

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
**«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. В.И. Ульянова-Ленина»**

---

На правах рукописи

**САВИНКОВ Андрей Владимирович**

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР/ЯКР  
НЕОДНОРОДНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДОВ  
И СПИНОВ В ПЛОСКОСТИ  $\text{CuO}_2$  КУПРАТНЫХ  
ОКСИДОВ ТИПА «123»**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Казань 2010

Работа выполнена на кафедре квантовой электроники и радиоспектроскопии  
Казанского государственного университета

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,  
доцент **Дуглав Александр Васильевич**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор **Ацаркин Вадим Александрович**

кандидат физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник  
**Верховский Станислав Владиславович**

Ведущая организация: Физико-технический институт  
им. Е.К. Завойского, КНЦ РАН (Казань)

Защита состоится « 1 » апреля 2010 года в «14» часов «30» минут на заседании диссертационного совета Д 212.081.15 при Казанском государственном университете им. Ульянова-Ленина по адресу:  
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул.Кремлевская, 18, Ученому секретарю диссертационного Совета.

Автореферат разослан «\_\_» февраля 2010 года.

Ученый секретарь диссертационного Совета,  
доктор физико-математических наук,  
профессор  
М.В.



Еремин

**Актуальность проблемы:** Несмотря на более, чем 20 лет интенсивных исследований купратных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), до сих пор совершенно неясной остается полная картина взаимодействий и процессов в купратных оксидах, как в сверхпроводящем, так и в нормальном состояниях. Одной из важнейших задач, которую необходимо решить для понимания явления высокотемпературной сверхпроводимости, является задача о том, как допированные носители заряда (дырки) взаимодействуют с двумерной решеткой электронных спинов меди в ВТСП. К сожалению, на сегодняшний день в ВТСП-сообществе не сложилась единая точка зрения по этой проблеме. Один из подходов к решению этой проблемы состоит в исследовании магнитных свойств слабо допированных несверхпроводящих купратных ВТСП. Исследование таких купратных составов представляет большой научный интерес, так как в них реализуется ситуация, когда носители заряда уже есть, но сверхпроводимость не возникает. Ключевым вопросом здесь является вопрос о воздействии дырки на антиферромагнетизм плоскости  $\text{CuO}_2$  и о распределении в ней зарядов и спинов. Возможно, одним из необходимых условий для сверхпроводимости является образование неких упорядоченных зарядовых и (или) спиновых структур, свидетельства существования которых в настоящее время имеются в значительном количестве.

Как показывают теоретические исследования и исследования различными физическими методами (упругое рассеяние нейтронов [1], измерение анизотропии электрического сопротивления в плоскости  $\text{CuO}_2$  [2], ЯКР  $^{139}\text{La}$  [3], вращение мюонных спинов [4] и др.), даже незначительное допирование купратов структур  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  приводит к неоднородному распределению зарядов и спинов в плоскости. Большинство исследователей рассматривают зарядовые и спиновые неоднородности в плоскости  $\text{CuO}_2$  слабо допированных купратов в виде страйпов – чередующихся квази-одномерных обогащенных и обедненных дырками областей, причем в обедненных дырками областях спины меди образуют антиферромагнитный порядок. В ряде других работ, в основном теоретических, авторы связывают возникающую в слабо допированных купратах спиновую неоднородность с образованием в антиферромагнитной матрице спинов меди магнитных образований, возникающих в окрестности примесного иона-допанта дырок (см., например, [5,6]). Часто об этих магнитных образованиях говорят в терминах скирмионной модели [5], при этом никакой упорядоченной зарядовой структуры в плоскости  $\text{CuO}_2$  не предполагается. Также некоторые исследователи отводят решающую роль в возникновении неоднородного распределения зарядов и спинов в медно-кислородной плоскости примесным ионам и дефектам решетки [7,8].

**Цель работы** заключается в исследовании электронного состояния антиферромагнитной плоскости слабо допированных несверхпроводящих купратов типа  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ : изучении локализации дырок в медно-кислородной плоскости  $\text{CuO}_2$  этих соединений, зарядового и спинового распределения в плоскости  $\text{CuO}_2$ .

**В качестве объектов исследования** выбраны слабо допированные несверхпроводящие купраты типа  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , в которых допирование плоскости  $\text{CuO}_2$  достигалось либо традиционным для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  способом насыщения

цепей  $\text{CuO}_x$  атомами кислорода, либо гетеровалентным замещением ионов решетки  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Y}^{3+}$  и  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$  (2). Исследовались образцы трех серий:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.35$ ),  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Li}_y)_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ) и  $\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ). В качестве контрольного образца использовался недопированный образец  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.093}$ .

### **Научная новизна работы:**

**i.** Выполнены систематические исследования методом ЯКР  $\text{Cu}(1)$  неоднородного распределения зарядов и спинов в слабодопированных антиферромагнитных составах типа  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , допирование в которых осуществлялось различными способами.

**ii.** При низких температурах методом ЯКР ядер «щепочной» меди  $\text{Cu}(1)$  в слабодопированных антиферромагнитных составах  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Li}_y)_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ),  $\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ) и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.35$ ) обнаружено расслоение плоскости  $\text{CuO}_2$  на обогащенные и обедненные дырками области.

**iii.** Методами ЯМР  $^7\text{Li}$  и ЯКР  $^{63}\text{Cu}(1)$  в антиферромагнитных  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Li}_y)_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ),  $\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ) и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.35$ ) установлено, что при низких температурах допированные дырки локализуются на плоскости  $\text{CuO}_2$ , вероятно в окрестности примесных ионов или дефектов решетки.

**iv.** Методом ЯМР  $^7\text{Li}$  и ЯМР  $^7\text{Li}$  во внутреннем магнитном поле определена величина и направление внутреннего магнитного поля на ядрах  $^7\text{Li}$  в антиферромагнитных  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Li}_y)_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ).

**v.** Дополнена новыми данными магнитная фазовая диаграмма слабодопированных антиферромагнитных купратов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  с примесными ионами  $\text{Ca}^{2+}$ . Построена магнитная фазовая диаграмма слабодопированных антиферромагнитных  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  с примесными ионами  $\text{Li}^+$ .

**Практическая значимость** состоит в получении ряда новых результатов, касающихся магнитных свойств слабодопированных антиферромагнитных соединений типа  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  при низких температурах.

### **На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.**

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на ежегодном международном Симпозиуме «Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter» (Санкт-Петербург, 2004), Международной конференции «Nanoscale properties of condensed matter probed by resonance phenomena» (Казань, 2004), Конференции отделения Hokkuriku японского физического общества (Тояма, 2004), IV Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2004), Российской молодежной научной школе "Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений" (Казань, 2001, 2002, 2003), итоговых научных конференциях Казанского государственного университета (2002, 2003).

**Публикация результатов исследований.** По теме диссертации опубликованы 2 статьи в отечественном и международном реферируемых журналах, 7 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

**Личный вклад автора.** Автору принадлежат все экспериментальные результаты измерений ЯКР Cu(1) и ЯМР  ${}^7\text{Li}$  во внутреннем магнитном поле. Автор принимал непосредственное участие в формировании идей, планировании и проведении соответствующих экспериментов, приготовлении образцов серии  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.35$ ), обсуждении и обработке экспериментальных данных, написании статей, а также подготовке и представлении докладов на конференциях.

**Диссертация состоит** из введения, шести глав, выводов и списка литературы из 133 наименований. Работа содержит 132 страницы, 5 таблиц и 27 рисунков.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во «**Введении**» обосновывается актуальность темы и цель диссертации. Приводятся основные результаты диссертационной работы, формулируются положения, составляющие научную и практическую значимость проведенных исследований, коротко излагается содержание глав диссертационной работы.

**Первая глава** содержит сведения, необходимые для понимания деталей структуры соединений типа  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , электрических и магнитных свойств этих соединений при низких температурах, а также основы метода ЯМР/ЯКР меди применительно к исследованию соединений  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ .

**Вторая глава** содержит описание использованной в экспериментах аппаратуры: криогенного оборудования и термометрии, импульсного ЯМР/ЯКР спектрометра-релаксометра, на котором были выполнены все эксперименты по измерению спектров ЯМР/ЯКР, времен продольной и поперечной релаксации; изложена методика измерения спектров ЯКР/ЯМР, времен продольной и поперечной ядерной релаксации. Описаны образцы, исследованные при выполнении работы. Исследование неоднородного распределения зарядов и спинов в плоскости  $\text{CuO}_2$  в слабодопированных антиферромагнитных купратах типа  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  было выполнено в образцах трех серий:

1. Антиферромагнитные слабодопированные  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Li}_y)_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ), в которых небольшая часть двухвалентных ионов меди в плоскостях  $\text{CuO}_2$  замещалась на одновалентные ионы лития. Такое гетеровалентное замещение вида  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}(2)$  приводит к допированию плоскости  $\text{CuO}_2$  одной дыркой. Всего было исследовано пять образцов:  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.995}\text{Li}_{0.005})_3\text{O}_{6.058}$ ,  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.99}\text{Li}_{0.01})_3\text{O}_{6.09}$ ,  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.98}\text{Li}_{0.02})_3\text{O}_{6.086}$ ,  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.96}\text{Li}_{0.04})_3\text{O}_{6.051}$  и  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.94}\text{Li}_{0.06})_3\text{O}_{6.092}$ , в которых, соответственно, 0,5%, 1%, 2%, 4% и 6% от всех ионов меди в решетке замещалось на ионы  $\text{Li}^+$ . Учитывая, что ионы лития замещают практически только ионы меди в плоскостях  $\text{CuO}_2$  (а не в цепях  $\text{CuO}_x$ ), такое гетеровалентное замещение приводит к допированию медно-кислородной плоскости в количестве, соответственно, 0,0075, 0,015, 0,03, 0,06 и 0,09 дырок на один узел Cu(2), т.е. в количестве  $p_h = 3y/2$ .

2. Антиферромагнитные слабодопированные  $\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ), в которых небольшая часть трехвалентных ионов иттрия замещалась на двухвалентные ионы кальция. Такое гетеровалентное замещение вида  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Y}^{3+}$  приводит к допированию плоскости  $\text{CuO}_2$  дырками в количестве  $p_h = z/2$  на один узел Cu(2). Всего было исследовано два образца:  $\text{Y}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.016}$  и

$Y_{0.96}Ca_{0.04}Ba_2Cu_3O_{6.006}$ , в которых допирование медно-кислородной плоскости, составило, соответственно, 0.01 и 0.02.

Ионы лития и кальция в образцах обеих серий, описанных выше, являются немагнитной примесью.

Все образцы с примесным литием и кальцием были изготовлены Г.Колляном (G.Collin) и Н.Бланшар (N.Blanchard) в лаборатории Леона Бриллиоена, Сакле, Франция. Исходный материал был синтезирован с использованием стандартной технологии твердофазного синтеза. Затем кислородный индекс полученного материала  $YBa_2(Cu_{1-y}Li_y)_3O_{6+x}$  и  $Y_{1-z}Ca_zBa_2Cu_3O_{6+x}$  был доведен до  $x = 1$ . Контроль качества и химической чистоты полученного вещества осуществлялся с использованием метода дифракции рентгеновских лучей. Затем кислородный индекс понижался до величин  $x < 0.1$  и полученный порошок  $YBa_2(Cu_{1-y}Li_y)_3O_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ) и  $Y_{1-z}Ca_zBa_2Cu_3O_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ) запечатывался в парафин.

Вместе с образцами «литиевой» серии был приготовлен один недопированный образец  $YBa_2Cu_3O_{6.093}$ , не содержащий примесных ионов, который использовался как контрольный.

3. Серия из двух слабодопированных несверхпроводящих образцов состава  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  ( $x < 0.35$ ) была приготовлена из имеющегося у нас в распоряжении порошка  $YBa_2Cu_3O_7$ . Специально для выполнения этой задачи была собрана установка, которая позволяла отжигать исходные порошки  $YBa_2Cu_3O_7$  в вакууме при заданной температуре. Для изготовления образцов задавалась величина давления и температуры, которые были необходимы для достижения нужного содержания кислорода в цепях  $CuO_x$ . Контроль содержания кислорода в приготовленных образцах осуществлялся при помощи метода рентгеноструктурного анализа, используя тот факт, что величина параметра  $c$  кристаллической решетки связана с содержанием атомов кислорода в цепях  $CuO_x$  [9]. В двух приготовленных образцах  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  содержание кислорода в цепях  $CuO_x$  было определено как, соответственно,  $x = 0.25(2)$  и  $x = 0.27(2)$ .

Также исследовался антиферромагнитный недопированный образец  $Y_{0.95}Tm_{0.05}Ba_2(Cu_{0.98}Zn_{0.02})_3O_{6.12}$ , в котором 3% ионов меди в плоскости  $CuO_2$  замещается на немагнитные ионы цинка, которые в отличие от немагнитных ионов лития не приводят к допированию плоскости дырками. Таким образом, ионы  $Tm^{3+}$ , замещающие 5% ионов  $Y^{3+}$ , создавали некоторый структурный беспорядок в решетке, а ионы цинка еще и создавали сходные с ионами лития возмущения в антиферромагнитной матрице электронных моментов  $Cu(2)$ .

Эксперименты проводились на ЯКР/ЯМР спектрометре-релаксометре с перестраиваемой рабочей частотой в пределах 3 – 50 МГц и выходной мощностью передатчика в импульсе 400 Вт.

**В третьей главе** представлен литературный обзор по процессам неоднородного распределения зарядов и спинов в плоскости  $CuO_2$  слабодопированных соединений типа  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  и  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . Многочисленные исследования разными физическим методами свидетельствуют о возникновении в слабодопированных  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  низкотемпературного неупорядоченного магнитного состояния спиновой системы  $Cu^{2+}$  в плоскости  $CuO_2$ . Такое поведение спиновой системы

$\text{Cu}^{2+}$  объясняют «замерзанием» спиновых степеней свободы, связанных с допированными дырками [3,5]. Низкотемпературное магнитное неупорядоченное состояние сосуществует с дальним антиферромагнитным порядком при допировании  $0 \leq p_h \leq 0.02$  [3] и со сверхпроводимостью при  $0.05 < p_h < 0.1$  [4]. Несмотря на то, что свойства неупорядоченного состояния существенно различаются в этих двух частях фазовой диаграммы  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , тем не менее его коротко называют «спиновым стеклом» из-за реализации в этом неупорядоченном состоянии таких характерных свойств классических спиновых стекол как постепенное замерзание магнитных флуктуаций в достаточно широком диапазоне температур и остаточная намагниченность. В значительном числе экспериментальных работ сообщается о неоднородном распределении допированных дырок в плоскости  $\text{CuO}_2$  в обоих диапазонах допирования  $0 \leq p_h \leq 0.02$  («спиновое стекло») и  $0.02 \leq p_h < 0.1$  (в этом случае неупорядоченное магнитное состояние называют «кластерное спиновое стекло»). Однако вплоть до настоящего времени не сложилось единой точки зрения на происхождение этой неоднородности. Часть исследователей полагают, что при низком допировании дырки самоорганизуются в одномерные структуры, называемые «страйпами», которые разделены антиферромагнитными областями, обедненными дырками (см., например, [10,11]). Другие рассматривают потенциал ионов-допантов дырок, дефектов и беспорядок в кристаллической структуре как источник для неоднородного распределения дырок в плоскости  $\text{CuO}_2$  (см., например, [12]).

В отличие от соединений  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , работ, посвященных изучению неоднородного распределения зарядов и спинов в слабодопированных не сверхпроводящих купратах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , существенно меньше. Авторы большинства работ придерживаются тех же моделей зарядовой и спиновой неоднородности, что и для лантан-стронциевых керамик.

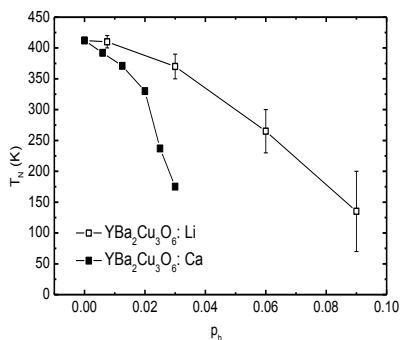
В третьей главе подробно рассмотрены литературные данные по результатам экспериментов в слабодопированных  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , направленных на исследование неоднородного распределения зарядов и спинов в плоскости  $\text{CuO}_2$ , а также низкотемпературного неупорядоченного магнитного состояния. Изложены интерпретации полученных результатов на основе сложившихся у авторов моделей и представлений.

**Четвертая глава** посвящена механизму допирования дырками купратов  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , содержащих ионы  $\text{Li}^+$  в позициях ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , а также обзору литературных данных по вопросу о локализации допированной дырки в плоскости  $\text{CuO}_2$  купратных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ .

Внедрение в медно-кислородную плоскость немагнитных ионов  $\text{Li}^+$  (электронная конфигурация  $1s^2 2s^0$ ) или  $\text{Zn}^{2+}$  (конфигурация  $3d^{10} 4s^0$ ) приводит к возмущению вокруг примеси локального антиферромагнитного порядка, вследствие чего температура Нееля и эффективный магнитный момент атома  $\text{Cu}(2)$   $\mu_0$  в веществе снижается. Как показали детальные исследования допированных немагнитными примесями  $\text{Li}^+$  и  $\text{Zn}^{2+}$  антиферромагнитных  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , допирование плоскости  $\text{CuO}_2$  литием сильнее подавляет  $T_N$  и  $\mu_0$ , чем допирование цинком [13]. Этот результат может быть легко понят, если вспомнить, что внедрение одновалентного лития в позицию двухвалентной плоскостной меди приводит не только к нарушению локального

антиферромагнитного порядка в окрестности примеси, но и к возникновению в плоскости  $\text{CuO}_2$  дырки, которая, как и в случае с «чистыми»  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , ответственна за разрушение дальнего антиферромагнитного порядка. Это предположение подтверждается результатами сравнения  $\mu_0$  и  $T_N$  в зависимости от допирования в слабодопированных антиферромагнитных  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x > 0.20$ ) и  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Li}_y)_3\text{O}_{6+x}$  [14]. Также было показано, что дырки в  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Li}_y)_3\text{O}_{6+x}$  являются результатом внедрения ионов  $\text{Li}^+$  именно в плоскость  $\text{CuO}_2$ , а не в цепи  $\text{CuO}_x$ .

В составах  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  внедрение немагнитного лития в позицию «плоскостной» магнитной меди также приводит к большему подавлению температуры Нееля, чем в случае замещения плоскостной меди немагнитным и изовалентным  $\text{Zn}^{2+}$  или  $\text{Mg}^{2+}$  [15], которые не изменяют содержание дырок в медно-кислородной плоскости. Таким образом, допирование плоскости  $\text{CuO}_2$  дырками в результате гетеровалентного замещения  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$  является универсальным явлением для купратных оксидов.



**Рис.1.** Сравнение температуры Нееля в образцах  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Li}_y)_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ) и  $\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ), измеренной методом вращения мюонных спинов.

дырка в плоскости  $\text{CuO}_2$  приходится на один ион  $\text{Li}^+$ , замещающий  $\text{Cu}^{2+}(2)$ , тогда как замещение «щепочного» иона  $\text{Cu}^+(1)$  на  $\text{Li}^+$  не сопровождается изменением содержания дырок в веществе [14]. Согласно альтернативной точке зрения, гетеровалентное замещение  $\text{Cu}^{2+}(2)$  на  $\text{Li}^+$  приводит к смещению атома апикального кислорода  $\text{O}(4)$  в вакантные кислородные позиции  $\text{O}(1)$  и  $\text{O}(5)$  цепей  $\text{CuO}_x$ . Тогда возникающая дырка должна быть локализована на медной позиции в цепях  $\text{CuO}_x$  (ион  $\text{Cu}^+(1)$  становится  $\text{Cu}^{2+}(1)$ ) и не оказывать никакого действия на антиферромагнитный порядок в плоскости  $\text{CuO}_2$ . Сильное подавление антиферромагнитного порядка, по-видимому, должно быть результатом переноса дырок из цепей  $\text{CuO}_x$  в плоскость  $\text{CuO}_2$ , т.е. в этом случае допирование плоскости  $\text{CuO}_2$  дырками происходит так же, как это осуществляется в «чистых» недопированных примесях  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  [14]. Такой механизм допирования медно-кислородной плоскости дырками объясняет тот факт, что в высокодопированных  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x > 0.80$ ) концентрация носителей заряда не изменяется с внедрением в плоскость  $\text{CuO}_2$  ионов  $\text{Li}^+$ , а замещение в сверхпроводящих  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  «плоскостной» меди

Несмотря на значительный прогресс в исследовании свойств допированных литием купратов типа  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , механизм появления дырок в плоскости  $\text{CuO}_2$  в результате гетеровалентного замещения ионов  $\text{Cu}^{2+}(2)$  на ионы  $\text{Li}^+$  к настоящему времени окончательно не определен и до сих пор является предметом дискуссий. Наиболее простая модель предполагает, что дырка в медно-кислородной плоскости возникает из-за разности валентностей атомов лития и атомов «плоскостной» меди. В этом случае одна допированная дырка возникает из-за разности валентностей атомов лития и атомов «плоскостной» меди. В этом случае одна допированная дырка возникает из-за разности валентностей атомов лития и атомов «плоскостной» меди.

$\text{Cu}^{2+}$  (2) на немагнитные ионы  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Li}^+$  приводит к одинаковому уменьшению  $T_C$  [16]. В  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Li}_y)_3\text{O}_{6+x}$  ( $x > 0.8$ ) практически все кислородные позиции в цепях  $\text{CuO}_x$  заняты и, следовательно, внедрение в плоскость ионов  $\text{Li}^+$  не увеличивает содержание допированных дырок в плоскости  $\text{CuO}_2$ .

Результаты измерений методом вращения мюонных спинов температуры Нееля в наших образцах  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Li}_y)_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ) и  $\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ) представлены на Рис.1. Из рисунка видно, что в отличие от «кальциевых» образцов в «литиевых» образцах температура Нееля снижается с увеличением допирования медно-кислородной плоскости значительно медленнее. По-видимому, это явление связано с меньшей, чем в «кальциевых» образцах мобильностью дырок, обусловленной большим действием на дырки потенциала «внутри-плоскостного» иона  $\text{Li}^+$ , чем «вне-плоскостного» иона  $\text{Ca}^{2+}$ .

Известные способы гетеровалентного замещения ионов решетки  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  («внеплоскостное» замещение, например,  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Sr}^{2+}$ , и «плоскостное»,  $\text{Cu}^{2+}$  на  $\text{Li}^+$ ) приводят к допированию плоскости  $\text{CuO}_2$  дырками, однако они имеют ряд отличительных особенностей, сигнализирующих о различном поведении допированных дырок в медно-кислородной плоскости. Измерения температурных зависимостей электрического сопротивления в  $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$  [15,17] показывают, что при любом содержании лития в образцах ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) вещество не проявляет ни металлических, ни сверхпроводящих свойств. Ход кривой температурной зависимости электрического сопротивления имеет вид, характерный для полупроводников, что подразумевает сильную связь допированных дырок с ионами решетки. Обнаруженное авторами работы [17] температурное поведение электрического сопротивления в образцах  $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$  было интерпретировано ими как результат локализации дырок около иона-допанта  $\text{Li}^+$ . Кроме того, как оказалось, внедрение дополнительных дырок в плоскость  $\text{CuO}_2$  недопированных составов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  посредством замещения «плоскостной» меди ионами  $\text{Li}^+$  не приводит к увеличению  $T_C$ . Этот факт сразу наводит на мысль об имеющейся разнице в поведении дырок, образующихся в результате замещения  $\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{La}^{3+}$  и  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ , так как они не оказывают на  $T_C$  «коллективного» действия [15,17].

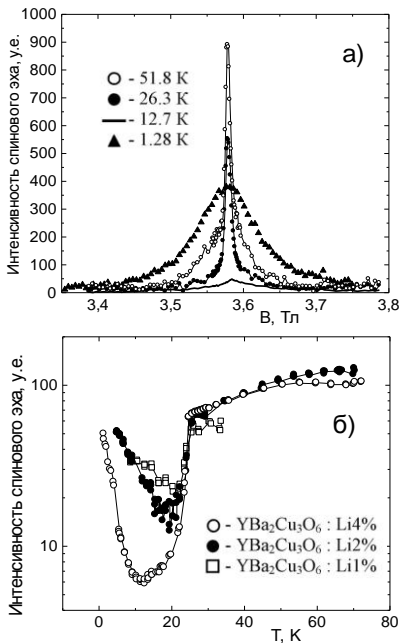
Результаты исследований антиферромагнитных слабодопированных составов  $\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  методом ЭПР  $\text{Gd}^{3+}$  [18] привели авторов к заключению, что допированная дырка локализуется на плоскости  $\text{CuO}_2$ , но не в непосредственной близости от иона-допанта  $\text{Ca}^{2+}$  при всех достигнутых экспериментаторами температурах - при  $T > 2.5$  К. Поведение допированной дырки в антиферромагнитных слабодопированных  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Li}_y)_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ) и  $\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ) остается до настоящего времени изученным в недостаточной степени.

**В пятой главе** представлены результаты исследований образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  с примесными ионами лития методом ЯМР  $^7\text{Li}$  и методом ЯМР  $^7\text{Li}$  во внутреннем магнитном поле.

Ядра  $^7\text{Li}$  - очень удобный объект исследований благодаря ядерному спину  $3/2$ , относительно большому гиромангнитному отношению  $\gamma/2\pi = 1.654$  кГц/Э и очень маленькому в исследуемых составах квадрупольному расщеплению  $\approx 40 - 70$  кГц. Возможность замещения ионов

$\text{Cu}^{2+}(2)$  на  $\text{Li}^+$  впервые позволяет наблюдать ЯМР непосредственно на ядрах самого донора дырок. В результате стало возможным исследовать в деталях механизм локализации дырок, флуктуации антиферромагнитного порядка в допированной дырками плоскости  $\text{CuO}_2$ .

Спектр ЯМР  ${}^7\text{Li}$  в образце  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.96}\text{Li}_{0.04})_3\text{O}_{6.051}$  ( $H_0 = 35$  кЭ,  $H_0 \parallel c$ ,  $f_0 = 59.6$  МГц), измеренный при различных температурах, представлен на Рис.2а. При высоких температурах в спектре ЯМР присутствуют две линии – широкая и узкая. По мере снижения температуры интенсивность обеих линий уменьшается, так что к  $T = 25$  К в спектре остается только одна узкая линия (см. Рис.2б), которая резко исчезает при достижении температуры  $T = 25$  К. При



**Рис.2.** Величина ядерного спинового эха  ${}^7\text{Li}$  умноженная на температуру, при которой выполнены измерения:

**а)** ЯМР  ${}^7\text{Li}$  в образце  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.96}\text{Li}_{0.04})_3\text{O}_{6.051}$ ;  
**б)** Интенсивность сигнала спинового эха на центре линии ЯМР  ${}^7\text{Li}$  при различных температурах в трех образцах «литиевой» серии.  
 “stretched”-экспоненты.

Широкая линия ЯМР  ${}^7\text{Li}$  сдвинута по отношению к своей “штатной” позиции примерно на 0.17 %, что говорит о существовании на ядре  ${}^7\text{Li}$  внутреннего магнитного поля. Внутреннее магнитное поле на ядре  ${}^7\text{Li}$ , действие которого «сдвигает» резонансную линию, возникает в результате сверхтонкого

взаимодействия с дырками. При низких температурах спектр ЯМР  ${}^7\text{Li}$  восстанавливается, но в нем наблюдается только одна широкая линия. Интервал температур, в котором спектр практически не наблюдается, тем шире, чем больше содержание лития. Причиной независимого от содержания лития эффекта «исчезновения» спектра ЯМР  ${}^7\text{Li}$  при  $T = 25$  К является резкое увеличение скорости поперечной релаксации ( $T_2^{-1}$ ) ядер  ${}^7\text{Li}$  при этой температуре. Никаких аномалий в температурном поведении скорости продольной ядерной релаксации  ${}^7\text{Li}$  обнаружено не было: скорость релаксации уменьшается монотонно с понижением температуры, при этом кривые восстановления сигнала ядерного спинового эха  ${}^7\text{Li}$  постепенно эволюционируют от экспоненциальной формы к так называемой форме

взаимодействия между электронными  $3d_{x^2-y^2}$

оболочками четырех ближайших ионов  $\text{Cu}^{2+}(2)$  и электронной  $1s$  оболочкой иона  $\text{Li}^+$  [16].

Сдвиг линии ЯМР лития позволяет оценить величину внутреннего магнитного поля. При оценке мы исходили из того, что поскольку магнитные моменты  $\text{Cu}^{2+}(2)$  лежат в плоскости  $ab$ , то четыре ближайших в плоскости  $\text{CuO}_2$  момента  $\text{Cu}^{2+}(2)$  должны создавать на ядре  ${}^7\text{Li}$  сверхтонкое поле, также «лежащее» в плоскости  $ab$ , т.е. направленное перпендикулярно оси  $c$ . Мы получили величину  $H_{\text{int}} \sim 2.5 - 3$  кЭ. Таким образом, чтобы измерить спектр ЯМР  ${}^7\text{Li}$  во внутреннем магнитном поле, его следует искать на частотах наблюдения в интервале 4 – 5 МГц.

В образце  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.98}\text{Li}_{0.02})_3\text{O}_{6.086}$  были измерены кривые спада сигнала спинового эха ядер  ${}^7\text{Li}$  при различных температурах (Рис. 3). Как видно из рисунка, спад сигнала спинового эха имеет следующий вид: кривая затухающего сигнала спинового эха  $A(\tau)$  модулирована периодическими осцилляциями ( $\tau$  - величина задержки между импульсами « $\pi/2$ » и « $\pi$ »). Осцилляции объясняются наличием небольшого квадрупольного расщепления спектра ЯМР лития (ядерный спин  ${}^7\text{Li}$   $I = 3/2$ ), которое в самом спектре не видно, так как оно в десятки раз меньше общей неоднородной ширины линии. Ядра лития, находящиеся на разных квадрупольных уровнях и, таким образом, имеющие различные частоты прецессии, дают наблюдаемые осцилляции. Механизм возникновения осцилляций в спаде сигнала спинового эха подробно освещен в работе [19] на примере ЯМР  ${}^{11}\text{B}$  в веществах  $\text{MnB}$  и  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Фурье-анализ спада сигнала спинового эха ядер  ${}^7\text{Li}$ , измеренного в образце  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.98}\text{Li}_{0.02})_3\text{O}_{6.086}$  (с 2% лития) при  $H \parallel c$  и температуре  $T = 1.3$  К, показал, что наблюдаемые в кривых спада сигнала спинового эха осцилляции происходят с частотой  $\nu = 74$  кГц.

Предпринятые попытки измерить в образцах  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Li}_y)_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ,  $0.005 \leq y \leq 0.06$ ) спектр ЯМР  ${}^7\text{Li}$  во внутреннем магнитном поле (ЯМР в нулевом внешнем магнитном поле - ZFNMR) увенчались успехом. Как и предполагалось, спектр ZFNMR  ${}^7\text{Li}$  оказался в диапазоне частот 4 – 5 МГц, полученном на основании величины сдвига линии ЯМР  ${}^7\text{Li}$ . Измерения спектров ZFNMR  ${}^7\text{Li}$  проводились при температуре 1.5 К. На Рис.4 представлены спектры ZFNMR  ${}^7\text{Li}$  в исследованных «литиевых» образцах. По мере увеличения содержания в медно-кислородных плоскостях ионов  $\text{Li}^+$ , в спектре ZFNMR  ${}^7\text{Li}$  происходят значительные изменения:

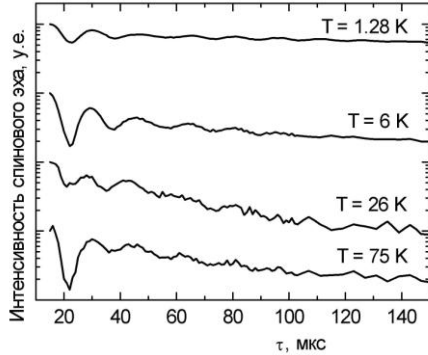
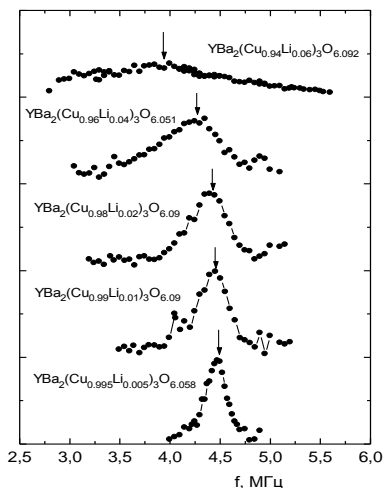


Рис. 3. Спад сигнала спинового эха ЯМР  ${}^7\text{Li}$  в образце  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.98}\text{Li}_{0.02})_3\text{O}_{6.086}$  в зависимости от задержки  $\tau$  между импульсами « $\pi/2$ » и « $\pi$ » при температурах: 1.28 К, 6 К, 26 К и 75 К.



**Рис. 4.** Спектры ZFNMR  ${}^7\text{Li}$  в образцах  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ). Стрелками на рисунке показано положение центра линии ZFNMR  ${}^7\text{Li}$  в каждом образце.

полувысоте, отражающие величину распределения внутреннего магнитного поля на ядре  ${}^7\text{Li}$ , для образцов с содержанием лития 0.5%, 1%, 2%, 4% и 6% от всех атомов меди, соответственно оказались следующими:  $\approx 150$  Э,  $\approx 230$  Э,  $\approx 290$  Э,  $\approx 400$  Э и  $\approx 900$  Э.

Фурье-анализ спада сигнала спинового эха ядер  ${}^7\text{Li}$ , измеренного в образцах с содержанием лития 2% и 4% при температуре  $T = 1.5$  К, показал, что осцилляции происходят с частотой  $\nu = 37$  кГц (Рис. 5). Таким образом, квадрупольные сателлиты, не наблюдаемые в спектре ZFNMR по причине большой ширины резонансной линии, отстоят от центрального перехода на 37 кГц, т.е. вдвое ближе к центральной линии, чем в случае ЯМР в сильном внешнем магнитном поле, параллельном оси  $c$ .

Известно, что такое сближение квадрупольных сателлитов в спектре происходит, когда ориентация магнитного поля изменяется от параллельной главной оси аксиального тензора градиента электрического поля до перпендикулярной. В большом внешнем поле ( $H_0 = 36$  кЭ), направленном вдоль оси  $c$ , общее поле (внешнее плюс внутреннее) практически совпадает по направлению с внешним, т.к. внутреннее поле мало ( $H_{int} = 2.5$  кЭ), поэтому в спаде сигнала спинового эха ядер лития наблюдаются осцилляции с частотой  $\nu = \nu_0 = 74$  кГц. Измерения ZFNMR  ${}^7\text{Li}$  производятся при отсутствии внешнего магнитного поля, т.е. единственное поле на ядре лития – это внутреннее магнитное поле  $H_{int}$ . Наблюдаемые осцилляции в спаде сигнала спинового эха ядер лития происходят с частотой  $\nu = \nu_0/2 = 37$  кГц. Следовательно, внутреннее поле перпендикулярно ГЭП, т.е. внутреннее магнитное поле перпендикулярно оси  $c$ .

1) положение центра линии постепенно смещается в область более низких частот, что подразумевает уменьшение внутреннего магнитного поля на ядре  ${}^7\text{Li}$ . Были получены следующие значения внутреннего магнитного поля:  $\approx 2.71$  кЭ,  $\approx 2.69$  кЭ,  $\approx 2.66$  кЭ,  $\approx 2.59$  кЭ и  $\approx 2.37$  кЭ для образцов с содержанием лития 0.5%, 1%, 2%, 4% и 6% от всех атомов меди. Полученные величины хорошо совпадают с нашими оценками внутреннего сверхтонкого магнитного поля на ядре  ${}^7\text{Li}$ , выполненные для  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.96}\text{Li}_{0.04})_3\text{O}_{6.051}$  (порядка 2.5 – 3 кЭ).

2) линия в спектре ZFNMR  ${}^7\text{Li}$  уширяется с увеличением содержания лития. Ширины линии ZFNMR  ${}^7\text{Li}$  на

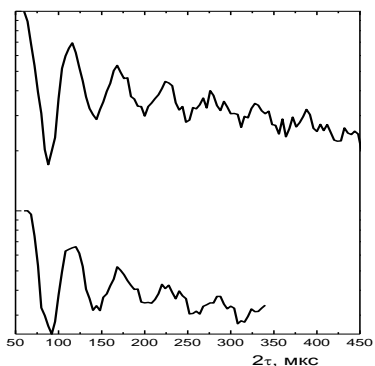
Ключевым вопросом в интерпретации наших данных по ЯМР/ZFNMR  ${}^7\text{Li}$  является происхождение узкой линии в спектре ЯМР лития. Движение допированных дырок в плоскости  $\text{CuO}_2$  должно вызывать флуктуации магнитных моментов меди  $\text{Cu}^{2+}(2)$ . Такие флуктуации ощущаются ядрами лития, сверхтонкое магнитное поле на которых усредняется, что, вероятно, приводит к возникновению в спектре ЯМР  ${}^7\text{Li}$  узкой линии. Широкую линию в спектре ЯМР мы связываем с областями в плоскости  $\text{CuO}_2$ , обедненных

дырками. Существование двух линий в спектре ЯМР  ${}^7\text{Li}$  свидетельствует о неоднородности в плоскости  $\text{CuO}_2$ , вероятно представляющей собой разделение медно-кислородной плоскости на обедненные и обогащенные дырками области.

При дальнейшем замедлении движения допированных дырок с понижением температуры частота магнитных флуктуаций в плоскости  $\text{CuO}_2$  должна также уменьшаться. Медленные магнитные флуктуации на ядре  ${}^7\text{Li}$  предположительно приводят к резкому ускорению скорости ядерной поперечной релаксации  ${}^7\text{Li}$  (механизм такого ускорения релаксации будет рассмотрен в следующей главе на примере релаксации ядер  ${}^{63}\text{Cu}(1)$ ), что приводит к «исчезновению» спектра ЯМР лития при температуре, близкой к  $T \sim 25$  К. Восстановление спектра при  $T < 25$  К в виде единой широкой линии может свидетельствовать о замедлении допированных дырок настолько, что происходит их локализация при низких температурах, вероятно, в окрестности иона  $\text{Li}^+$ .

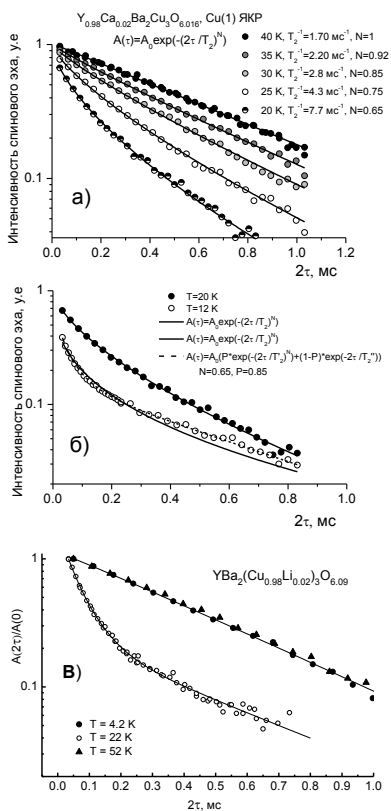
**Шестая глава** содержит результаты детальных исследований всех образцов методом ЯКР  ${}^{63}\text{Cu}(1)$ , обсуждаются полученные результаты.

Известно, что при температурах ниже температуры Нееля в плоскости  $\text{CuO}_2$  существует дальний антиферромагнитный порядок, при этом магнитные моменты  $\text{Cu}(2)$  ориентированы в медно-кислородной плоскости  $\text{CuO}_2$ . Электронная оболочка иона  $\text{Cu}^{2+}(2)$  через атом апикального кислорода  $\text{O}(4)$  наводит на ядре  $\text{Cu}(1)$  сверхтонкое магнитное поле величиной порядка 1 кЭ, кроме того, на  $\text{Cu}(1)$  существует дипольное магнитное поле от  $\text{Cu}^{2+}(2)$  порядка 100 Э. В силу взаимного расположения цепей  $\text{CuO}_x$  и плоскостей  $\text{CuO}_2$ , а также в силу антиферромагнитного упорядочения относительно друг друга спинов  $\text{Cu}^{2+}(2)$  из соседних плоскостей  $\text{CuO}_2$ , магнитные поля на ядре  ${}^{63}\text{Cu}(1)$  от  $\text{Cu}^{2+}(2)$  оказываются скомпенсированными. Возмущения антиферромагнитного порядка в плоскости  $\text{CuO}_2$  должны приводить к нарушению компенсации внутренних магнитных полей на ядрах  ${}^{63}\text{Cu}(1)$ , что должно оказывать влияние на спектроскопические и релаксационные характеристики ядер цепочечной меди  $\text{Cu}(1)$ . В частности, такие возмущения могут возникать в результате движения допированных дырок в медно-кислородной плоскости. Таким образом, ядра



**Рис. 5.** Спад сигнала спинового эха ядер  ${}^7\text{Li}$  в образцах  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.98}\text{Li}_{0.02})_3\text{O}_{6.086}$  (вверху) и  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.96}\text{Li}_{0.04})_3\text{O}_{6.051}$  (внизу) при  $T = 1.5$  К.

Cu(1) могут быть хорошим «пробником» для исследования движения и распределения зарядов в плоскости  $\text{CuO}_2$ .



**Рис. 6.** Кривые спада сигнала спинного эха ядер Cu(1) в образцах:

**а,б)**  $\text{Y}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.016}$ ;

**в)**  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.98}\text{Li}_{0.02})_3\text{O}_{6.086}$ .

становится неэкспоненциальным, т.е.  $N < 1$  (Рис.6а).

Измерения во всех исследуемых образцах показали, что в области температур, при которых наблюдаются максимальные значения скорости поперечной релаксации ядер  $^{63}\text{Cu}(1)$ , кривые спада сигнала спинного эха ядер «цепочечной» меди не могут быть удовлетворительно описаны законом (1), демонстрируя более сложное поведение, чем «одноэкспоненциальная» релаксация (Рис. 6 б,в). Вид кривых спада сигнала спинного эха, измеренных при температурах, близких к положению пика в  $T_2^{-1}$ , свидетельствует о наличии при этих температурах двух вкладов в поперечную релаксацию ядер  $^{63}\text{Cu}(1)$ , предполагающих существование двух сортов ядер «цепочечной меди», релаксирующих с разной скоростью. В результате, кривые спада сигнала

Измерение поперечной релаксации ядер  $^{63}\text{Cu}(1)$  обнаружило ускорение релаксации в некотором диапазоне температур во всех допированных образцах  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Li}_y)_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ,  $0.005 \leq y \leq 0.06$ ),  $\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ,  $z = 0.02, 0.04$ ) и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x \approx 0.25, 0.27$ ). При этом не имеет значения, каким образом осуществляется допирование плоскости  $\text{CuO}_2$  – в результате внедрения ионов  $\text{Li}^+$  в позицию Cu(2), замещения «внеплоскостных» ионов  $\text{Y}^{3+}$  на  $\text{Ca}^{2+}$  или в результате насыщения цепей  $\text{CuO}_x$  атомами кислорода. Характерно, что во всех допированных образцах сигнал спинного эха всюду за пределами релаксационного пика спадает в соответствии с простым законом вида:

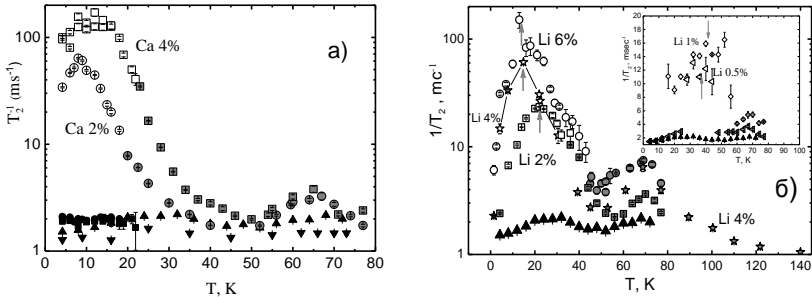
$$s(2\tau) = s(0) \cdot \exp\left(-2\tau/T_2^N\right) = s(0) \cdot \exp\left(-2\tau \cdot \omega_2^N\right), \quad (1)$$

давая значение скорости поперечной ядерной релаксации  $^{63}\text{Cu}(1)$  примерно равное  $T_2^{-1}$  в недопированном  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.093}$ . Показатель степени  $N$  также оказывается близким к единице. В температурном диапазоне, где имеет место ускорение поперечной релаксации  $^{63}\text{Cu}(1)$ , спад сигнала спинного эха ядер  $^{63}\text{Cu}(1)$

спинового эха можно представить в виде суммы двух вкладов, происходящих от быстро и медленно релаксирующих ядер  $^{63}\text{Cu}(1)$ :

$$s(2\tau) = s(0) \cdot [P \cdot \exp(- (2\tau \cdot w_{21})^{N1}) + (1 - P) \cdot \exp(- (2\tau \cdot w_{22})^{N2})] \quad (2)$$

где  $w_{21}$  и  $w_{22}$  – скорости поперечной релаксации быстро и медленно релаксирующих ядер  $^{63}\text{Cu}(1)$ , ( $w_{2i} = (T_2^{-1})_i$ ,  $i = 1, 2$ ),  $P$  – весовой коэффициент, отражающий долю быстро релаксирующих ядер  $^{63}\text{Cu}(1)$  от общего числа релаксирующих ядер цепочечной меди.



**Рис. 7.** Температурные зависимости скорости ядерной поперечной релаксации  $^{63}\text{Cu}(1)$  в образцах: **а)**  $\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ,  $z = 0.02$  и  $0.04$ ); **б)**  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Li})_y\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ,  $y = 0.005, 0.01, 0.02, 0.04$  и  $0.06$ ).

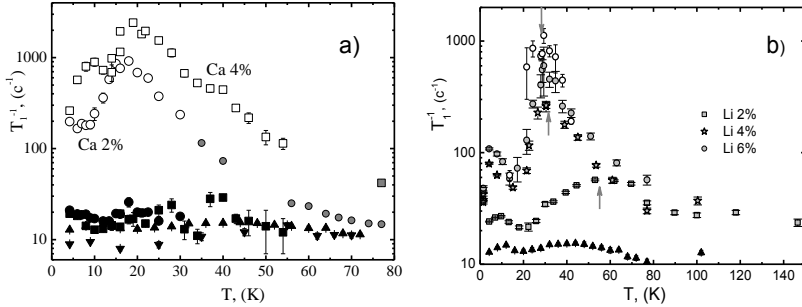
Черные треугольники на обоих рисунках -  $T_2^{-1}(T)$  в недопированном  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.093}$ , черные треугольники вершиной вниз -  $T_2^{-1}(T)$  в недопированном  $\text{Y}_{0.95}\text{Tm}_{0.05}\text{Ba}_2(\text{Cu}_{0.98}\text{Zn}_{0.02})_3\text{O}_{6.12}$ . Серые значки представляют результат обработки экспериментальных данных функцией (1), незаполненные значки и черные значки – соответственно, быстрорелаксирующий и медленнорелаксирующий вклады в поперечную релаксацию ядер  $^{63}\text{Cu}(1)$ , полученные путем обработки экспериментальных данных функцией (2).

Ход кривой спада сигнала спинового эха от задержки  $2\tau$  предполагает, что релаксация «медленных» ядер  $\text{Cu}(1)$  экспоненциальная, т.е.  $N2 = 1$ . Скорость поперечной релаксации медленно релаксирующих ядер  $\text{Cu}(1)$  во всех слабодопированных образцах всех трех типов оказалась примерно равной скорости поперечной релаксации в недопированном образце  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.093}$  (в недопированных составах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$   $1/T_2$  от температуры практически не зависит).

На Рис.7 представлены температурные зависимости скоростей поперечной ядерной релаксации  $^{63}\text{Cu}(1)$  (обеих компонент – и «быстрой», и «медленной») во всех исследованных образцах. Как уже отмечалось, в диапазоне температур, где ядра меди  $^{63}\text{Cu}(1)$  разделяются на быстро релаксирующие и медленно релаксирующие, «медленная»  $^{63}\text{Cu}(1)$  релаксирует примерно с той же скоростью, что и за пределами этого диапазона, - примерно равной скорости поперечной релаксации  $^{63}\text{Cu}(1)$  в недопированном образце  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.093}$ . В образцах всех трех типов максимальная величина скорости релаксации «быстрой»  $\text{Cu}(1)$  возрастает по мере увеличения допирования плоскости  $\text{CuO}_2$  дырками.

В отличие от поперечной релаксации ядер  $^{63}\text{Cu}(1)$ , продольная релаксация ускоряется в некотором температурном диапазоне только в образцах

$YBa_2(Cu_{1-y}Li_y)_3O_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ,  $y = 0.02, 0.04, 0.06$ ),  $Y_{1-z}Ca_zBa_2Cu_3O_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ,  $z = 0.02, 0.04$ ) и  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  ( $x \approx 0.27$ ), т.е. в образцах с относительно высоким допированием. В образцах с меньшим содержанием атомов лития ( $y = 0.005, 0.01$ ) и в менее допированном, чем  $YBa_2Cu_3O_{6.27}$ , образце  $YBa_2Cu_3O_{6.25}$ , никакие релаксационные пики нами не наблюдались, т.е. эффект наступает только при некотором уровне допирования медно-кислородной плоскости.



**Рис. 8.** Температурные зависимости скорости ядерной продольной релаксации  $^{63}\text{Cu}(1)$  в образцах: **а)**  $Y_{1-z}Ca_zBa_2Cu_3O_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ,  $z = 0.02$  и  $0.04$ ); **б)**  $YBa_2(Cu_{1-y}Li_y)_3O_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ,  $y = 0.02, 0.04$  и  $0.06$ ).

Черные треугольники на обоих рисунках -  $T_1^{-1}(T)$  в недопированном  $YBa_2Cu_3O_{6.093}$ , черные треугольники вершиной вниз -  $T_1^{-1}(T)$  в недопированном  $Y_{0.95}Tm_{0.05}Ba_2(Cu_{0.98}Zn_{0.02})_3O_{6.12}$ . Серые значки представляют результат обработки экспериментальных данных функцией (3), незаполненные значки и черные значки – соответственно, быстрорелаксирующий и медленнорелаксирующий вклады в продольную релаксацию ядер  $^{63}\text{Cu}(1)$ , полученные путем обработки экспериментальных данных функцией (4).

Кривые восстановления сигнала продольной ядерной намагниченности  $^{63}\text{Cu}(1)$  при каждой конкретной температуре описывались законом:

$$\frac{S(\infty) - S(t')}{S(\infty)} = \exp(-w_1 \cdot t')^N \quad (3)$$

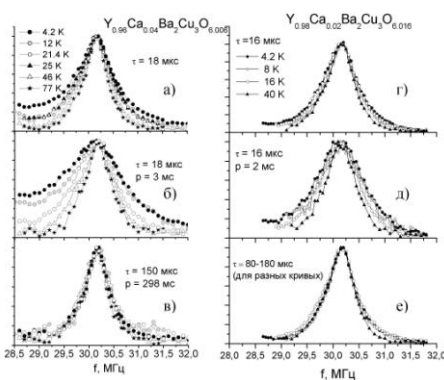
где  $w_1$  – скорость продольной ядерной релаксации  $^{63}\text{Cu}(1)$ ,  $w_1 = 1/T_1$ , а  $t'$  – величина задержки между насыщающим импульсом и «проверяющей» парой импульсов « $\pi/2 - \pi$ ». Однако выяснилось, что так же, как и для случая с поперечной релаксацией, кривые восстановления продольной ядерной намагниченности  $\text{Cu}(1)$  не могут быть удовлетворительно описаны «одноэкспоненциальным» законом (в данном случае законом (3)) при температурах, близких к температуре пика в  $T_1^{-1}$  ядер  $\text{Cu}(1)$ . В результате, для описания кривых восстановления сигнала продольной ядерной намагниченности  $^{63}\text{Cu}(1)$  использовался закон:

$$S(t') = S(\infty) \cdot C \cdot (1 - B \cdot \exp(-(w_{11} \cdot t')^{N11})) + S(\infty) \cdot (1 - C) \cdot (1 - B \cdot \exp(-(w_{12} \cdot t')^{N12})) \quad (4)$$

где  $B$  – коэффициент, характеризующий степень насыщения сигнала ЯКР  $\text{Cu}(1)$  «насыщающим» импульсом, предшествующим паре импульсов « $\pi/2 - \pi$ » (в условиях оптимального насыщения сигнала ЯКР  $\text{Cu}(1)$   $B = 1$ );  $w_{11}$  и  $w_{12}$  – скорости продольной релаксации двух сортов ядер  $\text{Cu}(1)$ ,  $C$  – параметр, отражающий долю быстро релаксирующих ядер  $\text{Cu}(1)$ .

Температурные зависимости скоростей ядерной продольной релаксации Cu(1) для образцов  $YBa_2(Cu_{1-y}Li_y)_3O_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ,  $y = 0.02, 0.04, 0.06$ ),  $Y_{1-z}Ca_zBa_2Cu_3O_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ,  $z = 0.02, 0.04$ ) представлены на Рис.8.

В образцах  $YBa_2(Cu_{0.98}Li_{0.02})_3O_{6.086}$  и  $YBaCu_3O_{6.27}$  вклады в продольную релаксацию от быстро и медленно релаксирующих ядер Cu(1) оказалось практически невозможно разделить аппроксимацией экспериментальных данных функцией (4), т.к. по скорости продольной релаксации они отличаются не столь существенно (либо доля быстро релаксирующих ядер незначительна), как в образцах «кальциевой» серии, где эта разница составляет один-два порядка. Однако расслоение ядер Cu(1) по скоростям релаксации было надежно установлено. Из трех «литиевых» образцов надежно описать кривые сигнала восстановления продольной намагниченности функцией (4) оказалось возможным только для образца  $YBa_2(Cu_{0.94}Li_{0.06})_3O_{6.092}$ .



**Рис. 9.** Спектры ЯКР  $^{63}\text{Cu}(1)$  в образцах  $Y_{0.96}\text{Ca}_{0.04}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.006}$  и  $Y_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.016}$ , измеренные при разных температурах.

а) и г) – ненасыщенные спектры ЯКР  $^{63}\text{Cu}(1)$ .

б) и д) – насыщенные спектры ЯКР  $^{63}\text{Cu}(1)$ , измеренные при коротких временах  $\tau$  и коротких задержках между парами импульсов  $\langle \pi/2 - \pi \rangle$ .

в) и е) – ненасыщенные спектры ЯКР  $^{63}\text{Cu}(1)$ , измеренные при длинных временах  $\tau$ .

импульсом  $\langle \pi/2 \rangle$  и парой импульсов  $\langle \pi/2 - \pi \rangle$  (2–3 мс), т.е. измерения насыщенных спектров ЯКР ядер цепочечной меди (Рис.9 б,д), и ненасыщенных спектров ЯКР при длинных задержках между импульсами  $\langle \pi/2 - \pi \rangle$ , от 80 мкс до 180 мкс (Рис.9 в,е). В первом случае в спектр ЯКР дают вклад только ядра цепочечной меди, продольная намагниченность которых успевает восстановиться за время  $p = 2 - 3$  мс после первого насыщающего импульса  $\langle \pi/2 \rangle$ , т.е. наблюдается спектр ЯКР только от быстро релаксирующих ядер Cu(1). Во втором случае за время  $\tau = 80 - 180$  мкс после импульса  $\langle \pi/2 \rangle$  поперечная намагниченность быстро релаксирующих ядер Cu(1) успевает распасться, в результате вклад в сигнал ЯКР дают только медленно релаксирующие ядра цепочечной меди.

Обнаружение расслоения ядер Cu(1) по скоростям продольной и поперечной релаксации стимулировало попытки разделить спектр ЯКР  $^{63}\text{Cu}(1)$  на линии, происходящие от быстро и медленно релаксирующих ядер. На Рис.9а,г представлены ненасыщенные спектры ЯКР  $^{63}\text{Cu}(1)$ , измеренные в образцах «кальциевой» серии при разных температурах. Вклад в измеренный спектр дают все

ядра цепочечной меди: и быстро, и медленно релаксирующие. Чтобы разделить спектры ЯКР  $^{63}\text{Cu}(1)$  по вкладам от релаксирующих с разной скоростью ядер  $^{63}\text{Cu}(1)$ , были проведены температурные измерения при двух разных условиях: при коротких задержках между насыщающим

Было обнаружено, что положение центра линии ЯКР  $^{63}\text{Cu}(1)$  в исследованных образцах для ядер обоих сортов совпадает –  $f_0 \approx 30.15$  МГц, и не отличается от  $f_0$  в недопированном  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.093}$ . Ширина спектра ЯКР медленно релаксирующих ядер от температуры практически не зависит, принимая значения, близкие к ширине линии ЯКР  $^{63}\text{Cu}(1)$  в недопированном образце  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.093}$ . Спектр быстро релаксирующих ядер  $\text{Cu}(1)$  значительно уширяется при понижении температуры: в образце  $\text{Y}_{0.96}\text{Ca}_{0.04}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.006}$  от  $\Delta f = 645(25)$  кГц при  $T = 77$  К до  $\Delta f \approx 1700(150)$  кГц при  $T = 4.2$  К; в образце  $\text{Y}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.016}$  от  $\Delta f = 667(18)$  кГц при  $T = 40$  К до  $\Delta f = 1158(38)$  кГц при  $T = 4.2$  К. Из приведенных на Рис.9а,г графиков заметно, что общий ненасыщенный спектр ЯКР  $^{63}\text{Cu}(1)$ , являющийся суммой спектров быстро и медленно релаксирующих ядер  $\text{Cu}(1)$ , несколько уширяется с понижением температуры за счет уширения быстро релаксирующей компоненты.

Близкое температурное поведение скорости продольной и поперечной ядерной релаксации  $\text{Cu}(1)$  в антиферромагнитных слабодопированных образцах «литиевой» и «кальциевой» серии, а также в антиферромагнитных слабодопированных образцах серии  $\text{YBCO}_{6+x}$ , явно свидетельствует в пользу единой природы разделения ядер  $\text{Cu}(1)$  по скоростям релаксации в образцах исследуемых составов. Наблюдаемые эффекты усиливаются по мере допирования плоскости  $\text{CuO}_2$  дырками. Никаких особенностей в температурном поведении ядерной релаксации не наблюдается только в недопированных  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.093}$  и  $\text{Y}_{0.95}\text{Tm}_{0.05}\text{Ba}_2(\text{Cu}_{0.98}\text{Zn}_{0.02})_3\text{O}_{6.12}$ . Таким образом, ускорение и расслоение при низких температурах релаксации ядер  $\text{Cu}(1)$  на две компоненты тесно связано с особенностями поведения допированных дырок в плоскости  $\text{CuO}_2$ .

В образце  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$  был обнаружен пик в скорости продольной релаксации ядер  $\text{Cu}(1)$  при  $T = 140$  К [20]. Авторы работы показали, что только магнитные флуктуации на ядре  $\text{Cu}(1)$ , вызванные движением допированных дырок в плоскости  $\text{CuO}_2$ , могут дать разумное количественное описание температурной зависимости продольной релаксации ядер  $\text{Cu}(1)$  в антиферромагнитных  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . При этом были отвергнуты как несостоятельные другие возможные механизмы релаксации ядер цепочечной меди: за счет колебаний ионов «апикального» кислорода  $\text{O}(4)$ , расположенных рядом с атомами  $\text{Cu}(1)$ , за счет спиновых волн и др.

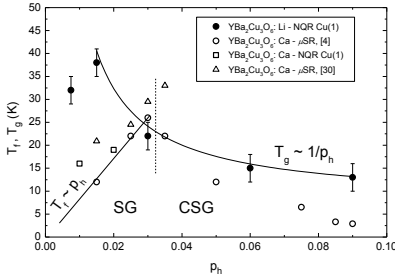
Матсумура (М. Matsumura) с коллегами исследовал методом ЯКР  $\text{Cu}(1)$  слабодопированные антиферромагнитные образцы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ ) [21]. Во всех образцах, за исключением недопированного  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$ , были обнаружены низкотемпературные пики в скорости поперечной релаксации ядер  $\text{Cu}(1)$ . Величина и положение релаксационных максимумов оказались близкими к наблюдаемым в исследованных нами образцах. Важно отметить, что кривые спада сигнала спинового эха в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $0.2 \leq x \leq 0.4$ ) также описывались мультиэкспоненциальным законом в области температур возникновения релаксационного максимума. Авторы связали наблюдаемое разделение поперечной релаксации ядер  $\text{Cu}(1)$  с замедлением магнитных флуктуаций на ядрах  $\text{Cu}(1)$ , вызванных движением допированных дырок в плоскости  $\text{CuO}_2$ , и высказали предположение о возникновении при температуре ниже  $\sim 20$  К магнитного неупорядоченного состояния, подобного фазе спинового стекла, сосуществующего с доменами антиферромагнитной фазы.

При дальнейшем снижении температуры ниже температуры возникновения пиков в скорости поперечной релаксации Cu(1) движение допированных дырок «замерзает». Естественно предположить, что локализация допированных дырок происходит в поле потенциала примесных ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Li}^+$ , которые являются центрами электростатического притяжения для дырок, или в окрестности дефектов.

На основании проделанных экспериментов можно предложить следующую модель «поведения» допированных дырок в медно-кислородной плоскости. При высоких температурах в слабодопированных антиферромагнитных образцах всех трех типов допированные дырки движутся в плоскости  $\text{CuO}_2$  свободно и распределены в ней равномерно. В  $\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  равномерное распределение допированных дырок в плоскости  $\text{CuO}_2$  при высоких температурах (выше температуры жидкого азота) можно заключить из поведения поперечной релаксации ядер Cu(1) при температурах  $\sim 65$  К, при которых наблюдается еще один пик в скорости поперечной релаксации, причем наблюдающийся только в допированных образцах. В отличие от низкотемпературного пика, здесь ускоряется релаксация всех ядер Cu(1), т.е. вся плоскость  $\text{CuO}_2$  оказывается «охваченной» движением дырок. В  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Li}_y)_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ) при  $T \sim 65$  К ускоряется релаксация всех ядер при  $y > 0.02$ .

С понижением температуры движение допированных дырок замедляется, вследствие чего магнитные флуктуации на ядрах Cu(1), вызванные движением дырок в плоскости  $\text{CuO}_2$ , также должны замедляться. При достижении частоты магнитных флуктуаций порядка частоты ЯКР ускоряется продольная релаксация ядер Cu(1). В образцах «кальциевой» серии  $\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  пик в продольной релаксации наблюдается при 16 К и 19 К, при  $z = 0.02$  и  $z = 0.04$ , соответственно. В «литиевых» образцах  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Li}_y)_3\text{O}_{6+x}$  – при 55 К, 31 К и  $\sim 29$  К для образцов с  $y = 0.02$ ,  $y = 0.04$  и  $y = 0.06$ , соответственно; в образце  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.27}$  – при  $T = 33$  К. При дальнейшем «замерзании» допированных дырок частота магнитных флуктуаций падает до единиц и десятков кГц, что отражается в ускорении поперечной релаксации ядер цепочечной меди. Разделение ядер Cu(1) по скорости релаксации на два сорта явно свидетельствует о существовании двух типов ионов «плоскостной» меди  $\text{Cu}^{2+}(2)$ : испытывающих на себе влияние допированной дырки и «обычных» ионов  $\text{Cu}^{2+}(2)$  антиферромагнитной матрицы плоскости  $\text{CuO}_2$ . Разделение при низких температурах ядер Cu(1) на два типа по скоростям продольной и поперечной релаксации свидетельствует о локализации допированных дырок, вероятно в ограниченных областях в окрестности ионов-примесей или дефектов кристаллической структуры.

В Таблице 1 собраны данные по доле быстрорелаксирующих ядер Cu(1) и температуре пика в скорости поперечной релаксации ядер Cu(1) во всех исследованных образцах, ниже которой магнитные флуктуации, вызванные движением дырок, замерзают. Эти данные сравниваются на Рис.10 с температурой  $T_f$  образования фазы спинового стекла и с температурой  $T_g$  образования фазы кластерного спинового стекла в образцах  $\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  [4,22].



**Рис. 10.**  $T_f$  и  $T_g$  в слабодопированных  $YBa_2(Cu_{1-y}Li_y)_3O_{6+x}$  и  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_6$ . SG и CSG обозначают на рисунке фазу спинового стекла и кластерного спинового стекла. Пунктир – граница между SG и CSG для  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_6$ .

(Рис.10), характерным для температуры перехода спиновой системы Cu(2) в состояние кластерного спинового стекла. При  $p_c < 0.02$  магнитные флуктуации «замерзают» при температуре, возрастающей с ростом допирования плоскости  $CuO_2$ . В образцах состава  $La_2Cu_{1-y}Li_yO_4$  эта граница между двумя магнитными неупорядоченными состояниями спиновой системы в плоскости  $CuO_2$  была определена как  $y = p_c \sim 0.03$  [23], что недалеко от наших оценок  $p_c$  в  $YBa_2(Cu_{1-y}Li_y)_3O_{6+x}$ . Исследования антиферромагнитных слабодопированных  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  методом вращения мюонных спинов [24] показали переход в новое низкотемпературное состояние, которое авторы связали с «замерзанием» допированных дырок, населяющих обогащенные дырками домены. Температура «замерзания» снижается с допированием при  $x > 0.2$ , что соответствует экспериментальным данным в  $YBa_2Cu_3O_{6.25}$  и  $YBa_2Cu_3O_{6.27}$ , полученных в рамках нашей работы.

Таблица 1. Доля плоскости  $CuO_2$ , занятая допированными дырками в исследованных образцах и температура максимума в  $T_2^{-1}(T)$ .

Образец	Содержание дырок на узел Cu(2), $p_h$	Температура максимума в $T_2^{-1}(T)$ , К	Доля быстро релаксирующих ядер Cu(1), $P$	Доля $CuO_2$ , занятая дырками, $F$
$Y_{0.98}Ca_{0.02}Ba_2Cu_3O_{6.016}$	0.01	32	0.63(1)	0.38 – 0.40
$Y_{0.96}Ca_{0.04}Ba_2Cu_3O_{6.006}$	0.02	38	0.85(1)	0.60 – 0.62
$YBa_2(Cu_{0.995}Li_{0.005})_3O_{6.058}$	0.0075	22	0.27(3)	0.12 – 0.16
$YBa_2(Cu_{0.99}Li_{0.01})_3O_{6.09}$	0.015	14.85	0.57(1)	0.33 – 0.35
$YBa_2(Cu_{0.98}Li_{0.02})_3O_{6.086}$	0.03	13	0.85(1)	0.60 – 0.62
$YBa_2(Cu_{0.96}Li_{0.04})_3O_{6.051}$	0.06	8	0.86(1)	0.61 – 0.64
$YBa_2(Cu_{0.94}Li_{0.06})_3O_{6.092}$	0.09	12	0.89(4)	0.61 – 0.74
$YBa_2Cu_3O_{6.25}$	$\approx 0.02^*$	18.2	0.71(2)	0.44 – 0.48
$YBa_2Cu_3O_{6.27}$	$\approx 0.028^*$	17	0.77(3)	0.49 – 0.55

\* Рассчитано по формуле  $p_h \cong 0.4 \cdot (x - x_0)$ , ( $x \leq 6.70$ ,  $x_0 \cong 6.20$ )

Результаты наших экспериментов свидетельствуют, что медно-кислородная плоскость разбивается на обогащенные дырками и обедненные дырками области, причем скорость поперечной и продольной релаксации

В образцах  $YBa_2(Cu_{1-y}Li_y)_3O_{6+x}$  температура замерзания магнитных флуктуаций, определяемая нами как температура пика в скорости поперечной релаксации ядер Cu(1), демонстрирует качественно различное поведение с допированием. Граница между двумя фазами магнитного неупорядоченного состояния в плоскости  $CuO_2$  на фазовой диаграмме находится в интервале  $p_h = (0.02 - 0.025)$ . Далее будем принимать ее, как  $p_c \sim 0.02$ . При  $p_c > 0.02$  температура замерзания магнитных флуктуаций снижается с допированием, демонстрируя хорошее согласие с законом  $T_g \sim 1/p_h$

$^{63}\text{Cu}(1)$  в обедненных дырками областях практически равна скорости релаксации  $^{63}\text{Cu}(1)$  в недопированных антиферромагнитных составах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ . Доля плоскости  $\text{CuO}_2$ , занятая допированными дырками, может быть оценена, если известна максимальная доля быстро релаксирующих ядер  $\text{Cu}(1)$ . Путем несложного расчета легко получить для случая некоррелированного движения дырок в соседних плоскостях  $\text{CuO}_2$ , что искомая доля плоскости  $F$  связана с долей быстро релаксирующих ядер как  $F = 1 - \sqrt{1 - P}$ . Для расчета величины  $F$  использовались только данные по долям быстро релаксирующих ядер в поперечной релаксации  $\text{Cu}(1)$ , ввиду сложности процедуры обработки кривых восстановления продольной намагниченности ядер  $\text{Cu}(1)$  и, соответственно, меньшей надежности получаемых параметров. Результаты представлены в Таблице 1. Табличные данные свидетельствуют, что в наименее допированных «литиевых» образцах ( $y = 0.005, 0.01$  и  $0.02$ ) увеличение допирования медно-кислородной плоскости ведет к почти пропорциональному увеличению доли плоскости  $\text{CuO}_2$ , занятой дырками, т.е.  $F \sim p_h$ . Этот факт кажется естественным, если предположить, что допированные дырки локализируются в окрестности иона-примеси  $\text{Li}^+$ . Допирование большее, чем  $y = 0.02$ , приводит к перекрытию областей вокруг  $\text{Li}^+$ , где локализируются дырки, приводя к отклонению от линейной зависимости вида  $F \sim p_h$ .

Следующие факты свидетельствуют в пользу большей связи допированных дырок с ионами  $\text{Li}^+$ , чем с ионом  $\text{Ca}^{2+}$ . Во-первых, значительно меньшее допирование плоскости в «кальциевых» образцах дает сходные эффекты в продольной и поперечной релаксации ядер  $\text{Cu}(1)$  (скорость релаксации, коэффициент  $N$  и доля быстро релаксирующих ядер), по сравнению с «литиевыми» образцами. Во-вторых, характер спада сигнала спинового эха ядер  $\text{Cu}(1)$  на пике, наблюдающемся при  $T \sim 65$  К, свидетельствует, что в «кальциевых» образцах ускоряется релаксация всех ядер в цепях  $\text{CuO}$  даже при минимальном допировании  $\sim 0.01$  дырок на один узел  $\text{Cu}(2)$ . В «литиевых» образцах аналогичный эффект, достижимый при распределении дырок всюду в плоскости  $\text{CuO}_2$ , наблюдается только при содержании дырок, превышающем  $\sim 0.03$  на узел  $\text{Cu}(2)$ . В-третьих, измерения в наших «литиевых» и «кальциевых» образцах температуры  $T_N$  методом  $\mu\text{SR}$  показали, что  $T_N$  в «литиевых» образцах значительно выше, чем в «кальциевых» при одинаковом уровне допирования (см. Рис.1). Также, при равном допировании доля быстрорелаксирующих ядер  $\text{Cu}(1)$  в «литиевых» образцах оказывается меньшей, чем в «кальциевых».

## ВЫВОДЫ:

1. В результате наших исследований методами ЯМР/ZFNMR  $^7\text{Li}$  и ЯКР  $^{63}\text{Cu}(1)$  слабодопированных антиферромагнитных составов  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Li}_y)_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ,  $y = 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06$ ),  $\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ,  $z = 0.02, 0.04$ ) и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x \approx 0.25, 0.27$ ) была продемонстрирована общность в этих соединениях динамики допированных дырок и картины распределения зарядов и спинов в плоскости  $\text{CuO}_2$  исследованных составов.

2. При высоких температурах (выше  $\sim 100$  К) дырки распределены в плоскости равномерно и движутся свободно. Движение допированных дырок замедляется при понижении температуры, частота магнитных флуктуаций уменьшается, что сначала проявляется в виде пика в скорости продольной ядерной релаксации Cu(1), а при еще более низких температурах – в виде пика в скорости поперечной релаксации ядер Cu(1). По мере замедления движения допированных дырок в плоскости CuO<sub>2</sub>, электростатический потенциал примесных ионов Li<sup>+</sup> и Ca<sup>2+</sup> оказывает все большее воздействие на динамику дырок. В результате во всех исследованных слабодопированных образцах в плоскости CuO<sub>2</sub> при низких температурах образуются области, обедненные и обогащенные дырками, вероятно связанные с локализацией дырок в окрестности примесных ионов Ca<sup>2+</sup> и Li<sup>+</sup> или дефектов. В обедненных дырками областях существует дальний антиферромагнитный порядок спинов Cu<sup>2+</sup>(2).
3. В зависимости от уровня допирования, в медно-кислородной плоскости CuO<sub>2</sub> наблюдается переход спиновой системы в неупорядоченное магнитное состояние типа спинового стекла или кластерного спинового стекла при характерной температуре  $T_f$  или  $T_g$ . Граница между двумя неупорядоченными магнитными состояниями была определена как  $p_c \sim 0.035$  в  $Y_{1-z}Ca_zBa_2Cu_3O_{6+x}$  [4] и как  $p_c \sim 0.02-0.025$  в  $YBa_2(Cu_{1-y}Li_y)_3O_{6+x}$  в наших экспериментах по ЯКР <sup>63</sup>Cu(1). Вероятно, при дальнейшем снижении температуры  $T < T_{f,g}$  происходит «замерзание» допированной дырки.
4. Установлено, что допированные дырки в образцах  $YBa_2(Cu_{1-y}Li_y)_3O_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ,  $y = 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06$ ) сильнее связаны с примесным «внутри-плоскостным» ионом Li<sup>+</sup>, чем с «вне-плоскостным» ионом Ca<sup>2+</sup> в  $Y_{1-z}Ca_zBa_2Cu_3O_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ,  $z = 0.02, 0.04$ ).

### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

- [1] Matsuda M., Lee Y.S., Grevin M., Kastner M.A., Birgeneau R.J., Yamada K., Endoh Y., Boni P., Lee S.-H., Wakimoto S. and Shirane G. Freezing of anisotropic spin clusters in  $La_{1.98}Sr_{0.02}CuO_4$  // Phys. Rev. B. 2000. V.61. N6. P.4326-4333.
- [2] Ando Y., Segawa K., Komiya S. and Lavrov A.N. Electrical resistivity from self-organized one dimensionality in high-temperature superconductors // Phys. Rev. Lett. 2002. V.88. N13. P.137005 (4 pages).
- [3] Chou F.C., Borsa F., Cho J.H., Johnston D.C., Lascialfari A., Torgeson D.R. and Ziolo J. Magnetic phase diagram of lightly doped  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  from <sup>139</sup>La nuclear quadrupole resonance // Phys. Rev. Lett. 1993. V.71. N14. P.2323-2326.
- [4] Niedermayer Ch., Bernhard C., Blasius T., Golnik A., Moodenbaugh A. and Budnick J.I. Common phase diagram for antiferromagnetism in  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  and  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_6$  as seen by muon spin rotation // Phys. Rev. Lett. 1998. V.80. N17. P.3843-3846.
- [5] Gooding R.J. Skyrmion ground states in the presence of localizing potentials in weakly doped CuO<sub>2</sub> planes // Phys. Rev. Lett. 1991. V.66. N17. P.2266-2269; Gooding R.J., Salem N.M. and Mailhot A. Theory of coexisting transverse-spin

- freezing and long-ranged antiferromagnetic order in lightly doped  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  // Phys. Rev. B. 1994. V.49. N9. P.6067-6073.
- [6] Timm C. and Bennemann K.H. Doping dependence of the Neel temperature in Mott-Hubbard antiferromagnets: effect of vortices // Phys. Rev. Lett. 2000. V.84. N21. P.4994-4997.
- [7] Alloul H., Bobroff J., Gabay M. and Hirschfeld P.J. Defects in correlated metals and superconductors // Rev. Mod. Phys. 2009. V.81. N1. P.45-108.
- [8] Sanna S., Allodi G., Concas G. and De Renzi R. The underdoped region of the phase diagram of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  // J. Supercond. 2005. V.18. P.169-172.
- [9] Graf T., Triscone G. and Muller J. Variation of the superconducting and crystallographic properties and their relation to oxygen stoichiometry of highly homogeneous  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  // J. Less-common Met. 1990. V.159. P.349-361.
- [10] Tranquada J.M., Sternlieb B.J., Axe J.D., Nakamura Y., Uchida S. Evidence for stripe correlations of spins and holes in copper oxide superconductors // Nature. 1995. V.375. N6532. P.561-563.
- [11] Matsuda M., Fujita M., Yamada K., Birgeneau R.J., Endoh Y., Shirane G. Electronic phase separation in lightly-doped  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  // Phys. Rev. B. 2002. V.65. 134515 (6 pages).
- [12] H. Alloul, J. Bobroff, M. Gabay and P. Hirschfeld. Defects in correlated metals and superconductors // Rev. Mod. Phys. 2009. V.81. P.45-108.
- [13] Maury F., Nicolas-Francillon M., Mirebeau I. and Bouree F. Antiferromagnetism in Li substituted  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  studied by neutron powder diffraction measurements // Physica C. 2001. V.353. P.93-102.
- [14] Maury F., Mirebeau I., Nicolas-Francillon M., and Bouree F. Hole doping by Li substitution and antiferromagnetism in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  studied by neutron powder diffraction measurements // Eur. Phys. J. B. 2002. V.27. P.459-466.
- [15] Sarrao J.L., Young D.P., Fisk Z., Moshopoulou E.G., Thompson J.D., Chakoumakos B.C., and Nagler S.E. Structural, magnetic, and transport properties of  $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$  // Phys. Rev. B. 1996. V.54. N17. P.12014-12017.
- [16] Bobroff J., MacFarlane W.A., Alloul H., Mendels P., Blanchard N., Collin G. and Marucco J.F. Spinless impurities in high- $T_C$  cuprates: Kondo-like behavior // Phys. Rev. Lett. 1999. V.83. N21. P.4381-4384.
- [17] Kastner M.A., Birgeneau R.J., Chen C.Y., Chiang Y.M., Gabbe D.R., Jansen H.P., Junk T., Peters C.J., Picone P.J., Tineke Thio, Thurston T.R. and Tuller H.L. Resistivity of nonmetallic  $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_{4-\delta}$  single crystals and ceramics // Phys. Rev. B. 1988. V.37. N1. P.111-117; Rykov A.I., Yasouka H., and Ueda Y. Charge transfer to the local singlet states as a function of Li content in  $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$  and  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$  // Physica C. 1995. V.247. N3-4. P.327-339.
- [18] Janossy A., Feher T., and Erb A. Diagonal antiferromagnetic easy axis in lightly hole doped  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ . // Phys. Rev. Lett. 2003. V.91. 177001 (4 pages).
- [19] Abe H., Yasuoka H., Hirai A. Spin echo modulation caused by the quadrupole interaction and multiple echoes. // J. Phys. Soc. Japan. 1966. V.21. N1. P.77-89.
- [20] Jang S.G., Bucci C., De Renzi R., Guidi G., Varotto M., Serge C., Radaelli P. Low-energy spin fluctuations in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$  and  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . A Cu(1) T<sub>1</sub> NQR study // Physica C. 1994. V.226. P.301-310.
- [21] Matsumura M., Yamagata H., Yamada Y., Ishida K., Kitaoka Y., Asayama K., Takagi H., Iwabuchi H. and Uchida Sh. Observation of secondary magnetic

- transition in tetragonal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  ( $6.1 \leq x \leq 6.4$ ). // Journal of Phys. Soc. of Japan. 1989. V.58. N3. P.805-808.
- [22] Stronach C.E., Noakes D.K., Wan X., Niedermayer Ch., Bernhard C. and Ansaldo E.J. Zero-field muon-spin-rotation study of hole antiferromagnetism in low-carrier-density  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  // Physica C. 1999. V.311. P.19-22.
- [23] Sasagawa T., Mang P.K., Vajk O.P., Kapitulnik A. and Greven M. Bulk magnetic properties and phase diagram of Li-doped  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ : Common magnetic response of hole-doped  $\text{CuO}_2$  planes // Phys. Rev. B. 2002. V.66. N18. P.184512 (5 pages).
- [24] Sanna S., Allodi G., De Renzi R. The freezing of spin and charge at low temperature in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  // Solid State Communication. 2003. V.126. P.85-91.

### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. А.В.Савинков, А.В.Дуглав. *Динамика зарядов и спинов в соединении  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , допированных литием: исследования методом ЯКР  $\text{Cu}(1)$* . Российская молодежная научная школа "Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений". Казань, 1-3 ноября 2001 г. Труды, стр.90-92.
2. А.В.Савинков, А.В.Дуглав. *Неоднородная электронная и спиновая структура  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , допированных литием: исследования методом ЯКР  $\text{Cu}(1)$* . Российская молодежная научная школа "Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений". Казань, 20-22 ноября 2002 г. Труды, стр.79-83.
3. А.В.Савинков, А.В.Дуглав. *Неоднородная электронная и спиновая структура  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.35$ ) и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , допированных литием и кальцием: исследования методом ЯКР  $\text{Cu}(1)$* . Российская молодежная научная школа "Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений". Казань, 11-13 ноября 2003 г. Труды, стр.68-71.
4. А.В.Савинков, А.В.Дуглав. *Неоднородная электронная и спиновая структура  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , допированных кальцием: исследования методом ЯКР  $\text{Cu}(1)$* . IV Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века», Казань, 16-17 марта 2004 г. Тезисы докладов, стр.68.
5. A.V.Dooglav, A.V.Savinkov *Study of electronic phase separation in lightly doped antiferromagnetic  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3$  with calcium by  $\text{Cu}(1)$  NQR*. Annual International Symposium and Summer School "Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter", 12-16 July 2004, Saint Petersburg (Russia).
6. A.V.Dooglav, A.V.Savinkov, H.Alloul, P.Mendels, N. Blanchard and G. Collin. *Electronic phase separation in antiferromagnetic  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  lightly doped with calcium as seen from  $\text{Cu}(1)$  NQR*. Accepted to International Conference "Nanoscale properties of condensed matter probed by resonance phenomena", 15-19 August 2004, Kazan (Russia).
7. A.V.Dooglav, A.V.Savinkov. *Inhomogeneous distribution and influence of doped holes on magnetic properties of  $\text{CuO}_2$ -plane in lightly doped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  cuprates* // The Physical Society of Japan, Hokuriku branch, regular lecture meeting,

technology department of Toyama University, Toyama, Japan, 4 of the December 2004, abstracts book, p.33.

8. A.V. Savinkov, A. V. Dooglav, H. Alloul, P. Mendels, J. Bobroff, G. Collin, and N. Blanchard. *Dynamics and distribution of doped holes in the  $\text{CuO}_2$  plane of slightly doped  $\text{Y}_{1.3}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  studied by  $\text{Cu}(1)$  NQR*. **Phys. Rev. B**, Vol. 79, p.014513 (2009).
9. A.V. Savinkov, A. V. Dooglav, H. Alloul, P. Mendels, J. Bobroff, G. Collin, and N. Blanchard. *Dynamics and distribution of doped holes in the  $\text{CuO}_2$  plane of slightly doped antiferromagnetic  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{Li}_z)_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.1$ ) studied by  $\text{Cu}(1)$  NQR* // **JETP Letters**, v.91, p.89 (2010).