

ВЛИЯНИЕ УПОРЯДОЧЕНИЯ ПОДВИЖНОГО КИСЛОРОДА НА СПЕКТРЫ ДВУХМАГНОННОГО И ЭЛЕКТРОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В КРИСТАЛЛАХ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ С РАЗЛИЧНЫМ УРОВНЕМ ДОПИРОВАНИЯ

А. А. Максимов*, Д. А. Пронин, С. В. Зайцев, И. И. Тартаковский†

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

М. В. Клейн‡

*Science and Technology Center for Superconductivity and Department of Physics,
University of Illinois at Urbana-Champaign, 104 S. Goodwin Avenue, Urbana, Illinois
61801, USA*

Б. У. Вил‡

*Materials Science Division, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois
60439, USA*

Поступила в редакцию 1 марта 1999 г.

Проведено детальное изучение влияния процесса упорядочения подвижного цепочечного кислорода в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ при различных уровнях допирования x на кинетику изменения интенсивностей двухмагнонной полосы и протяженного бесструктурного электронного континуума в спектрах комбинационного рассеяния света, а также на температуры сверхпроводящего перехода T_c . Увеличение содержания цепочечного кислорода x приводит к росту вклада рассеяния свободными носителями в электронный континуум. С ростом x кинетика электронного континуума замедляется, тогда как двухмагнонное рассеяние имеет немонотонную зависимость от стехиометрии. Проведенное численное моделирование релаксации неупорядоченного состояния методом Монте-Карло позволило качественно описать наблюдаемые в эксперименте кинетические зависимости. Сделан вывод о локальной неоднородности электронной и спиновой систем в плоскостях CuO_2 с масштабом в несколько постоянных решетки.

PACS: 74.25.-q, 74.72.Bk, 78.30.Er

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что физические свойства металлооксидного соединения — кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ — определяются содержанием подвижного кислорода x в цепочках. Установлено, что важную роль играет не только среднее содержание кислорода x , но и степень его упорядочения. Этот факт был проверен в многочисленных экспериментах,

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

†E-mail: tartakov@issp.ac.ru

‡M. V. Klein, B. W. Veal.

использующих методику кратковременного отжига при температуре $T \approx 150^\circ\text{C}$ сверхпроводящих кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с промежуточными значениями x [1]. При такой температуре подвижность атомов кислорода в цепочках возрастает настолько, что быстро создается практически полный беспорядок его расположения. Данная процедура термической обработки образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ при температурах, не превышающих $T \lesssim 200^\circ\text{C}$, не приводит к потере кислорода, что многократно проверено специальными контрольными измерениями [2]. Образцы после отжига быстро замораживаются в жидком азоте, и затем изучается релаксация разупорядоченного состояния цепочечного кислорода к равновесному при комнатной температуре. Таким способом исследовались изменения температуры сверхпроводящего перехода T_c [2, 3], структурных параметров решетки [4], оптических свойств [5], а также спектров двухмагнетонного и электронного рассеяния света [6]. Эти эксперименты однозначно подтвердили решающее влияние упорядочения подвижного кислорода на физические свойства и, в первую очередь, на сверхпроводимость в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$.

Однако лишь в работе [7] было проведено непосредственное изучение кинетики релаксации спектров комбинационного рассеяния и оптической проводимости после отжига кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.4}$. В этой работе было показано, что различные физические величины имеют различные скорости релаксации, которые можно условно разбить на две группы: быстрые и медленные. Для таких параметров как интенсивности двухмагнетонного рассеяния, протяженного электронного континуума и полосы с переносом заряда в оптической проводимости наблюдается быстрая релаксация за несколько десятков минут. Температура сверхпроводящего перехода T_c и низкочастотная оптическая проводимость релаксируют в течение нескольких часов. Для полного восстановления различных физических величин до их первоначальных равновесных значений требуется несколько суток.

В настоящей работе выполнены исследования кинетики изменений в спектрах комбинационного рассеяния при упорядочении кислорода в цепочечных плоскостях образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с $T_c = 18\text{--}74\text{ K}$ и содержанием кислорода соответственно $x \approx 0.4 \div 0.7$. Основная цель состояла в детальном изучении обнаруженной в кристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.4}$ «быстрой» кинетики интенсивностей двухмагнетонного рассеяния и электронного континуума на образцах с разным стехиометрическим составом.

Чтобы описать наблюдаемую в эксперименте кинетику и объяснить разницу в характерных временах релаксации, мы провели численные расчеты диффузии подвижного кислорода методом Монте-Карло в рамках ранее предложенной модели парных взаимодействий [8, 9]. Для количественного описания степени упорядочения атомов кислорода в цепочках были введены два новых параметра порядка, описывающие корреляцию реальной структуры с идеальными структурами ОI и ОII в данный момент времени на данном корреляционном расстоянии r . В настоящей работе представлены подробное описание расчетной модели и рассчитанные кинетические характеристики параметров порядка вплоть до достижения их конечных равновесных значений для системы, релаксирующей из неупорядоченного состояния. Расчет показывает, что различным корреляционным расстояниям отвечают различные времена релаксации, что позволяет объяснить наблюдаемую в эксперименте разницу скоростей релаксации различных физических величин различием характерных длин, определяющих пространственный масштаб изменения этих величин. Для быстро релаксирующих величин определяющим фактором является локальное упорядочение кислорода, тогда как для остальных решающую роль играет формирование более длинных цепочек кислорода.

Таким образом, исследования кинетики различных физических величин позволяют получать информацию о характерных пространственных масштабах их изменений. Одной из удивительных и отличительных черт спектров электронного комбинационного рассеяния света во всех купратных кристаллах ВТСП является наличие в них бесструктурного континуума, природа которого до сих пор не ясна. В связи с этим нами были выполнены исследования кинетики спектров комбинационного рассеяния в процессе упорядочения цепочечного кислорода в кристаллах с различным содержанием кислорода, что позволило, в частности, прояснить вопрос о происхождении протяженного бесструктурного электронного континуума в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

2.1. Образцы

Монокристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, использованные в настоящей работе, были приготовлены из расплава смеси оксидов Y_2O_3 , BaCuO_3 , и CuO [1, 2]. Технологический цикл включал в себя отжиг образцов при температуре $\sim 520^\circ\text{C}$ в атмосфере $\text{O}_2\text{--N}_2$ в течение нескольких дней с парциальным давлением кислорода, соответствующим определенной стехиометрии. Этого времени достаточно для установления равновесной концентрации кислорода во всем объеме кристаллов с точностью по стехиометрии x не хуже, чем 0.01 [1].

В работе исследовались двойникованные кристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с пониженными значениями температуры сверхпроводящего перехода T_c от 18 до 74 К и содержанием кислорода x соответственно от 0.4 до 0.7. Образцы обладали достаточно резкими сверхпроводящими переходами с шириной $\Delta T_c \lesssim 1$ К и имели зеркальную поверхность с характерными размерами $1 \times 1 \times 0.2$ мм. Наличие узкого сверхпроводящего перехода, а также специально выполненные измерения спектров комбинационного рассеяния с высоким пространственным разрешением ($\lesssim 1.5$ мкм) с различных участков поверхности подтвердили вывод о высокой однородности содержания кислорода в наших образцах.

Для получения высокой степени разупорядочения кислорода исследуемый кристалл помещался в специально сконструированный тонкостенный медный герметичный контейнер малого внутреннего объема и нагревался в печи при температуре $\sim 150^\circ\text{C}$ в течение 15–20 мин. После этого контейнер с образцом максимально быстро ($\lesssim 0.1$ с) перемещался в жидкий азот. Впоследствии контейнер отогревался до комнатной температуры, образец извлекался из контейнера и использовался либо для измерений спектров комбинационного рассеяния при комнатной температуре, либо быстро помещался в низкотемпературный криостат для измерения величины T_c . Характерное время пребывания образца при комнатной температуре до начала первого измерения составляло обычно от 2 до 5 мин. Тот факт, что образец во время резкого изменения его температуры находился в герметичном контейнере, позволял защитить поверхность образца от повреждений, что особенно важно при проведении оптических измерений.

2.2. Методика эксперимента

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались на тройном монохроматоре Dilor XY-500 с многоканальным оптическим детектором. Возбуждение комбинационного рассеяния осуществлялось с помощью линии $\lambda = 4880$ Å Ar^+ -лазера, плотность

мощности в пятне возбуждения не превышала $P < 4 \text{ Вт/см}^2$. Для изучения кинетики изменений спектров комбинационного рассеяния измерения проводились в режиме реального времени с интервалом в 20–60 с, в геометрии псевдообратного рассеяния света с фиксированного участка поверхности *ab*-плоскости кристаллов при комнатной температуре. Интенсивность лазерного возбуждения во время регистрации спектров контролировалась с точностью не хуже $\lesssim 1\%$.

Для определения температуры перехода в сверхпроводящее состояние измерялась зависимость динамической магнитной восприимчивости кристаллов от температуры. T_c определялась по середине сигнала магнитной экранировки.

Высокая воспроизводимость результатов измерений спектров комбинационного рассеяния и значений T_c при многочисленных циклах термической обработки одного и того же образца подтверждает неизменность общего количества кислорода в образце во время кратковременных отжигов при температурах $< 200^\circ\text{C}$ [2].

2.3. Результаты эксперимента

На рис. 1 представлены спектры комбинационного рассеяния кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с различными значениями содержания кислорода. Показана высокочастотная область спектров комбинационного рассеяния в поляризации $x'y'$, где наблюдается обычно полоса двухмагнитного рассеяния в диэлектрических фазах кристаллов ВТСП [10, 11]. Наши исследования показали, что линия двухмагнитного рассеяния наблюдается и в сверхпроводящих образцах с содержанием подвижного кислорода вплоть до $x \approx 0.7$ и, соответственно, с $T_c \leq 75 \text{ К}$. Переход в сверхпроводящее состояние

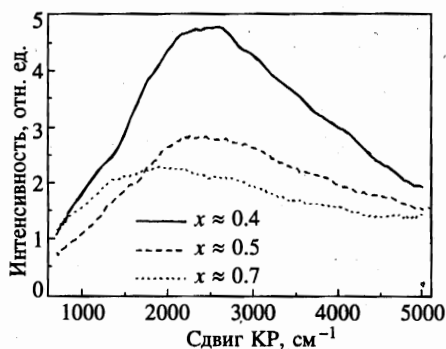


Рис. 1

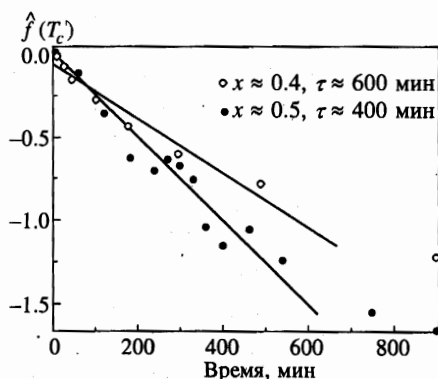


Рис. 2

Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света в поляризации $x'y'$ кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с различными значениями x при комнатной температуре

Рис. 2. Временные зависимости температуры сверхпроводящего перехода T_c , представленные в виде $f(T_c)$ (уравнение (1)), для образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с $x \approx 0.4$ и 0.5 . Прямые линии — аппроксимация начального участка экспериментальных данных простой экспоненциальной зависимостью от времени

($T < T_c$) не влияет существенно на коротковолновые антиферромагнитные корреляции в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. При $x \geq 0.7$ дальнейшее допирование кислородом $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ начинает разрушать антиферромагнитные корреляции, что экспериментально наблюдается как «смягчение», а затем и практическое исчезновение линии двухмаглонного рассеяния. Это означает наличие коротковолновых антиферромагнитных корреляций в сверхпроводящих образцах, т. е. сверхпроводимость и антиферромагнетизм сосуществуют далеко за границей перехода сверхпроводник–диэлектрик в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$.

Сразу после закалки до температуры жидкого азота отожженных в течение 15–20 мин при температуре 150°C образцов наблюдается уменьшение температуры сверхпроводящего перехода T_c , причем тем большее, чем меньше содержание кислорода x в исследуемом кристалле. В основном восстановление значений T_c , которое наблюдается в образце, находящемся затем при комнатной температуре, происходит за время ~ 10 ч. Кроме того, после закалки наблюдается также возрастание интенсивностей двухмаглонного рассеяния I_{2ML} и протяженного континуума I_{EC} в спектрах комбинационного рассеяния, полученных при комнатной температуре. Причем интенсивность континуума изменяется сильнее, чем интенсивность двухмаглонного рассеяния. Основное изменение для обеих величин происходит на протяжении первых 30–100 мин пребывания образца при комнатной температуре. Для полного восстановления всех физических величин до их первоначальных (равновесных) значений требуется несколько суток.

Полученные экспериментальные зависимости мы представляли в виде

$$\hat{f}(\mathcal{A}(t)) \equiv \ln \left| \frac{\mathcal{A}(t) - \mathcal{A}(t_\infty)}{\mathcal{A}(t_0) - \mathcal{A}(t_\infty)} \right|, \quad (1)$$

где $\mathcal{A}(t_\infty)$ — равновесное значение исследуемой физической величины и $\mathcal{A}(t_0)$ — значение, измеренное непосредственно сразу после отжига. В таком представлении в случае реализации простого экспоненциального релаксационного процесса с постоянной времени τ , когда $\mathcal{A}(t) - \mathcal{A}(t_\infty) = [\mathcal{A}(t_0) - \mathcal{A}(t_\infty)] \exp(-t/\tau)$, зависимость измеряемой величины от времени, $\hat{f}(\mathcal{A})$, будет линейной. В качестве интенсивности электронного континуума I_{EC} бралось ее среднее значение в интервале частот $\omega \approx 400\text{--}800 \text{ см}^{-1}$, а для двухмаглонного рассеяния I_{2ML} из интенсивности линии в максимуме вычиталась интенсивность континуума.

На рис. 2 представлены зависимости относительных изменений величины T_c от времени релаксации при комнатной температуре отожженных образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ в виде $\hat{f}(T_c)$ (уравнение (1)). Сразу после закалки образца с $x \approx 0.4$ T_c изменялась от 18 до 2.9 К, а в образце с $x \approx 0.5$ от 52.5 до 47.4 К. Температура сверхпроводящего перехода относится к «медленно» релаксирующим величинам. Характерные времена релаксации τ для T_c , которые можно оценить из экспериментальных данных (прямые линии на рис. 2), составляют $\sim 400\text{--}600$ мин. На более длинных временах, чем показаны на рис. 2 (> 900 мин), наблюдается дальнейшее замедление скорости релаксации к равновесным значениям T_c .

Аналогичным образом обработанные экспериментальные данные для зависимости интенсивностей электронного континуума I_{EC} в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с различным содержанием кислорода от времени нахождения образца при комнатной температуре после его отжига и закалки показаны на рис. 3. Видно, что на начальном, сравнительно быстром, этапе релаксации к равновесным значениям эти данные могут быть

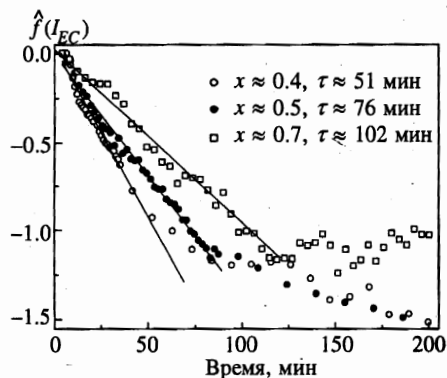


Рис. 3. Временные зависимости интенсивностей электронного континуума в спектрах комбинационного рассеяния, представленные в виде $\hat{f}(I_{EC})$ (уравнение (1)), для образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с $x \approx 0.4, 0.5$ и 0.7 . Прямые линии — аппроксимация начального участка экспериментальных данных простой экспоненциальной зависимостью от времени

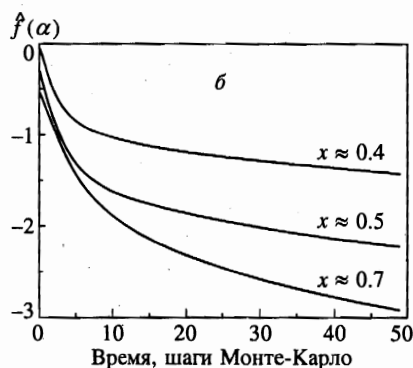
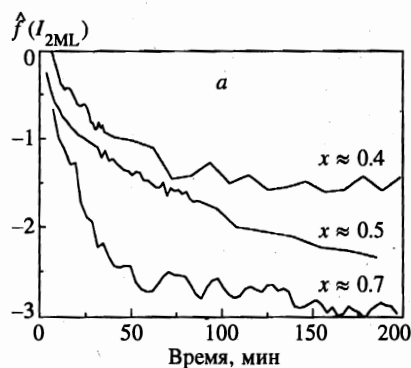


Рис. 4. а) Зависимости от времени, прошедшем после отжига и закалки кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, интенсивностей двухмагнонного комбинационного рассеяния света, представленные в виде $\hat{f}(I_{2ML})$ (уравнение (1)), для образцов с $x \approx 0.4, 0.5$ и 0.7 . Кривая для $x \approx 0.5$ сдвинута по вертикали на -0.25 , для $x \approx 0.7$ — на -0.5 . б) Временные зависимости параметра порядка $\hat{f}(\alpha)$ (уравнение (3)), рассчитанного на кластере 3×3 постоянных решеток ($\sum_{r=1}^3 \alpha_i^2$), в образцах с различным содержанием кислорода $x = 0.4, 0.5$ и 0.7 . Кривые для $x = 0.5$ и $x = 0.7$ также сдвинуты по вертикали соответственно на -0.25 и -0.5

нии на рис. 3) с постоянной времени порядка нескольких десятков минут. Следует отметить, что время релаксации заметно возрастает при увеличении концентрации кислорода. После окончания начального этапа наблюдается переход к значительно более медленной релаксации при больших временах.

В то время как кинетика интенсивности электронного континуума I_{EC} замедляется при увеличении концентрации цепочечного кислорода, двухмагнонное рассеяние показывает более сложную, немонотонную зависимость от стехиометрии. Из рис. 4а, на котором представлены экспериментальные зависимости интенсивностей двухмагнонного рассеяния от времени в виде $\hat{f}(I_{2ML})$ (уравнение (1)), видно, что в целом их релаксация к равновесным значениям значительно более быстрая, чем в случае электронного континуума (рис. 3). При этом скорость релаксации непрерывно меняется от более быстрой к относительно медленной, что не позволяет провести с удовлетворительной

точностью экспоненциальную подгонку на начальном этапе для зависимостей интенсивностей двухмагнного рассеяния $I_{2ML}(t)$. Тем не менее, приведенные на рис. 46 результаты расчетных зависимостей демонстрируют удовлетворительное согласие с наблюдаемыми экспериментальными данными. В следующем разделе мы приведем подробное описание использованной нами расчетной модели и результатов, которые из нее следуют.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ

3.1. Описание модели

Как было показано в [12], подвижность атомов кислорода значительно выше в плоскости цепочек CuO_x ($x < 1$), и диффузия кислорода при комнатной температуре в основном происходит в этой плоскости. Для моделирования диффузии кислорода мы использовали квадратную решетку возможных позиций для атомов кислорода O1 и O5 с постоянной $a = a'/\sqrt{2}$, где a' — параметр решетки кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ в плоскости CuO_x . На рис. 5 изображена плоскость CuO_x . Все возможные позиции атомов кислорода образуют квадратную решетку с постоянной $a'/\sqrt{2}$, повернутую на 45° относительно направлений кристаллографических осей **a** и **b**. Позиции атомов кислорода, обозначаемые как O1 и O5, расположены в шахматном порядке.

Будем рассматривать переходы атома кислорода только на 8 ближайших вакантных позиций. Можно выделить три типа переходов. Переходы первого типа NN (nearest neighbours) соответствуют переходам на четыре ближайшие позиции на расстояние a (здесь и далее $a = a'/\sqrt{2}$). Переходы второго и третьего типов NNN и NNNCu (next NN) — соответствуют двум переходам по диагонали на расстояние $\sqrt{2}a$ в зависимости от расположения атомов меди.

Для расчета вероятности прыжков и описания упорядочения кислорода за счет диффузии мы использовали ASYNNNI (asymmetric next-nearest-neighbours Ising) — модель, предложенную для данной системы ранее [8, 9]. Эта модель подразумевает вычисление полной энергии системы в зависимости от расположения атомов кислорода при суммировании всех парных взаимодействий. Рассматриваются три константы парного взаимодействия, V_1 , V_2 и V_3 (рис. 5): V_1 — отталкивающее взаимодействие между двумя ближайшими атомами, находящимися в различных кристаллографических позициях O1 и O5; V_2 — притягивающее взаимодействие между двумя атомами, находящимися в одинаковых кристаллографических позициях на расстоянии $\sqrt{2}a$ и разделенных атомом меди (внутрицепочечное притяжение); V_3 — отталкивающее взаимодействие между

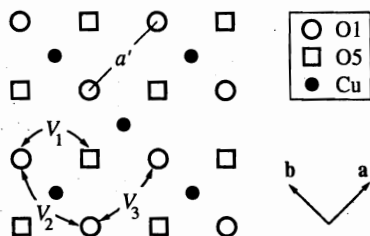


Рис. 5. Схема расположения атомов кислорода (O1 и O5) и меди (Cu) в цепочечной плоскости кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ и параметры парного взаимодействия V_1 , V_2 и V_3 между ближайшими соседями, используемые в расчетах; **a** и **b** совпадают с направлениями кристаллографических осей

двумя атомами, находящимися в одинаковых кристаллографических позициях на расстоянии $\sqrt{2}a$ (межцепочечное отталкивающее взаимодействие). В расчетах мы полагали $V_2 = -0.3478V_1$ и $V_3 = 0.1594V_1$, $V_1 = 367$ мэВ [8, 9]. Полная энергия системы вычисляется как сумма энергий взаимодействия по всем соседним атомам кислорода:

$$E = V_1 \sum_{nn} n_i n_j + V_2 \sum_{NNCn} n_i n_j + V_3 \sum_{NNN} n_i n_j, \quad (2)$$

где n_i и n_j — заполнение позиции атомом кислорода, в случае вакантной позиции $n = 0$, и $n = 1$, если позиция заполнена. Для вычисления вероятности перехода на одну из вакантных соседних позиций необходимо вычислить изменение энергии системы при перемещении пробного атома на данную вакантную позицию ΔE . Если $\Delta E < 0$ (т. е. переход пробного атома на рассматриваемое соседнее вакантное положение приводит к уменьшению энергии системы), то будем полагать величину абсолютной вероятности перехода $P_{\Delta E < 0} = \exp(-Q/T)$, где $Q \approx 1$ эВ — величина энергетического барьера. В противном случае ($\Delta E > 0$) $P_{\Delta E > 0} = \exp(-(\Delta E + Q)/T)$. Если конкретная соседняя позиция заполнена, положим $P = 0$. Отметим, что величина $\exp(-Q/T)$ является общим множителем и влияет лишь на масштаб времени. Поэтому, не ограничивая общности при расчетах при постоянной температуре, можно положить $Q = 0$. При этом вероятность остаться на месте принималась равной единице. Сумма вероятностей всех возможных переходов ($P > 0$) нормировались так, чтобы сумма относительных вероятностей p была равна единице $\sum p = 1$. Вычисленные таким образом величины p для каждого атома кислорода использовались генератором случайных чисел для выбора дальнейшего варианта поведения атома: переход на вакантную позицию или отсутствие перехода, с вероятностью каждого события $\propto p$.

Для расчета диффузии кислорода использовалась квадратная решетка размером 128×128 с циклическими граничными условиями. Моделирование методом Монте-Карло подразумевает последовательное выполнение расчетных шагов. На каждом шаге мы рассматривали каждый атом кислорода O и вычисляли для него набор относительных вероятностей. Согласно ответу генератора случайных чисел пробный атом либо перемещался на вакантное соседнее положение, указанное генератором, либо оставался на месте. Порядок перебора атомов задавался случайно и изменялся от шага к шагу. После выполнения каждого шага Монте-Карло фиксировалось расположение атомов для последующей обработки. Обычно мы проводили расчеты до 5000 шагов. Отметим, что в качестве единицы времени в расчетах выступает шаг Монте-Карло, который физически соответствует интервалу $\sim$ нескольких минут при комнатной температуре и при выбранном способе расчета относительных вероятностей.

3.2. Параметры порядка

Для исследования упорядочения атомов кислорода в квадратной решетке при рассматриваемых парных взаимодействиях исследовалось начальное распределение, отвечающее случайному расположению атомов кислорода. В дальнейшем изучалась эволюция начального распределения при комнатной температуре $T = 0.07V_1$, ($T \approx 300$ К) в течение 5000 шагов Монте-Карло. За этот временной период система приходит к состоянию, которое можно считать равновесным при $T = 300$ К.

Полученное расположение атомов кислорода через 5000 шагов Монте-Карло визуально выглядит достаточно упорядоченным (рис. 6) и при концентрации кислорода

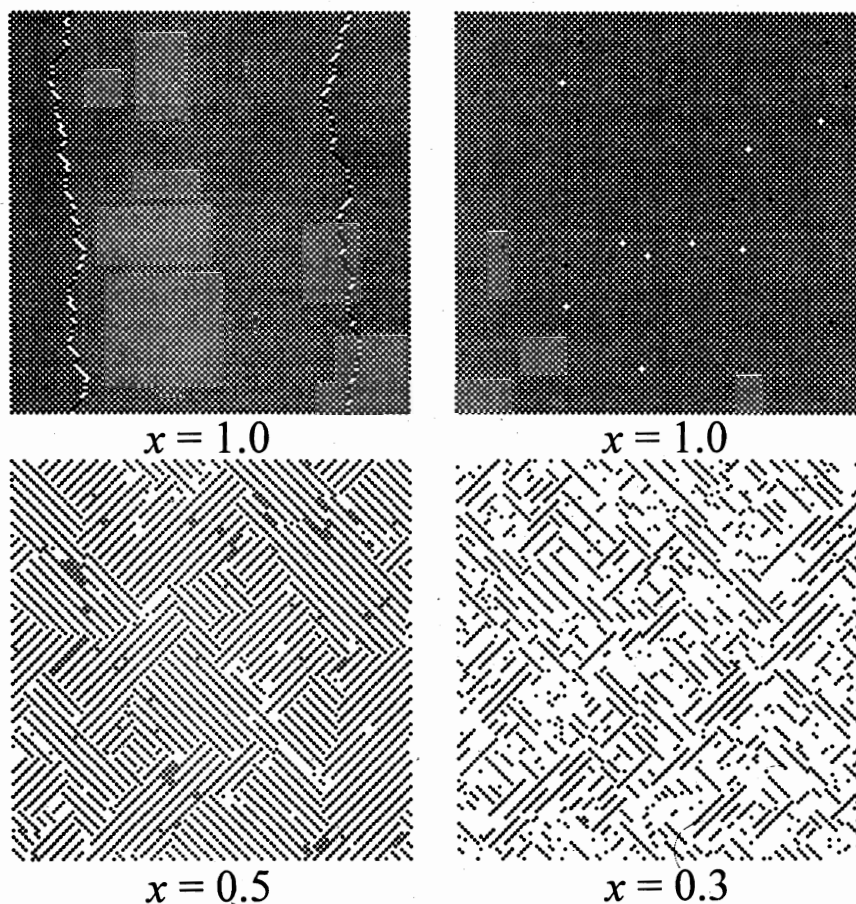


Рис. 6. Рассчитанные положения атомов кислорода в плоскости CuO_x кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ после 5000 шагов Монте-Карло при различных значениях x . Сплошные кружки — атомы в позиции O5; полые — в позиции O1.

$x = 1$ отвечает орторомбической структуре O1 (все положения O1 заполнены, а O5 вакантны, или наоборот). При $x = 0.5$ наблюдается структура, близкая к OII, когда одни из позиций, например O5, вакантны, а другие позиции (O1) заполнены наполовину; при этом атомы кислорода формируют достаточно длинные цепочки, чередующиеся с цепочками из вакансий. При концентрациях, отличных от $x = 0.5$ и $x = 1$, структура не распадается на достаточно протяженные фазы O1 и OII, а формируется в виде однородной по плотности атомов кислорода промежуточной фазы. Следует отметить, что при достаточно большой матрице для расчетов 128×128 может наблюдаться формирование двойниковых областей (инверсных по отношению к кристаллографическим позициям кислорода O1 и O5) с размером $\approx 50a$ постоянных решетки (рис. 6). Двойники оказываются достаточно устойчивыми и могут не переупорядочиваться вплоть до 25000 шагов Монте-Карло.

Помимо визуального наблюдения упорядочения атомов кислорода в процессе расчета, необходимо вводить количественную меру (параметр порядка) для исследования

кинетических особенностей этого процесса и его влияния на различные физические величины, такие как T_c . Разные группы исследователей использовали в качестве параметров порядка различные величины. Так, в работе [9] исследовалась зависимость общей энергии системы от времени, которая определялась как сумма всех парных взаимодействий (уравнение (2)). В процессе релаксации энергия системы уменьшается. В работе [13] вводилось 12 различных элементарных кластеров с атомом кислорода в центре. В зависимости от кластера предполагалось определенное количество заряда h_i , которое данный центральный атом кислорода инжектирует в купратную плоскость. Значения h_i для каждого кластера определялись с помощью известных из зонных расчетов величин [14] для упорядоченных структур. В дальнейшем авторы исследовали парциальную долю всех рассматриваемых кластеров в структуре и вычисляли среднее значение плотности заряда h по решетке. Предполагая, что T_c пропорциональна средней плотности заряда в купратной плоскости h , авторы получали качественную зависимость T_c от концентрации кислорода. В работе приведены лишь значения, полученные для равновесной при комнатной температуре структуры путем усреднения по большому числу шагов, но не исследуются кинетические особенности упорядочения. Полученная авторами зависимость T_c от x напоминает экспериментальные измерения [15], в частности, хорошо известную особенность при $x \approx 0.5$. Однако следует отметить, что как общая энергия системы, так и плотность заряда являются усредненными характеристиками купратной плоскости. Поэтому их использование в качестве параметров порядка для описания различных физических процессов, происходящих при упорядочении кислорода в кристаллах $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, является ограниченным, так как они учитывают формирование структуры лишь косвенно.

В работе [16] исследовалось количество атомов меди, не имеющих соседних атомов кислорода, а также имеющих один или два атома О на соседних узлах решетки. Подобная схема использует простой химический механизм передачи заряда (подробно описано в [17]) и не позволяет описывать поведение T_c от x . Однако авторы исследовали кинетику изменения количества атомов меди, не имеющих соседних атомов кислорода, и обнаружили два различных времени релаксации примерно 100 и 2000 шагов Монте-Карло.

В работе [18] исследовалось количество атомов кислорода, принадлежащих кластерам ОI или ОII. В качестве минимальной структуры, которая считалась кластером, были выбраны размеры соответственно 4×4 и 8×8 . В дальнейшем полагалось, что атомы кислорода, принадлежащие кластеру ОII, обеспечивают $T_c = 60$ K, атомы, принадлежащие кластеру ОI, — $T_c = 90$ K, а общее значение T_c является средневзвешенным по всем атомам кислорода. Полученные значения на равновесных распределениях при комнатной температуре и при разных концентрациях кислорода x хорошо описывают экспериментальные измерения. К сожалению, подобная методика не может быть применена к анализу слабо упорядоченных структур, в которых нет достаточного количества кластеров указанного размера. Соответственно, данная методика не может быть применена к исследованию кинетики упорядочения атомов кислорода, начинающейся с достаточно неупорядоченного состояния.

В данной работе предлагается использовать в качестве параметра порядка фактор структурной скоррелированности системы, лишенный упомянутых выше недостатков. Для каждой структуры после каждого шага расчета вычислялись параметры α_1 и α'_2 , отвечающие средней скоррелированности окружения атома кислорода с ожидаемой, соответственно для фаз ОI и ОII. Расчет происходил следующим образом. Для вычисления

параметра порядка на расстоянии r исследовалось заполнение всех позиций О1 и О5 на границе квадрата со стороной $2r$, центрированного на положение пробного атома кислорода. Выбирались целые значения $r = 1, 2, 3 \dots 6$, где единица измерения расстояния — параметр решетки a (расстояние между ближайшими позициями О1 и О5). В случае, если заполнение позиции на границе квадрата совпадает с ожидаемым для идеальной структуры (неважно, заполнена она или вакантна), то такая позиция считалась равной 1, а при несоответствии — -1 . Полученные числа 1 и -1 складывались для всех позиций на границе квадрата и делились на число исследованных позиций. Полученное значение соответствия окружения структурам ОI и ОII на расстоянии r для конкретного атома кислорода вычислялось для всех атомов в решетке и усреднялось по ним.

Таким образом, для любого распределения атомов кислорода в решетке, т.е. на любом шаге расчета и при любой концентрации x , можно вычислить два параметра порядка α_1 и α'_2 , описывающих скоррелированность структуры соответственно с фазами ОI и ОII. При $x = 1$ и идеальной структуре ОI значение $\alpha_1 = 1$, а при $x = 0.5$ и идеальной структуре ОII значение $\alpha_1 = 0.5$. В реальных расчетах после достаточно большого числа шагов (5000 шагов Монте-Карло) $\alpha_1 \lesssim x$. Значение параметра порядка $\alpha_1 = 0$ свидетельствует о полном беспорядке в расположении атомов кислорода, вне зависимости от концентрации x . В случае хаотичного расположения атомов кислорода $\alpha'_2 = 1/2 - x/2$. При $x = 1$ и идеальной структуре ОI получаем $\alpha'_2 = 0.5$, а при $x = 0.5$ и структуре ОII имеем $\alpha'_2 = 1$. В реальных расчетах эти значения оказываются чуть меньше. Для приведения значения α'_2 к нулю при хаотическом распределении использовался параметр порядка в виде $\alpha_2 = \alpha'_2 - 1/2 + x/2$. Параметры порядка в выбранном выше виде являются универсальными и хорошо описывают как упорядоченные, так и неупорядоченные структуры.

3.3. Конечные значения

В данной работе исследовались значения параметров порядка α_1 и α_2 на расстояниях корреляции $r = 1, 2, 3 \dots 6$ при концентрациях кислорода $x = 0.1, 0.2, 0.3 \dots 1$ и температуре $T = 0.07V_1$ (≈ 300 K). Также исследовалось влияние набора разрешенных переходов кислорода на кинетику упорядочения. Исследовались три набора разрешенных переходов: 1) переходы атома кислорода только на четыре ближайшие позиции на расстояние a (О1-О5 или О5-О1); 2) дополнительно к 1) два перехода на позиции на расстояние $\sqrt{2}a$ без прыжка через атом меди (О1-О1 или О5-О5); 3) все восемь возможных переходов. Наши исследования показали, что введение дополнительных возможностей для переходов лишь ускоряет упорядочение системы, изменяя масштаб времени, но не оказывает принципиального воздействия на нее. Все дальнейшие результаты получены при втором наборе разрешенных переходов.

В данном разделе будут обсуждаться только конечные (после 5000 шагов Монте-Карло), считающиеся равновесными для заданной температуры, значения параметров порядка без исследования их поведения до 5000 шагов Монте-Карло. На рис. 7 приведены равновесные значения параметров порядка α_1 и α_2 при комнатной температуре для различных расстояний корреляций $r = 1, 2, 3 \dots 6$. Параметр α_1 плавно увеличивается с ростом x и близок к единице при $x = 1$; α_2 демонстрирует максимум при $x = 0.5$. Наблюдается уменьшение параметров порядка с ростом корреляционного расстояния r , что свидетельствует об отсутствии идеального упорядочения (для идеальных структур параметры порядка не зависят от r). Следует отметить заметный отрыв

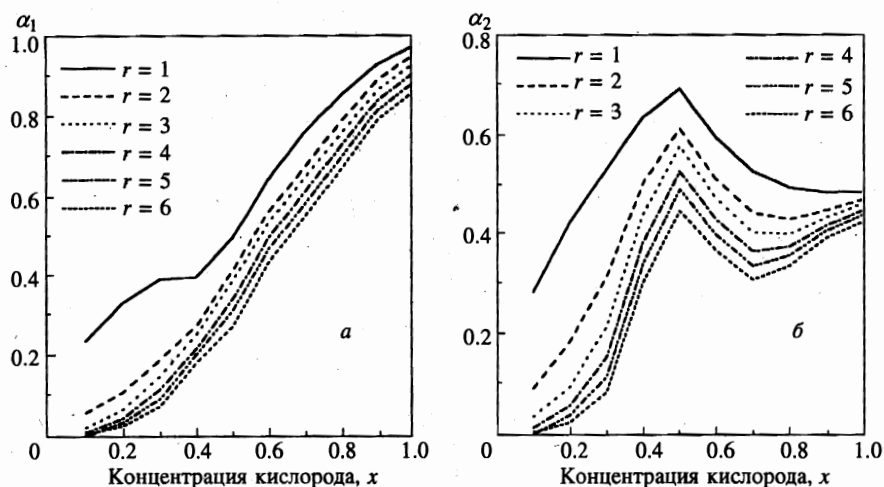


Рис. 7. Зависимость значений параметров порядка α_1 (а) и α_2 (б) после 5000 шагов Монте-Карло от концентрации кислорода x для различных корреляционных расстояний r ; $T = 0.07V_1 \approx 300$ К

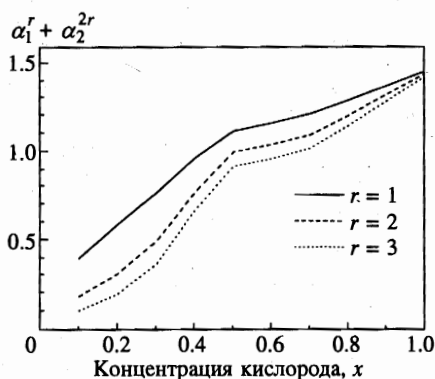


Рис. 8. Зависимость суммы рассчитанных равновесных значений параметров порядка $\alpha_1^r + \alpha_2^{2r}$ от концентрации кислорода на различных корреляционных расстояниях $r = 1, 2, 3$

параметров порядка при $r = 1$ от остальных, что связано с непосредственным учетом только парных взаимодействий между ближайшими соседями в вычислении энергии (константы V_1 , V_2 и V_3). При повышении температуры в расчетах выше комнатной скоррелированность со структурой ОI (параметр α_1) изменяется очень слабо, в то время как скоррелированность со структурой ОII (параметр α_2) быстро уменьшается, в частности, полностью исчезает максимум при $x \approx 0.5$.

Значительный интерес представляет поведение суммы параметров $\alpha_1 + \alpha_2$ в зависимости от концентрации кислорода x . На рис. 8 приведены суммы параметров порядка α_1 при $r = 1, 2, 3$ с параметром порядка α_2 при $r = 2, 4, 6$ соответственно. Иными словами, суммы взяты на одинаковых параметрах подрешеток ОI и ОII (у фазы ОII размер элементарной ячейки вдвое больше, чем у фазы ОI). Наблюдаемое поведение суммы параметров порядка удивительно хорошо согласуется с поведением T_c от концентрации кислорода в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, отожженных при комнатной температуре. Наблюдается характерная особенность в виде полки для T_c в диапазоне $x = 0.5-0.7$ [15],

блюдается характерная особенность в виде полки для T_c в диапазоне $x = 0.5-0.7$ [15], причем отношение суммы параметров порядка при $x = 0.5$ и $x = 1$ составляет $\approx 2/3$ ($T_c^{x=0.5}/T_c^{x=1.0} = 60\text{K}/90\text{K} = 2/3$).

Приведенные выше результаты расчета позволяют утверждать, что структурные параметры порядка α_1 и α_2 имеют непосредственное отношение к сверхпроводящим свойствам кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ и дают основания для их успешного использования при изучении влияния кинетики упорядочения кислорода на физические свойства этих кристаллов. Эффект увеличения T_c при старении отожженного образца связан со специфическим упорядочением атомов и вакансий (фаза OII), наблюдаемым при комнатной и отсутствующим при более высокой температуре.

3.4. Кинетика упорядочения

В данном разделе приведены результаты исследований кинетики упорядочения атомов кислорода в рамках описанной выше модели. В качестве начального распределения использовалась решетка с хаотичным расположением атомов. Концентрация атомов кислорода при этом отвечала значению стехиометрического коэффициента x от 0.1 до 1 с шагом 0.1.

В начальные моменты времени $t \lesssim 100$ шагов Монте-Карло происходит образование малых по размеру ($R \approx 10a$) областей, все атомы внутри которых находятся в одинаковых кристаллографических положениях либо O1, либо O5 (двойники). Переходы атомов внутри двойников с позиций O1 на O5 или наоборот оказываются маловероятными. При дальнейшей релаксации до 5000 шагов Монте-Карло границы двойников спонтанно двигаются, в результате чего двойники укрупняются, и после 5000 шагов Монте-Карло возможно получение на решетке 128×128 как одного двойника, занимающего всю решетку и почти идеального по структуре (< 10 дефектов), так и двух двойников с почти идеальной внутренней структурой и занимающих примерно равные области (рис. 6). В результате многократных расчетов при $x = 1$ до 5000 шагов Монте-Карло мы обнаружили, что вероятности данных реализаций примерно равны. Оба исхода можно с достаточным основанием считать стабильными (до 25000 шагов Монте-Карло). Для исследования кинетики движения больших двойников на больших временах необходимо увеличивать матрицу расчетов.

В данной работе нас особенно интересовал начальный этап релаксации при временах $t < 100$ шагов Монте-Карло. Введение параметров порядка, зависящих от корреляционного расстояния, позволяет нам проследить возникновение в системе как ближнего структурного порядка (при $r = 1$ — упорядочение ближайших соседей), так и более дальнего (до $r = 6$). На каждом шаге расчетов вычислялись шесть параметров α_r^i . В начальный момент времени все параметры порядка при любых r и концентрации кислорода x равны нулю, что отвечает хаотичному распределению. После 5000 шагов Монте-Карло значения параметров порядка приближаются к x , при этом их значения уменьшаются с ростом r (рис. 7). Следует отметить, что в данной задаче важную роль играет фактор случайности. В результате двух независимых расчетов при одинаковых начальных условиях разница в параметрах порядка на каждом начальном шаге может достигать величины самого параметра порядка. Отметим также относительную «зашумленность» параметров от времени при единичном расчете (до 10%). Данное обстоятельство делает невозможным сравнение зависимостей параметров порядка, полученных с помощью единичных расчетов. Для анализа использовались временные зависимости параметров порядка, усредненные по 100 расчетам при одинаковых начальных условиях.

Интересно представить полученные временные зависимости в виде, аналогичном выбранному для экспериментальных данных (уравнение (1)):

$$\hat{f}(\alpha(t)) \equiv \ln \left| \frac{\alpha(t) - \alpha(t_\infty)}{\alpha(t_\infty)} \right|, \quad (3)$$

где $\alpha(t)$ — зависящие от времени параметры порядка. Равновесные значения $\alpha(t_\infty)$ брались при расчетном времени равном 5000 шагов Монте-Карло, а начальные значения $\alpha(t_0)$ в наших расчетах равны нулю. Представление функции $\hat{f}(\alpha)$ в виде (3) дает возможность выделить экспоненциальную составляющую и при этом определить время релаксации процесса. На рис. 9 показаны результаты расчета параметра порядка α_1 , представленные в виде $\hat{f}(\alpha_1)$ для различных корреляционных длин при $x = 0.4$. При больших значениях $r > 3$ мы видим медленную кинетику, в то время как для более коротких расстояний временные зависимости $\hat{f}(\alpha)$ имеют две заметно отличающиеся друг от друга стадии: быструю кинетику на начальном этапе и гораздо более медленное изменение при больших временах. Такое поведение для малых r объясняется тем, что на начальном этапе происходит только локальное упорядочение и возникает множество малых двойников с размером в несколько постоянных решетки. Этот процесс протекает в течение первых 5–10 шагов Монте-Карло и приводит к формированию ближнего порядка. Следующая, более медленная релаксация при малых r соответствует движению границ двойников, которое приводит к поглощению малых двойников более крупными. Медленная кинетика при больших корреляционных расстояниях описывает возникновение дальнего порядка. Для такого упорядочения требуются большие времена, что и наблюдается в экспериментах для физических величин, зависящих от средней концентрации носителей в купратной плоскости: T_c (рис. 2), проводимости на постоянном токе и низкочастотной ($\sim 5000 \text{ см}^{-1}$) полосы в спектрах оптической проводимости [7, 19]. Что касается быстро релаксирующей величины интенсивности двухмагнного рассеяния I_{2ML} (рис. 4а), то для описания наблюдаемой в эксперименте кинетики на рис. 4б приведены рассчитанные значения суммы параметров порядка α_1 на малых корреляционных длинах $\sum_{r=1}^3 \alpha_1^r(t)$, представленные в виде $\hat{f}(\alpha)$ (уравнение (3)). Видно, что и в этом случае имеется вполне разумное согласие экспериментальных и расчетных зависимостей.

Отличительная особенность расчетных кривых состоит в том, что их не удастся аппроксимировать простыми аналитическими зависимостями типа экспоненты со сте-

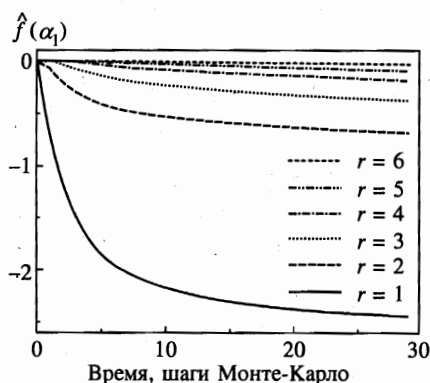


Рис. 9. Расчетная временная зависимость параметра порядка α_1 в кристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.4}$ от числа шагов Монте-Карло, представленная в виде $\hat{f}(\alpha_1)$ (уравнение (3)), на различных корреляционных расстояниях r

пенным показателем, как это делалось при обработке экспериментальных данных в работе [2]. Отсутствие простого кинетического закона релаксации является еще одним указанием на сложность кинетического процесса, приводящего в начальный период упорядочения к структуре с ближним порядком на длинах нескольких постоянных решетки, а на больших временах — к выстраиванию длинных цепочек и образованию двойников на больших пространственных масштабах.

Следует отметить наличие взаимосвязи между функциями $\alpha_1^r(t)$ при разных r . При анализе временных зависимостей параметра порядка при заданной концентрации x и различных корреляционных расстояниях r было обнаружено, что зависимости $\alpha_1^{r>1}(t)$ могут с хорошей точностью ($\lesssim 1\%$) быть выражены через $\alpha_1^{r=1}(t)$:

$$\alpha_1^{r>1}(t) \approx A_1^{r=1}(t), \quad (4)$$

где

$$A_1^{r=1}(t) = \Theta(t - \Delta) I_S \alpha_1^{r=1} \left(\frac{t - \Delta}{t_S} \right). \quad (5)$$

Здесь Θ -функция отражает наличие небольшой задержки в несколько шагов, где $\alpha_1^{r>1} \approx \approx 0$ (параметр подгонки Δ). Дальнейшее поведение $\alpha_1^{r>1}(t)$ хорошо совпадает с зависимостью $\alpha_1^{r=1}(t)$ при изменении масштаба по двум осям с использованием множителей I_S и t_S . При этом оказалось, что параметр Δ при всех концентрациях x хорошо описывается выражением

$$\Delta \approx \frac{r-1}{2}. \quad (6)$$

Подобный факт связан с короткодействием рассматриваемых в модели взаимодействий (только с ближайшими соседями). Таким образом, корреляция двух позиций, удаленных друг от друга на расстояние r , начинается только через $r/2$ шагов расчета. Данный факт можно интерпретировать как распространение «волны информации» со скоростью: одна постоянная решетки за один шаг расчета от каждого узла. Два узла начинают влиять друг на друга, когда пересекутся фронты таких «волн».

Вторым параметром подгонки в скейлинговой функции (5) является относительная интенсивность корреляций на начальном этапе I_S . Интенсивность корреляций выглядит подобно зависимостям

$$I_S \approx x^{r-1}. \quad (7)$$

Появление подобных зависимостей означает, что для вычисления вероятности корреляций положений атомов, находящихся на расстоянии $r > 1$, необходимо перемножить вероятности корреляций соседних атомов, находящихся между рассматриваемыми позициями.

Наиболее интересным и не имеющим простых объяснений является третий подгоночный параметр t_S . Данный параметр описывает соотношение характерных времен релаксации (возникновение порядка) для атомов, удаленных на расстояние r , к времени релаксации ближайших соседей. Для всех концентраций кислорода $x \geq 0.5$ зависимость $t_S(r)$ с точностью до ошибки определения величины t_S совпадает и имеет вид слабой сверхлинейной функции: при $r = 1$ получаем $t_S(r) = 1$, а при $r = 6$ имеем $t_S \approx 12$. При $x < 0.5$ наблюдается заметное увеличение времен релаксации.

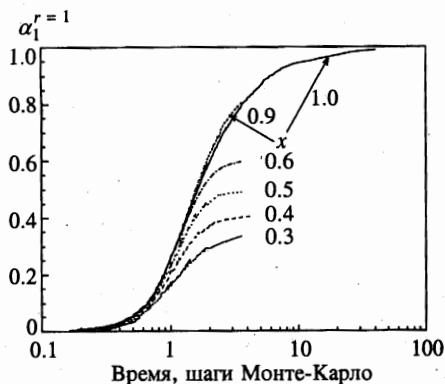


Рис. 10. Расчетные зависимости параметра порядка $\alpha_1^{r=1}$ от времени при различных значениях концентрации кислорода x . Число расчетных временных точек увеличено за счет скейлинга значений параметров порядка, полученных на различных корреляционных расстояниях (уравнения (4) и (5)).

Зависимость t_S от расстояния является мерой связанности системы, характеризующей скорость передачи упорядочения на дальние порядки. При высокой концентрации кислорода, $x > 0.5$, для любого расположения атомов существует заметный вклад в общую энергию системы отталкивающих парных взаимодействий V_1 и V_3 , возрастающий с ростом x . При $x = 0.5$ существует единственное расположение атомов, когда все взаимодействия в системе определяются V_2 (идеальная фаза ОИ), такое расположение соответствует минимально возможному значению энергии на один атом. С понижением x количество таких расположений растет. При $x < 0.5$ структуры, которые мы наблюдали после 5000 шагов Монте-Карло состоят из отдельных цепочек (через атомы меди), случайно ориентированных в решетке (не возникают большие двойниковые кластеры) и удаленных друг от друга более чем на $2a$, т. е. невзаимодействующие между собой (рис. 6). Упорядочение в данном случае имеет место лишь вдоль цепочек, что значительно снижает значения параметров порядка и, соответственно, замедляет появление дальнего порядка. Таким образом, можно утверждать, что при $x = 0.5$ происходит заметное изменение в кинетике системы, связанное с эффективным «выключением» сильных отталкивающих взаимодействий при $x < 0.5$ из-за «разреженности» системы. Другим интересным результатом расчетов является тот факт, что зависимость поведения t_S от корреляционного расстояния не изменяется с ростом x при $x > 0.5$, т. е. не происходит увеличения «жесткости» системы при росте концентрации, а соответственно, и количества отталкивающих взаимодействий.

Единственным элементом, необходимым для завершения описания кинетики исследуемой системы, является сравнительный анализ зависимостей параметра порядка α_1 при $r = 1$ и разных концентрациях кислорода x . К сожалению, кинетика изменения параметра порядка при $r = 1$ слишком быстрая и в течение нескольких первых шагов наблюдается насыщение. Поэтому для построения зависимостей при $r = 1$ использовалась функция $\alpha_1^{r>1}(t)$ при $r > 1$, пересчитанная по формулам (4) и (5) с использованием определенных ранее параметров подгонки I_S , Δ и t_S . Это позволяет увеличить количество точек в зависимости α_1 при $r = 1$ от времени и проверить верность использованной при подгонке формулы (если пересчитанные зависимости при всех r образуют единую кривую). На рис. 10 приведены временные зависимости параметра порядка $\alpha_1^{r=1}$, уточненные по описанной выше процедуре, при различных x . Видно, что существует единая сложная кинетическая зависимость $\alpha_1(t)$, представленная полностью при $x = 1.0$. При меньших концентрациях кислорода зависимость поведения параметра порядка от вре-

мени соответствует единой функции до тех пор, пока значение параметра порядка α_1 не приблизится к x , после чего наблюдается насыщение.

Таким образом, как показывают расчеты, релаксационные зависимости для различных корреляционных длин на начальном этапе до 100 шагов можно получить из единой универсальной кривой с помощью сдвига во времени и масштабирования по осям.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Чтобы понять разницу во временном поведении двухмагнного рассеяния и электронного континуума, необходимо ясно представлять происхождение и механизм рассеяния в том и другом случаях. Действительно, каждая экспериментально измеряемая величина имеет свой характерный пространственный масштаб изменения, который определяется физической картиной явления. При отклонении расположения атомов кислорода от равновесного возникают изменения различных физических параметров. Эти изменения для каждой конкретной величины определяются соответствующей ей функцией корреляции мгновенного и равновесного положения атомов. Это приводит, в свою очередь, к тому, что кинетика релаксации данной физической величины будет определяться поведением во времени корреляционной функции $\alpha^T(t)$, отвечающей пространственному масштабу τ изменений этой величины. Расчет показывает, что скорость релаксации параметра порядка α^T зависит от его корреляционной длины τ и уменьшается с ее ростом. Таким образом, мы видим, что из сравнения полученных в эксперименте кинетических зависимостей с результатами расчетов можно сделать качественный вывод о характерных пространственных масштабах изменений различных физических величин.

Переходя к обсуждению экспериментальных данных, следует отметить, что, как хорошо известно, двухмагнное рассеяние света в квазидвумерных антиферромагнетиках обусловлено рассеянием падающего фотона с образованием пары магнонов и имеет максимум интенсивности для энергий, соответствующих магнонам на границе магнитной зоны Бриллюэна [20]. Таким образом, двухмагнное рассеяние света наиболее чувствительно к коротковолновым антиферромагнитным корреляциям в CuO_2 -плоскостях. Несмотря на большие квантовые флуктуации в случае спина $s = 1/2$ [10], стандартная теория двухмагнного рассеяния может количественно описать аномальное уширение линии в кристаллах ВТСП феноменологическим введением затухания магнона [21]. В рамках этой модели также было установлено, что потеря дальнего порядка в магнитной системе незначительно влияет на двухмагнное рассеяние, так как оно в основном обусловлено рассеянием с образованием пары коротковолновых магнонов. Таким образом, можно считать, что двухмагнное комбинационное рассеяние света происходит на малом пространственном масштабе с размерами $\approx 3 \times 4$ постоянных решетки, соответствующем перевороту пары соседних спинов и изменению их обменной связи с ближайшими соседями. С этой точки зрения становятся понятными наблюдаемые в эксперименте короткие времена релаксации двухмагнного рассеяния.

Кроме того, как показали исследования двухмагнного комбинационного рассеяния (рис. 1) и нейтронного рассеяния [6, 22], спиновые корреляции в купратных плоскостях наблюдаются и в сверхпроводящих кристаллах при значении индекса $x \approx 0.4-0.7$. Это означает, что коротковолновые антиферромагнитные корреляции «выживают» в

сверхпроводящем состоянии, т.е. сверхпроводимость и антиферромагнетизм сосуществуют в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. В настоящее время неясно, возможно ли такое сосуществование в идеальной однородной двумерной электронной системе или же она осуществляется вследствие разбиения CuO_2 -плоскости на более проводящие и менее проводящие («металлические» и «диэлектрические») микроскопические домены в несколько постоянных решетки. Такое разбиение может являться, например, как следствием эффектов сильных электронных корреляций в купратной плоскости, приводящих к локализации носителей на микроскопическом масштабе [23], так и результатом неупорядоченности кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. В случае такого разбиения двухмагнетонное рассеяние будет происходить с «диэлектрических» микроскопических доменов, и сосуществование сверхпроводимости и антиферромагнетизма находит естественное объяснение.

Из наших исследований упорядочения подвижного кислорода следует, что локальный беспорядок цепочечного кислорода отражается в плоскостях CuO_2 . Действительно, быстрая кинетика релаксации двухмагнетонного рассеяния, которое происходит на купратных плоскостях, свидетельствует о том, что изменение ближнего порядка подвижного цепочечного кислорода после отжига приводит к изменению ближнего порядка в электронной и спиновой системах плоскостей CuO_2 без заметного 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 . Это говорит в пользу микроскопически неоднородной модели плоскости CuO_2 . Кроме того, система $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ при $0 < x < 1$ является нестехиометрической по своему составу и обладает беспорядком в системе цепочечного кислорода как до, так и после упорядочения, а это означает, что купратная плоскость изначально является локально неоднородной.

Переходя к обсуждению протяженного электронного континуума, нужно отметить, что он наблюдается в сверхпроводящих и в диэлектрических кристаллах ВТСП в спектрах комбинационного рассеяния как плоский, практически бесструктурный фон с энергией вплоть до ~ 1 эВ. На сегодняшний день не существует однозначного толкования его природы, несмотря на появление многочисленных теорий, пытающихся объяснить его происхождение. Достаточно уверенно можно утверждать, что континуум возникает в плоскостях CuO_2 , так как его основные свойства, такие как спектральная форма, зависимость от уровня допирования и температурная зависимость очень похожи в различных ВТСП-материалах. Этот факт подтверждает также то, что электронный континуум отсутствует в zz -спектрах комбинационного рассеяния, когда поляризации падающего и рассеянного излучения перпендикулярны купратным плоскостям. Кроме того, как установлено в многочисленных исследованиях методами комбинационного рассеяния света «щелевых» особенностей ВТСП-кристаллов, при температурах ниже температуры сверхпроводящего перехода происходит перестройка низкоэнергетической части спектров неупругого рассеяния света — уменьшение интенсивности электронного континуума в области низких частот и появление пика на частоте, близкой к величине сверхпроводящей щели 2Δ (см., например, [24–26]), что, несомненно, подтверждает вклад свободных носителей в спектры электронного континуума.

Однако в сверхпроводящих кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ интенсивность электронного континуума достаточно слабо зависит от уровня допирования [26]. Это заставляет предполагать, что, помимо рассеяния света свободными носителями зоны проводимости [27, 28], необходимо учитывать и рассеяние на локализованных состояниях [7, 26].

Действительно, наблюдаемая в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.4}$ быстрая кинетика интенсивности электронного континуума (рис. 3) указывает на преимущественный вклад в континуум именно состояний локальной природы при $x \approx 0.4$. Происхождение этих локализованных состояний может иметь как, например, магнитную, так и дефектную природу [7]. В любом случае интенсивность электронного континуума не может быть однозначно связана со средней концентрацией носителей в купратной плоскости. С другой стороны, как следует из экспериментально наблюдаемого увеличения времени релаксации при увеличении содержания кислорода в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (рис. 3), характерная длина этих состояний сама возрастает при увеличении x . Таким образом, можно сделать вывод о том, что электронный континуум в спектрах комбинационного рассеяния имеет сложное комплексное происхождение, вклад в которое вносят как локализованные, так и протяженные (свободные) электронные состояния, причем роль последних при приближении к уровню оптимального допирования в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ существенно возрастает.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение следует отметить, что наблюдаемые в наших экспериментах кинетические особенности релаксации температуры сверхпроводящего перехода, интенсивностей бесструктурного континуума и двухмагнного рассеяния в спектрах комбинационного рассеяния могут быть последовательно описаны с помощью введенных в работе параметров порядка, количественно характеризующих процесс упорядочения цепочечного кислорода в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с различным уровнем допирования.

В рамках сравнительно простого описания неупорядоченного состояния системы с помощью корреляционных параметров, зависящих от расстояния, находит также естественное объяснение различие характерных времен релаксации для разных физических величин.

Таким образом, в результате проведенных в настоящей работе экспериментальных исследований и модельных расчетов было установлено, что характерные времена релаксации к равновесным значениям температуры сверхпроводящего перехода T_c в кристаллах с любым содержанием кислорода являются сравнительно длинными, что определяется медленным формированием длинных упорядоченных цепочек кислорода. Напротив, интенсивность локального по своей природе двухмагнного рассеяния света демонстрирует быструю кинетику релаксации при всех исследованных концентрациях, поскольку в этом случае важны лишь изменения в ближнем расположении кислорода. Что касается протяженного бесструктурного континуума в спектрах комбинационного рассеяния кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, то он имеет сложную составную природу и обусловлен рассеянием света как на локализованных состояниях, так и на свободных носителях. При увеличении содержания цепочечного кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ возрастает вклад в электронный континуум рассеяния свободными носителями.

Необходимо также отметить, что сам факт наблюдения в эксперименте различных времен релаксации 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 решетках.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Государственной научно-технической программы ВТСП (№ 96031), NSF DMR № 91-20000 (STCS), U. S. DOE № W-31-109-ENG-38.

Литература

1. B. W. Veal, H. You, A. V. Paulikas et al., Phys. Rev. B **42**, 4770 (1990).
2. B. W. Veal, A. V. Paulikas, Hoydoo You et al., Phys. Rev. B **42**, 6305 (1990).
3. G. V. Uimin, V. F. Gantmakher, A. M. Neminsky et al., Physica C **192**, 481 (1992).
4. J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. V. Paulikas et al., Phys. Rev. B **41**, 1863 (1990).
5. J. Kircher, E. Brücher, E. Schonherr et al., Phys. Rev. B **46**, 588 (1992).
6. A. A. Maksimov, I. I. Tartakovskii, M. V. Klein, and B. W. Veal, Phys. Rev. B **49**, 15385 (1994).
7. A. A. Maksimov, D. A. Pronin, S. V. Zaitsev et al., Phys. Rev. B **54**, R6901 (1996).
8. E. Salomons and D. de Fontaine, Phys. Rev. B **41**, 11159 (1990).
9. H. F. Poulsen, N. H. Andersen, J. V. Andersen et al., Phys. Rev. Lett. **66**, 465 (1991).
10. R. R. P. Singh, K. B. Lyons, P. A. Fleury, and P. E. Sulewski, Phys. Rev. Lett. **62**, 2736 (1989).
11. A. A. Maksimov, I. I. Tartakovskii, and V. B. Timofeev, Physica C **160**, 249 (1989).
12. D. E. Morris, A. G. Markelz, J. Y. T. Wei et al., Phys. Rev. B **44**, 9556 (1991).
13. R. McCormack, D. de Fontaine, and G. Ceder, Phys. Rev. B **45**, 12976 (1992).
14. Ph. Lambin, in *Oxygen Disordered Effects in High- T_c Superconductors*, ed. by J. L. Moran-Lopez and J. K. Schuller, Plenum, New York (1990), p. 101.
15. B. W. Veal and A. P. Paulikas, Physica C **184**, 321 (1991).
16. G. Ceder, R. McCormack, and D. de Fontaine, Phys. Rev. B **44**, 2377 (1991).
17. G. Uimin and J. Rossat-Mignod, Physica C **199**, 251 (1992).
18. H. F. Poulsen, N. H. Andersen, J. V. Andersen et al., Nature Lett. **349**, 594 (1991).
19. B. W. Veal and Chun Gu, J. of Electron Spectroscopy **66**, 321 (1994).
20. J. Parkinson, J. Phys. C **2**, 2012 (1969).
21. W. H. Weber and G. W. Ford, Phys. Rev. B **40**, 6890 (1989).
22. J. Rossat-Mignod, L. P. Regnault, C. Vettier et al., Physica C **185-189**, 86 (1991).
23. V. J. Emery and S. A. Kivelson, Physica C **209**, 597 (1993).
24. A. A. Максимов, А. В. Пучков, И. И. Тартаковский и др., Письма в ЖЭТФ **56**, 587 (1992).
25. С. В. Зайцев, А. А. Максимов, И. И. Тартаковский и др., Письма в ЖЭТФ **61**, 842 (1995).
26. D. Reznik, S. L. Cooper, M. V. Klein et al., Phys. Rev. B **48**, 7624 (1993).
27. A. Virosztek and J. Ruvalds, Phys. Rev. B **45**, 347 (1992).
28. C. M. Varma, P. B. Littlewood, S. Schmidt-Rink et al., Phys. Rev. Lett. **63**, 1996 (1989).