследование двухмагннного комбинационного рассеяния света в монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ показало следующее.

1) В диэлектрических кристаллах спектры двухмагннного рассеяния света характеризуются широкой линией с максимумом примерно при 2750 см^{-1} . Сравнение со спектральной позицией максимума линии двухмагннного рассеяния в пределе дальнего порядка дает значение константы обменного взаимодействия $J \approx 1030 \text{ см}^{-1}$.

2) Допирование кислородом до $x = 0.5$, переводящее $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ в сверхпроводящую область фазовой диаграммы, приводит к дополнительному уширению пика двухмагннного рассеяния и сдвигу спектральной позиции его максимума в сторону меньших энергий. Сравнение с модельными расчетами свидетельствует об увеличении константы затухания магнонов при возрастании концентрации свободных носителей в сверхпроводящих кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$.

3) Дальнейшее допирование кислородом в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ сопровождается существенным

уменьшением корреляционной длины АФ-корреляций ξ_{AF} до значений примерно $3a$ при $x = 0.7$ и приводит к переходу в режим локального двухмагннного рассеяния на кластере размером в несколько (примерно 3) постоянных решетки. В узком диапазоне концентраций кислорода вблизи $x = 0.7$ происходят наиболее существенные изменения ближнего АФ-порядка и его разрушение.

4) Настоящие исследования в совокупности с более ранними данными [55] свидетельствуют о локальной неоднородности электронной и спиновой систем в плоскостях CuO_2 с масштабом в несколько постоянных решетки. Такая неоднородность осуществляется путем разбиения купратной плоскости на «металлические» и «диэлектрические» микроскопические домены с характерным пространственным масштабом в несколько постоянных решетки. Характерный масштаб неоднородностей при этом сокращается с ростом уровня допирования x .

ЛИТЕРАТУРА

1. C. C. Tsuei, J. R. Kirtley, C. C. Chi et al., Phys. Rev. Lett. **73**, 593 (1994); C. C. Tsuei and J. R. Kirtley, Phys. Rev. Lett. **85**, 182 (2000).
2. P. Monthour, A. V. Balatsky, and D. Pines, Phys. Rev. B **46**, 14803 (1992).
3. А. А. Максимов, И. И. Тартаковский, В. Б. Тимофеев, Письма в ЖЭТФ **50**, 44 (1989).
4. А. А. Максимов, А. В. Пучков, И. И. Тартаковский и др., Письма в ЖЭТФ **56**, 587 (1992).
5. С. В. Зайцев, А. А. Максимов, И. И. Тартаковский, Письма в ЖЭТФ **64**, 760 (1996).
6. A. Damascelli, Z. Hussain, and Zhi-Xun Shen, Rev. Mod. Phys. **75**, 4731 (2003).
7. D. Vaknin, S. K. Sinha, D. E. Moncton et al., Phys. Rev. Lett. **58**, 2802 (1987).
8. G. Shirane, Y. Endoh, R. J. Birgeneau et al., Phys. Rev. Lett. **59**, 1613 (1987).
9. J. Tranquada, A. Moudden, A. I. Goldman et al., Phys. Rev. B **38**, 2477 (1988).
10. A. J. Millis and H. Monien, Phys. Rev. B **45**, 3059 (1992).
11. J. Tranquada, P. M. Gehring, G. Shirane et al., Phys. Rev. B **46**, 5561 (1992).
12. Patrick A. Lee, Naoto Nagaosa, and Xiao-Gang Wen, Rev. Mod. Phys. **78**, 17 (2006).

13. A. Belkasri and J. L. Richard, *Mod. Phys. Lett. B* **8**, 131 (1994).
14. E. Galiano and S. Bacci, *Phys. Rev. B* **42**, 8772 (1990).
15. K. B. Lyons, P. A. Fleury, J. P. Remeika et al., *Phys. Rev. B* **37**, 2353 (1988).
16. W. H. Weber, C. R. Peters, B. M. Wanklyn et al., *Phys. Rev. B* **38**, 917 (1988).
17. S. Sugai, S. Shamoto, and M. Sato, *Phys. Rev. B* **38**, 6436 (1988).
18. A. A. Maksimov, I. I. Tartakovskii, and V. B. Timofeev, *Physica C* **160**, 249 (1989).
19. K. B. Lyons, P. A. Fleury, L. F. Schneemeyer, and J. V. Wawrzczak, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 732 (1988).
20. R. J. Elliott and M. F. Thorne, *J. Phys. C* **2**, 1630 (1969); J. B. Parkinson, *J. Phys. C* **2**, 2012 (1969).
21. Ю. А. Изюмов, Э. Э. Курмаев, *УФН* **178**, 25 (2008).
22. A. A. Maksimov, I. I. Tartakovskii, M. V. Klein, and B. W. Veal, *Phys. Rev. B* **49**, 15385 (1994).
23. G. Blumberg, R. Liu, M. V. Klein et al., *Phys. Rev. B* **49**, 13295 (1994).
24. Y. Kitaoka, K. Fujiwara, K. Ishida et al., *Physica C* **179**, 107 (1991).
25. О. М. Вяселев, Н. Н. Колесников, И. Ф. Щеголев, *Письма в ЖЭТФ* **60**, 810 (1994).
26. M. Horvatic, T. Auler, C. Bertier et al., *Phys. Rev. B* **47**, 3461 (1993).
27. Э. Л. Нагаев, *УФН* **165**, 529 (1995).
28. V. J. Emery and S. A. Kivelson, *Physica C* **209**, 597 (1993).
29. А. Н. Лавров, Л. П. Козеева, *Письма в ЖЭТФ* **63**, 788 (1996).
30. М. А. Теплов, Д. Вагнер, А. В. Дуглав и др., *ЖЭТФ* **109**, 689 (1996).
31. O. N. Bakharev, L. K. Aminov, A. V. Dooglav et al., *Phys. Rev. B* **55**, 11839 (1997).
32. B. W. Veal, A. V. Paulikas, H. You et al., *Phys. Rev. B* **42**, 6305 (1990).
33. B. W. Veal, H. You, A. V. Paulikas et al., *Phys. Rev. B* **42**, 4770 (1990).
34. H. Shaked, J. D. Jorgensen, B. A. Hunter et al., *Phys. Rev. B* **51**, 547 (1995).
35. A. A. Maksimov, A. V. Puchkov, I. I. Tartakovskii et al., *Sol. St. Comm.* **81**, 407 (1992).
36. W. H. Weber and G. W. Ford, *Phys. Rev. B* **40**, 6890 (1989).
37. D. Reznik, S. L. Cooper, M. V. Klein et al., *Phys. Rev. B* **48**, 7624 (1993).
38. P. A. Fleury and R. Loudon, *Phys. Rev.* **166**, 514 (1968).
39. R. R. P. Singh, K. B. Lyons, P. A. Fleury, and P. E. Sulewski, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2736 (1989).
40. P. E. Sulewski, P. A. Fleury, K. B. Lyons, and S. W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3864 (1991).
41. P. E. Sulewski, P. A. Fleury, K. B. Lyons et al., *Phys. Rev. B* **41**, 225 (1990).
42. D. Reznik, M. V. Klein, W. C. Lee et al., *Phys. Rev. B* **46**, 11725 (1992).
43. A. Virosztek and J. Ruvalds, *Phys. Rev. B* **45**, 347 (1992).
44. D. Mihailovic, K. F. McCarty, and D. S. Ginley, *Phys. Rev. B* **47**, 8910 (1993).
45. S. Rashkeev and G. Wendin, *Phys. Rev. B* **47**, 11603 (1993).
46. V. Kresin and H. Morawitz, *Phys. Rev. B* **37**, 7854 (1988).
47. J. C. Phillips, *Phys. Rev. B* **41**, 8968 (1990).
48. *Рассеяние света в твердых телах*, под ред. М. Кардоны, Мир, Москва (1979), гл. 4.
49. A. V. Bazhenov, A. A. Maksimov, D. A. Pronin et al., *Physica C* **169**, 381 (1990); A. V. Bazhenov, A. A. Maksimov, D. A. Pronin et al., *Physica C* **185–189**, 1023 (1991).
50. G. Blumberg and M. V. Klein, *Physica C* **235–240**, 1099 (1994).
51. C. M. Canali and S. M. Girvin, *Phys. Rev. B* **45**, 7127 (1992).
52. K. B. Lyons and P. A. Fleury, *J. Appl. Phys.* **64**, 6075 (1988).
53. А. А. Абрикосов, *Физика металлов*, Наука, Москва (1987).
54. Э. Л. Нагаев, *Физика магнитных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
55. А. А. Максимов, Д. А. Пронин, С. В. Зайцев и др., *ЖЭТФ* **116**, 684 (1999).
56. J. Hodges, P. Bonville, P. Imbert et al., *Physica C* **184**, 270 (1991).