

Ян-теллеровские центры и псевдоспиновые эффекты в медь-кислородных ВТСП

© А.С. Москвин, А.С. Овчинников, О.С. Ковалев

Уральский государственный университет,
620083 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 13 мая 1997 г.)

В рамках псевдоспинового подхода рассмотрены особенности проявления ян-теллеровской природы полярных центров в медных оксидах. Появление релаксационных псевдоспиновых (диполь-квадрупольных) мод и псевдоспин-фононного взаимодействия приводит к ряду аномалий в неупругом рассеянии нейтронов. Эффект Яна-Теллера в полярных центрах приводит к смене характера тетра-орто-перехода в системах $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ при увеличении концентрации x . Указана возможность появления флуктуационных доменных наноструктур.

Десять лет интенсивных экспериментальных и теоретических исследований, прошедших после открытия медь-кислородных ВТСП [1], хотя и не дали ответа на принципиальный вопрос о природе ВТСП, но привели к накоплению огромного числа фактов, свидетельствующих о необычайной сложности этих систем и важной роли зарядовых, структурных и спиновых степеней свободы, т.е. "многомодовым" характером основного состояния. Именно такой многомодовый зарядово-структурно-спиновый характер основного состояния медных оксидов заложен в модели полярных ян-теллеровских (ЯТ) центров [2–5], которая в рамках единого подхода позволяет естественным образом объяснить особенности физического поведения медных оксидов.

Эта модель является естественным обобщением и развитием идеи ЯТ-полярона, давшей толчок пионерским исследованиям Мюллера и Беднорца, завершившимся открытием ВТСП в медных оксидах [1]. Идея ЯТ-полярона продолжает успешно развиваться школой профессора К.А. Мюллера, а результаты недавних исследований [6] позволяют говорить об экспериментальном обнаружении ЯТ-центров в ВТСП-системах на основе La_2CuO_4 .

В данной работе мы рассмотрим ряд экспериментальных проявлений ЯТ-природы CuO_4 -центров в статических и динамических структурных свойствах медных оксидов с интерпретацией ряда экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов.

1. Электронная структура медь-кислородных кластеров. Полярные ян-теллеровские центры

Квадратный кластер CuO_4 в составе CuO_2 -плоскостей является основным элементом кристаллической и электронной структуры медь-кислородных ВТСП. Валентные электронные состояния кластера CuO_4 формируются из валентных состояний соответствующих атомов: пяти $\text{Cu}3d$ -орбиталей (d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$, d_{yz} , d_{xy}) и трех $\text{O}2p$ -орбиталей ($p_{x,y,z}$) для каждого из четырех атомов кислорода, тогда для кластера CuO_4 в соответствии с

точной группой симметрии D_{4h} можно ввести пять типов гибридных $\text{Cu}3d$ - $\text{O}2p$ -орбиталей (a_{1g} , b_{1g} , b_{2g} , e_g), а также ряд чисто кислородных $\text{O}2p$ -орбиталей a_{1u} , a_{2u} , b_{1u} , b_{2u} , e_u .

В исходных ("родительских") диэлектрических фазах медь-кислородных ВТСП типа $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (при $x=0$) кластер CuO_4 имеет условно ионный характер CuO_4^{6-} , что при учете только $\text{Cu}3d$ - и $\text{O}2p$ -валентных состояний соответствует одной "дырке" в остове из полностью заполненных $\text{Cu}3d$ - и $\text{O}2p$ -орбиталей. Локализация этой дырки в одном из $\text{Cu}3d$ -состояний соответствует ионному составу кластера ($\text{Cu}^+ + 4\text{O}^{2-}$) или d^9 -центру. Кластер CuO_4^{6-} с дыркой, локализованной на ионах кислорода (лигандах), иногда обозначают как $d^{10}\underline{L}$ -центр, где \underline{L} обозначает дырку на лигандах. Наряду с исходным CuO_4^{6-} -центром введем два типа "полярных" центров: электронный CuO_4^{7-} -центр, в простейшем приближении имеющий полностью заполненные $\text{Cu}3d$ - и $\text{O}2p$ -оболочки (d^{10} или Cu^{1+} -центр), а также "дырочный" CuO_4^{5-} -центр с двумя дырками, которым соответствует набор конфигураций типа γ_1 , γ_2 ($\gamma_{1,2} = a_{1g}, b_{1g}, \dots$) в "молекулярном" представлении или d^8 , $d^9\underline{L}$, $d^{10}\underline{L}^2$ в "атомном" представлении.

На рис. 1 представлен результат модельного расчета энергетического спектра исходного кластера CuO_4^{6-} . Основное состояние соответствует b_{1g} -дырке, имеющей преимущественно медный $d_{x^2-y^2}$ -характер, что подтверждается многочисленными расчетами и рядом экспериментальных данных, "чувствительных" к симметрии основного состояния кластера. Стрелками на рис. 1 указаны разрешенные электродипольные переходы с переносом заряда $b_{1g} - e_u(\pi)$, $b_{1g} - b_{2u}$, $b_{1g} - e_u(\sigma)$, определяющие основной вклад в поглощение медь-кислородных систем на основе CuO_4 -кластеров в широком диапазоне энергий (1.5–5 eV).

На первый взгляд анализ электронной структуры и энергетического спектра "родительских" фаз не обнаруживает каких-либо экзотических особенностей, если к ним не относить наблюдаемого в этих системах антиферромагнетизма, связанного с сильным антиферро-

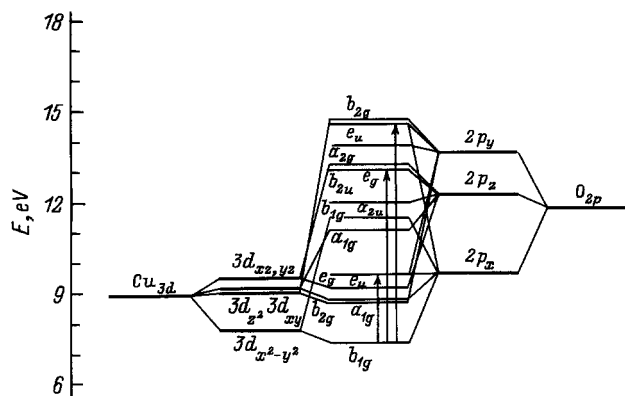


Рис. 1. Модельный энергетический спектр кластера CuO_4^{6-} . Стрелками указаны разрешенные электродипольные переходы с переносом заряда.

магнитным обменным взаимодействием b_{1g} -дырок. Вместе с тем следует обратить внимание на одну важную деталь — ”экситонно-зонную” форму фундаментальной полосы оптического поглощения в области 1.5–3.0 eV (рис. 2), ярко выраженную в системах типа R_2CuO_4 , ($\text{R} = \text{La, Nd, Eu, Gd}$), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Экситонно-зонная форма полосы, связанной с переходом $b_{1g} - e_u(\pi)$, свидетельствует о наличии сильных корреляционных эффектов в $e_u(\pi)$ -состояниях, фактически о существовании двух типов $e_u(\pi)$ -состояний: сильнокоррелированного (локализованного) и слабокоррелированного (делокализованного, или зонного). Эта особенность дырочных $e_u(\pi)$ -состояний связана с максимальной для них плотностью дырок на атомах кислорода и с наличием электронного вырождения (дублета e_u^x, e_u^y -состояний). Судя по экспериментальным данным, энергия корреляции для $e_u(\pi)$ -состояния может превышать 0.5 eV. Рост плотности O_{2p} -дырок в дырочном кластере CuO_4^{5-} будет сопровождаться увеличением корреляционного расщепления $e_u(\pi)$ -состояний, что вместе с эффектами конфигурационного взаимодействия [3] приведет к резкому понижению энергии ${}^{1,3}E_u$ -термов конфигурации $b_{1g}e_u^*$ (с корреляционным $e_u(\pi)$ -подуровнем) и их сближению с синглетом Жанга–Райса ${}^1A_{1g}$ основной конфигурации типа b_{1g}^2 . На рис. 2 схематически представлен фрагмент энергетического спектра кластеров CuO_4^{6-} и CuO_4^{5-} с учетом действия корреляционных эффектов, а также качественная картина ”корреляционного расщепления” оптического $b_{1g} - e_u(\pi)$ -перехода, формирующего фундаментальную полосу поглощения оксидов, при введении дырки в CuO_4^{6-} -кластер с образованием ”знаменитой” низкочастотной полосы поглощения в среднем ИК-диапазоне, связанной с переходами $(b_{1g}^2) {}^1A_{1g} - (b_{1g}e_u^*) {}^1E_u$.

Псевдовырожденные в системе термов ${}^1A_{1g}, {}^{1,3}E_u$, отличающихся орбитальной симметрией, четностью и спиновой мультиплетностью, приводит к появлению сильных электронных, спиновых и электронно-колебательных корреляций с активным участием и взаи-

модействием всех мод (орбитальных, спиновых и структурных). Прежде всего оно может привести к псевдо-эффекту Яна–Теллера, сопровождаемому неустойчивостью высокосимметричной (квадратной) конфигурации CuO_4^{5-} -центра относительно смещений атомов, понижающих симметрию кластера, с одновременным снятием электронного псевдовырождения. Эффект Яна–Теллера для триплетного 3E_u -терма или сильный псевдоэффект Яна–Теллера для близких синглетных термов ${}^1A_{1g}$ и 1E_u в дырочном полярном центре приводят к сложному многоявному адиабатическому потенциалу и определенной туннельной структуре основного состояния. Симметрия электронных состояний в основном (${}^1A_{1g}, {}^{1,3}E_u$)-мультиплете определяет колебательные моды, активные в линейном ЯТ-эффекте, а именно симметризованные ядерные смещения $\hat{Q}_{b_{1g}}, \hat{Q}_{b_{2g}}$ (ромбические или квадрупольные моды) и $\hat{Q}_{e_u^x}, \hat{Q}_{e_u^y}$ (дипольные моды), а также глобальные минимумы адиабатического потенциала. Для спинового триплета 3E_u -уровня они представляют собой два эквивалентных квадрупольных минимума ($\pm \hat{Q}_{b_{1g}}^0$ или $\pm \hat{Q}_{b_{2g}}^0$) стандартной $E-(b_{1g} + b_{2g})$ ЯТ-задачи [7]. Синглетные термы ${}^1A_{1g}$ и 1E_u гибридизуются с образованием ”ян-теллеровских мод” двух типов ($E_u B_{1g}$ или $E_u B_{2g}$) к ”квадруплетом” дипольно-квадрупольных минимумов типа $(\hat{Q}_{b_{1g}}^0, \pm \hat{Q}_{e_u^x}^0), (-\hat{Q}_{b_{1g}}^0, \pm \hat{Q}_{e_u^y}^0)$ или $(\hat{Q}_{b_{2g}}^0, \pm \hat{Q}_{e_u^x}^0), (-\hat{Q}_{b_{2g}}^0, \pm \hat{Q}_{e_u^y}^0)$ на нижнем гибридном (${}^1A_{1g} + {}^1E_u$)-листе адиабатического потенциала. В результате эффекта Яна–Теллера в нашем случае получаются четыре энергетически эквивалентные конфигурации кластера CuO_4^{5-} с отличными от нуля дипольными и квадрупольными моментами, а также с коррелированными с ними электронной и спиновой плотностью. Таким образом, дырочный центр CuO_4^{5-} характеризуется сложным основным состоянием с наличием квантованных структурных и спиновых степеней свободы. Характер искажений CuO_4 -кластера в четырех ямах нижней ветви адиабатического потенциала синглетного полярного ЯТ-центра схематически представлен на рис. 3. В состояниях $\varphi_1 - \varphi_4$, локализованных в ямах 1–4,

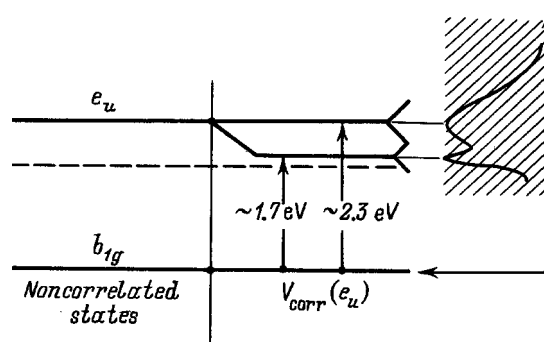


Рис. 2. Фрагмент энергетического спектра кластера CuO_4^{6-} , иллюстрирующий экситонно-зонную природу полосы фундаментального поглощения в медных оксидах на основе CuO_4 -кластеров. Штриховой линией указано положение преимущественно $3d$ -состояний.

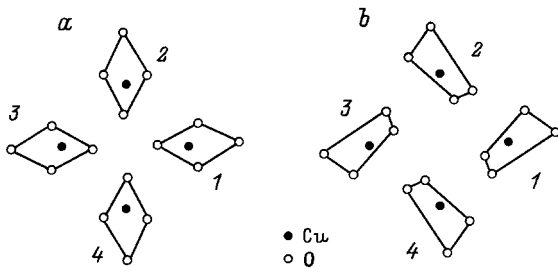


Рис. 3. Характер искажений CuO_4 -кластера в четырех ямах нижней ветви адиабатического потенциала для $b_{1g} - e_u^-$ (a) и $b_{2g} - e_u^-$ -вариантов (b).

определены компоненты электрического дипольного и электрического квадрупольного моментов. Тип ЯТ-моды ($E_u B_{1g}$ или $E_u B_{2g}$) основного состояния ЯТ-центра имеет принципиальное значение для физики медь-кислородных ВТСП и определяется конкуренцией вибронных констант для $\text{Cu}3d\text{-O}2p\text{-}$ и $\text{O}2p\text{-O}2p\text{-}$ связей, стабилизирующих соответственно $E_u B_{1g}$ - и $E_u B_{2g}$ -моды. На рис. 4 схематически представлен результат учета эффекта Яна–Теллера для $(^1A_{1g}, ^1,^3E_u)$ -мультиплета. Туннельная структура основного состояния синглетного ЯТ-центра включает дублет и два синглета, относительное расположение которых определяется знаком и величиной туннельных параметров Δ_d и Δ_q . Анализ адиабатического потенциала позволяет ввести для описания ЯТ-мод два типа псевдоспинов 1/2-”дипольный” (σ^d) и ”квадрупольный” (σ^q).

Прямое указание на существование дырочных синглет-триплетных ЯТ-центров в медных оксидах дает анализ экспериментальных результатов работы [8], в которой исследованы спектры ЯКР ядер меди в специально синтезированном оксиде $\text{La}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ с дырочными CuO_4^{5-} -центрами. Авторы обнаружили существование спинового триплета, расположенного на расстоянии ≈ 0.13 eV от основного спинового синглета. Аномально слабая температурная зависимость спин-решеточной релаксации при низких температурах указывала на существование неспиновой мультиплетной структуры основ-

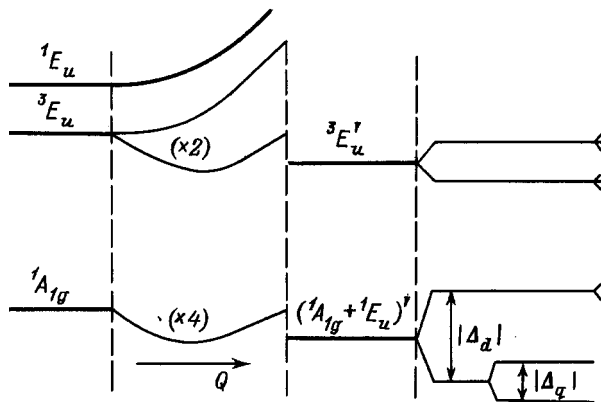
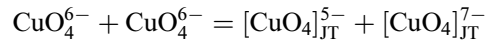


Рис. 4. Структура нижних энергетических уровней полярного ЯТ-центра.

ного состояния. И наконец, было обнаружено существование неэквивалентных кластеров CuO_4^{5-} , что типично для условий статического эффекта Яна–Теллера.

2. Ян-теллеровская решетка и псевдоспиновые эффекты в медных оксидах

Аномальный характер электронно-колебательных взаимодействий в полярных CuO_4 -кластерах создает основу нового модельного описания физического поведения медь-кислородных ВТСП. Переход к полярным конфигурациям в этих системах сопровождается переходом к условиям сильного псевдоэффекта Яна–Теллера с образованием полярных ЯТ-центров, т.е. дырочных кластеров $[\text{CuO}_4]_{\text{JT}}^{5-}$ и электронных $[\text{CuO}_4]_{\text{JT}}^{7-}$. В результате CuO_2 -плоскости медных оксидов становятся неустойчивыми относительно реакции диспропорционирования



с образованием системы полярных ЯТ-центров (дырочных и электронных), отличающихся локальным бозоном, или двумя электронами, спаренными в полностью заполненной оболочке [2–5]. Новую фазу можно рассматривать как систему локальных бозонов, движущихся в решетке дырочных ЯТ-центров.

Таким образом, мы приходим к обобщенной модели квантового решеточного Бозе-газа (жидкости) с наличием структурных и спиновых степеней свободы в ЯТ-решетке. Медные оксиды в новой модели рассматриваются как системы, неустойчивые относительно образования зародышей фазы полярных ЯТ-центров. Центрами зародышеобразования, вообще говоря, являются различные неоднородности потенциала, в частности кислородные вакансии, ионы замещения и т.д. Естественно, что центры зародышеобразования остаются и в развитой фазе полярных центров, внося в нее существенную неоднородность.

Отметим, что дырочный полярный центр CuO_4^{5-} в новой модели фактически рассматривается как эффективный центр конденсации электронных пар с образованием локальных бозонов.

Изолированная ЯТ-решетка медного оксида может рассматриваться как система квантованных электрических дипольных и квадрупольных моментов или соответствующих псевдоспинов, локализованных в CuO_2 -плоскостях. Наличие общего иона кислорода у любых ближайших CuO_4 -центров приводит к очень сильным короткодействующим кинематическим корреляциям псевдоспинов, которые сосуществуют с достаточно далекодействующими электростатическими корреляциями.

Возможные типы псевдоспинового или кооперативного ЯТ-упорядочения (рис. 5) можно классифицировать так же, как ”замороженные” фонные моды $\Gamma(\mathbf{Q})$ со значениями \mathbf{Q} , соответствующими определенным

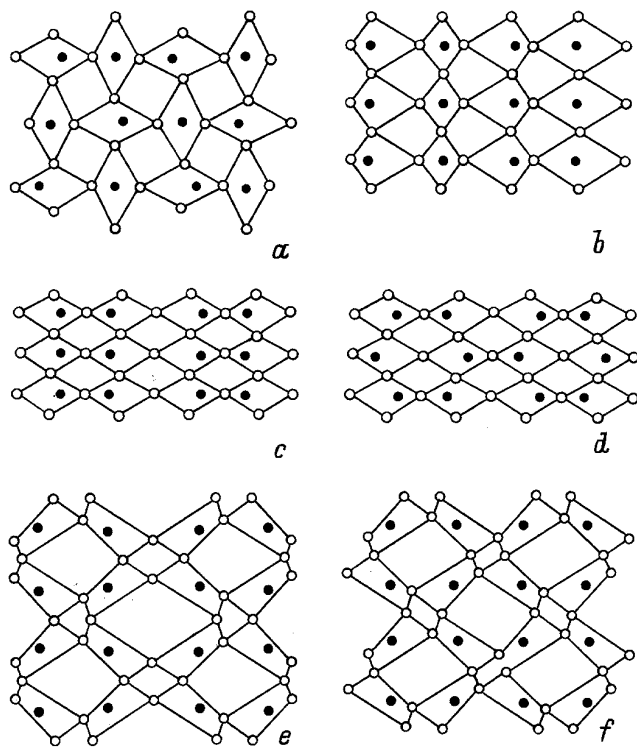


Рис. 5. Различные варианты псевдоспинового упорядочения в CuO_2 -плоскости.

соизмеримым или "слабосоизмеримым" (при учете возможного изменения средних параметров решетки) сверхструктурам. Например, на рис. 5, *c, d* приведены варианты "антиферро"-структур с волновыми векторами $\mathbf{Q}_0 = (0.5, 0, 0)$ и $(0.5, 0.5, 0)$ соответственно. Естественно, что псевдоспиновые моды будут сильно взаимодействовать с обычными модами смещений атомов решетки, и прежде всего с локализованными в CuO_2 -плоскости ("плоскостными") E_u, B_{1g} (stretching)- или B_{2g} (scissors)-смещениями атомов в CuO_4 -кластерах, а также пространственными поворотами CuO_4 -кластеров как целого (buckling, tilting, twisting, modes).

В результате для описания мод коллективных смещений в решетке медных оксидов необходимо привлекать полный набор локальных смещений CuO_4 -кластеров, включая и поворотные (аксиальные) a_{2g} - и e_g -моды. В целом задача определения псевдоспиновой структуры должна решаться самосогласованным образом, в частности как составная часть общей задачи поиска минимума упругой энергии решетки. Ее анализ типичен для систем с кооперативным ЯТ-упорядочением, а упрощенные варианты рассматривались в теории сегнетоэлектричества [9].

Особенностью медных оксидов является наличие сильных динамических и статических зарядовых флуктуаций, связанных как с движением локальных бозонов, так и со статической зарядовой неоднородностью. Зарядовые флуктуации ограничивают возможности установления дальнего псевдоспинового порядка, допуская существо-

вание псевдоспиновых флуктуаций с определенной корреляционной длиной и временем жизни. Слоистая квазидвумерная структура оксидов также не способствует установлению дальнего псевдоспинового порядка. Далее мы будем использовать понятие упорядочивающейся (релаксационной) псевдоспиновой моды, характеризующейся корреляционной длиной и временем релаксации.

Плоскостные моды смещений решетки, наиболее сильно связанные с псевдоспиновыми модами, имеют, как правило, высокие энергии, что делает решетку оксидов достаточно устойчивой относительно развитых псевдоспиновых флуктуаций. Несмотря на это, макроскопическая кристаллическая симметрия фазы полярных ЯТ-центров и исходной родительской фазы могут различаться, что делает возможным использование относительно простых методов дифракции рентгеновских лучей и нейтронов для идентификации разделения фаз. Такая ситуация реализуется в системе $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, где разделение фаз с различной кристаллической структурой подтверждено как прямыми, так и косвенными методами [10]. Практически во всех остальных ВТСП-системах, по-видимому, макроскопическая симметрия "старой" и "новой" фаз совпадает, что делает обнаружение псевдоспиновых флуктуаций возможным только при использовании специальных методов типа парного корреляционного анализа (PDF), а также эффектов псевдоспифонной связи. При этом макроскопическая симметрия предполагает "рентгеновский" или "нейтронографический" масштаб и не исключает наличия структурной симметрийной неоднородности наноскопического масштаба.

3. Псевдоспиновые эффекты в медных оксидах

1) Псевдоспиновая модель т е т р а о р т о - п е р е х о д а в $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$. Кристаллическая структура исходных диэлектрических фаз медь-кислородных ВТСП характерна неустойчивостью CuO_2 -плоскостей относительно поворота CuO_2 -кластеров с выходом их из плоскости. Например, в чистом La_2CuO_4 при $T \approx 515$ К происходит классический мягкомодовый переход из высокотемпературной тетрагональной (НТТ) фазы с идеальной CuO_2 -плоскостью в низкотемпературную орторомбическую (ЛТО) фазу с выходом CuO_4 -кластеров из CuO_2 -плоскостей ("buckling") и поворотом осей "вытянутых" октаэдров CuO_6 ("tilting") [11]. Резкое понижение температуры структурного перехода НТТ \rightarrow ЛТО с ростом концентрации М-ионов, а значит, и объема фазы полярных центров вполне согласуется с ЯТ-природой CuO_4 -кластеров. В фазе полярных ЯТ-центров происходит своеобразное квантование локальных конфигураций CuO_3 -кластера, и переход НТТ \rightarrow ЛТО приобретает черты перехода типа порядок-беспорядок. НТТ-фаза при этом соответствует классической параэлектрической фазе с $\langle \sigma_z^d \rangle = \langle \sigma_z^g \rangle = 0$. С понижением температуры возможны различные типы

псевдоспинового упорядочения, которые будут сопровождаться тем или иным искажением CuO_2 -плоскостей.

Анализ кристаллической структуры ЛТО-фазы и наблюдаемый в оксидах типа $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, $(\text{LaNd})_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ переход фазы ЛТО в низкотемпературную тетрагональную фазу ЛТТ [12] позволяют сделать вывод о том, что реальная структура оксида является следствием конкуренции упругой энергии, стабилизирующей B_{2g} -моду "затравочных" искажений CuO_4 -кластеров (и ЛТО-фазу), и ЯТ-энергии, стабилизирующей B_{1g} -моду основного состояния ЯТ-центра (и ЛТТ-фазу).

Экспериментально переход ЛТО \rightarrow ЛТТ проявляется, например, в $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ как "затянутый" фазовый переход первого рода, который не завершается даже при очень низких температурах [12]. Вполне возможно, что вместо реального перехода ЛТО \rightarrow ЛТТ мы фактически имеем дело всего лишь с областью резкого возрастания корреляционной длины и времени релаксации для упорядочивающейся ЛТТ-фазы и с переходом системы в неравновесный режим образования флуктуационных доменов ЛТТ-фазы внутри доменных (двойниковых) и антифазных границ ЛТО-фазы.

Концепция псевдоспинового упорядочения позволяет естественным образом объяснить сложный характер локальных структурных корреляций, наблюдаемых в системе $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ при последовательных фазовых переходах НТТ \rightarrow ЛТО \rightarrow ЛТТ [12]. Более того, она вполне согласуется с предположением авторов [12] о наличии четырехъямного потенциала для апексных ионов кислорода.

2) Экспериментальное проявление релаксационных псевдоспиновых мод в неупругом рассеянии нейтронов. а) Система $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Полуэмпирические расчеты динамики решетки, выполненные в различных вариантах модели жестких ионов и оболочечной модели в целом неплохо описывают дисперсионные кривые и спектры неупругого рассеяния нейтронов в медных оксидах [11,13–15]. Вместе с тем ряд экспериментальных фактов до сих пор не получил теоретического объяснения и служит примером оживленных дискуссий. Среди них мы отметим два, на наш взгляд, наиболее интересные: аномальную \mathbf{Q} -зависимость структурного фактора $S(\mathbf{Q}, \omega)$ неупругого рассеяния нейтронов [16] и аномальную дисперсию плоскостной фононной моды Δ_1 с $\nu(\mathbf{Q} = 0) \approx 20$ THz [11,17].

Динамический структурный фактор $S(\mathbf{Q}, \omega)$ в монокристаллах $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ обнаруживал [16] аномальное поведение на границе зоны Бриллюэна, а именно дополнительные острые пики в точках, эквивалентных точке $(0.5, 0.5, 0)$, в интервале 85–90 meV, т.е. при энергиях сканирования, больших, чем энергия наивысшей фононной оптической моды, причем как выше, так и ниже температуры сверхпроводящего перехода (рис. 6, а). Чтобы выяснить природу этих особенностей, мы рассчитывали угловую зависимость когерентного

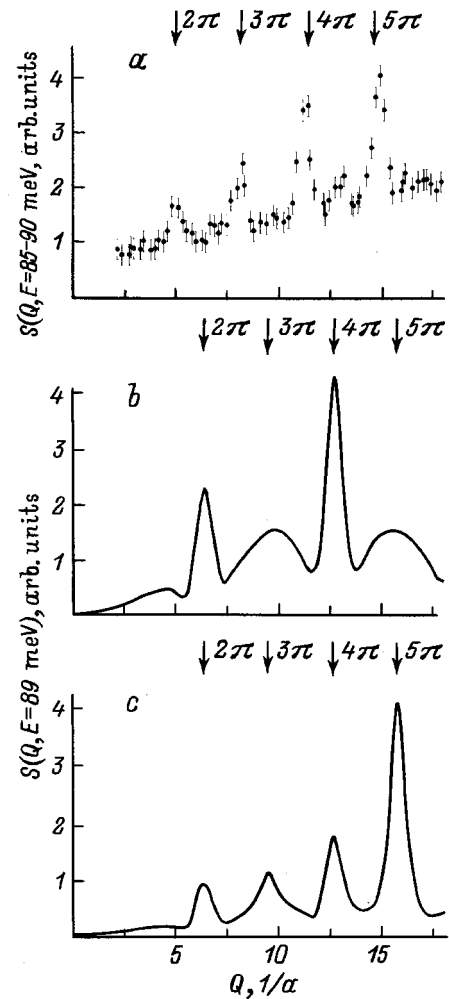


Рис. 6. \mathbf{Q} -зависимость динамического структурного фактора $S(\mathbf{Q}, \omega)$ для $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$. а — экспериментальные данные работы [16] ($T = 80$ K), b, c — расчетные данные без учета релаксационных мод и в предположении существования релаксационной моды в точке $(0.5, 0.5, 0)$ соответственно.

фононного сечения неупругого рассеяния нейтронов [18] при $T = 80$ K как без учета (рис. 6, b), так и с учетом взаимодействия фононов с релаксационной псевдоспиновой модой (рис. 6, c), определяемой вектором $\mathbf{Q}_0 = (0.5, 0.5, 0)$.

Гибридизация отдельной фононной оптической моды с релаксационной псевдоспиновой модой ведет к появлению квазиупругих брэгговских пиков в точках, эквивалентных точке $(0.5, 0.5, 0)$,¹ что позволяет полностью объяснить наблюдаемые особенности \mathbf{Q} -зависимости структурного фактора.

Псевдоспиновые флуктуации типа $\Gamma(\mathbf{Q})$ будут сильно взаимодействовать с фононными $\Gamma(\mathbf{q})$ -модами с образованием при $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$ фононных аномалий — псевдоспин-

¹ Наши значения сдвинуты относительно экспериментальных данных по \mathbf{Q} на величину порядка единицы, что связано с выбором направления \mathbf{Q} -сканирования в зоне Бриллюэна, сдвинутого из точки Γ , исключая чистое упругий вклад в сечение рассеяния.

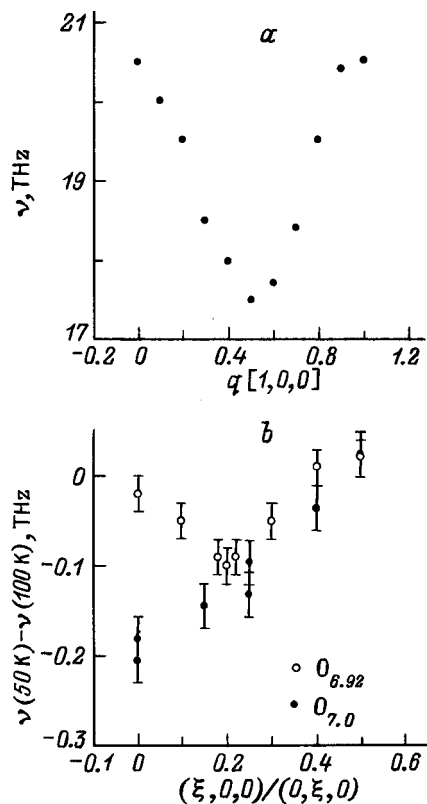


Рис. 7. Фононные аномалии в ВТСП-системах. *a* — Δ_1 -фонон в $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ [15], *b* — A_g -фонон в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$ [20] и в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [19].

фононных резонансов. Для таких резонансов будут характерны аномальные смягчение частоты и спектральное уширение линии. Ширина резонанса в \mathbf{q} -пространстве будет определяться корреляционной длиной псевдоспиновых $\Gamma(\mathbf{Q})$ -флуктуаций.

На рис. 7, *a* представлена экспериментальная дисперсионная кривая из работы [15] для Δ_1 -фонона в $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ вдоль направления $(1, 0, 0)$ с глубоким минимумом ($\Delta\nu \approx 2.5$ THz) в точке $(0.5, 0, 0)$ (здесь и далее использованы обозначения работы [15]). Теоретический расчет [15], обеспечивающий в целом высокую точность описания дисперсионных кривых ($\langle \Delta\nu \rangle \leq 0.33$ THz), в данном случае хорошо передает только граничные значения энергии фонона. Анализ характера искажений CuO_4 -кластера в Δ_i -моды для точки $(0.5, 0, 0)$, представленный на рис. 5, *a*, указывает на возможность сильного линейного взаимодействия Δ_1 -фонона и псевдоспиновой моды, соответствующей "антиферро"-упорядочению квадрупольных и дипольных псевдоспинов. Это взаимодействие будет приводить к смягчению Δ_1 -фонона с одновременным уширением. Оба эффекта будут максимальны именно вблизи точки $(0.5, 0, 0)$.

b) Система $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Как и в случае $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$, оболочечная модель в целом неплохо описывает дисперсионные кривые фононов и спектры

неупругого рассеяния нейтронов в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, хотя и здесь имеется ряд примеров необычных дисперсий, температурной и концентрационной зависимостей фононных частот и полуширин линий.

Гигантский псевдоспин-фононный резонанс наблюдается для "stretching"-мод Δ_1 и Δ_4 , связанных с B_{1g} -смещениями в CuO_3 -кластерах для двух ближайших CuO_2 -плоскостей (соответственно в фазе и в противофазе) [17]. Псевдоспин-фононное взаимодействие настолько велико, что приводит практически к полному "уничтожению" этих мод в области вблизи $\mathbf{Q}_0 = (0.25, 0, 0)$. Вместо обычных Δ_1 - и Δ_4 -мод в этой области необходимо вводить набор квазилокальных колебаний, характерных для новой решетки, образованной замороженной псевдоспиновой модой.

Существенно более слабый псевдоспин-фононный эффект обнаружен для известной Раман-активной A_g -моды с энергией 42.5 meV (340 cm^{-1}), связанной с вертикальными ($\parallel \mathbf{c}$) смещениями плоскостных ионов кислорода [19].

Необычным свойством рассматриваемой моды является появление при $T < T_c$ аномальной дисперсии частоты (рис. 7, *b*) и полуширины линии в направлении $(1, 0, 0)$ с особенностью в точке $(0.25, 0, 0)$, указывающее на взаимодействие фонона с релаксационной модой. В роли релаксационной моды может выступать

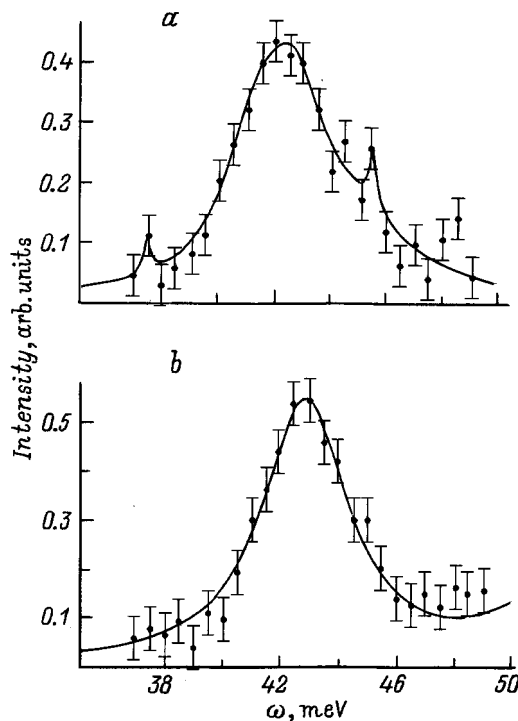


Рис. 8. Фрагмент спектральной зависимости сечения неупругого рассеяния нейтронов в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ в области пика 42.5 meV ($\mathbf{Q} = (0.25, 0, 0)$). Точки — экспериментальные данные работы [19], сплошные кривые — результаты модельной обработки с учетом вклада активных фононных мод. *a* — $T = 50 \text{ K} < T_c$, *b* — $T = 100 \text{ K} > T_c$.

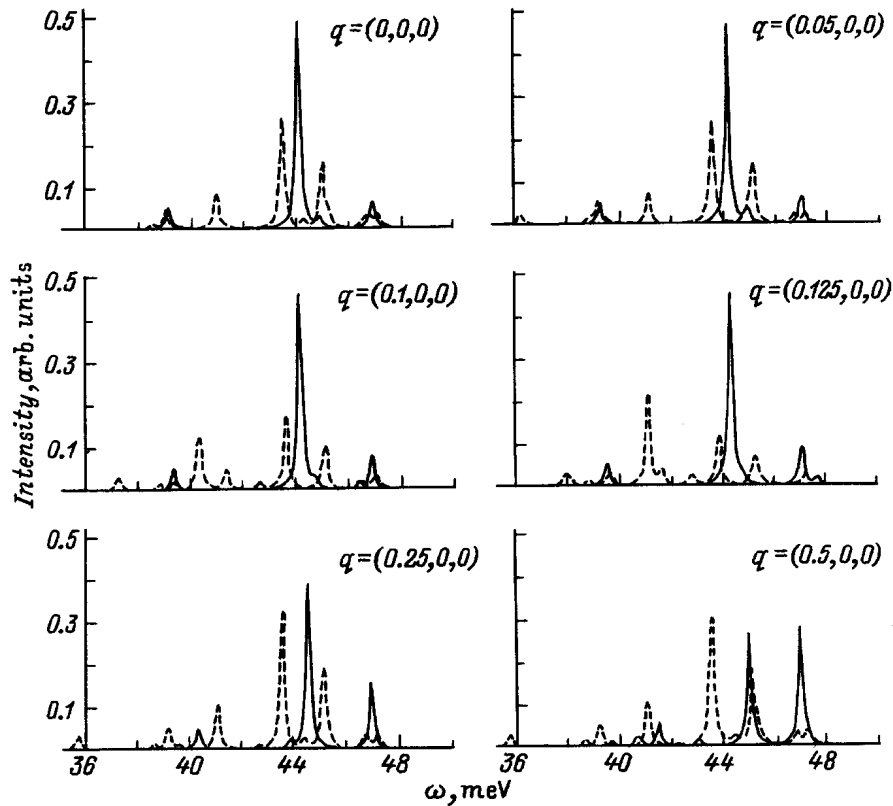


Рис. 9. Результаты модельного расчета фоновый вклад в интенсивность неупругого рассеяния нейтронов в спектральном диапазоне 35–50 meV для различных значений переданного момента. Сплошные кривые — параэлектрическая фаза, штриховые кривые — псевдоспин-упорядоченная фаза.

гибридная мода с $\mathbf{Q}_0 = (0.25, 0, 0)$, соответствующая "ферро"-упорядочению b_{1g} -псевдоспинов с комбинированным "ферро-антиферро"-упорядочением дипольных e_u -псевдоспинов, а также с "выходом" CuO_4 -центров из CuO_2 -плоскостей. Эта мода представлена на рис. 5, *c* и фактически эквивалентна "замороженному" в точке $(0.25, 0, 0)$ A_g -фонону. Обратим внимание на относительно слабую квадратичную зависимость b_{1g} - и e_u -смещений CuO_4 -кластеров от величины c -смещений атомов кислорода в "замороженной" фононной A_g -моду. Именно это обстоятельство, по-видимому, является основной причиной относительно слабого в данном случае псевдоспин-фононного эффекта. Так, максимальное смягчение A_g -фонона в точке $(0.25, 0, 0)$ не превышает 0.2 THz, что существенно меньше соответствующей величины ~ 2.5 THz для Δ_1 -моды в $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ или гигантских сдвигов для "stretching"-мод Δ_1 и Δ_4 в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, где мы имеем дело с линейным псевдоспин-фононным эффектом. Различия в аномальной дисперсии A_g -моды для составов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с $x = 0.92$ [20] и 1.00 [19], четко представленные на рис. 7, *b*, могут быть связаны в случае с $x = 1.00$ с образованием флуктуационной доменной структуры с конденсацией гибридной псевдоспиновой моды. Флуктуационные домены имеют свой специфический фононный

спектр. На рис. 8 представлен фрагмент расчетного спектра фононов в кристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ в области 40–50 meV с "замороженной" фононной A_g -моду. Параметры оболочечной модели были выбраны согласно [13], смещения атомов кислорода в "замороженной" A_g -моду полагались равными 0.1 Å.

Для сравнения представлены и результаты модельного расчета для исходной неискаженной структуры, анализ которых позволяет сделать ряд качественных и полуколичественных выводов: 1) как для исходной параэлектрической фазы, так и (особенно!) для псевдоспин-упорядоченной фазы в области 35–50 meV наблюдается характерная сложная ("многоосцилляторная") структура фононных мод; 2) дисперсия разных мод в области 42–45 meV различна и соответствует максимальным сдвигам линий порядка 1 meV; 3) фононная мода имеет относительно слабую дисперсию в области $(0, 0, 0)$ – $(0.25, 0, 0)$, заметное возрастание ее частоты наблюдается в области $(0.25, 0, 0)$ – $(0.5, 0, 0)$.

В простейшем приближении спектр неупорядоченного рассеяния нейтронов при наличии флуктуационной доменной структуры можно представить как наложение (с определенными весами) двух спектров: исходной параэлектрической фазы и конденсированной псевдоспин-упорядоченной фазы.

Таблица 1. Результаты обработки экспериментального сечения неупругого рассеяния нейтронов в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ при $\mathbf{Q} = (0.25, 0, 0)$ и $T = 100$ К в модели двух лоренцианов (параэлектрическая фаза)

Номер линии	Частота линии, meV		Интенсивность линии, arb. units	
	теория	эксперимент	теория	эксперимент
1	44.56	42.85	1.000	1.000
2	47.00	51.58	0.398	0.304

Таблица 2. Результаты обработки экспериментального сечения неупругого рассеяния нейтронов в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ при $\mathbf{Q} = (0.25, 0, 0)$ и $T = 50$ К в модели пяти лоренцианов (I — параэлектрическая фаза, II — псевдоспин-упорядоченная фаза)

Номер линии	Частота линии, meV				Интенсивность линии, arb. units	
	теория		эксперимент	теория		эксперимент
	I	II		I	II	
1	40.34	—	37.47	0.138	—	0.027
2	—	43.57	41.28	—	0.691	0.870
3	44.56	—	42.58	1.000	—	1.000
4	—	45.13	44.37	—	0.407	0.402
5	47.00	—	45.48	0.398	—	0.060

На рис. 9, *a, b* и в табл. 1, 2 приведены результаты обработки экспериментальных данных INS работы [19] в области 40–50 meV при $T = 50$ К $< T_c$ в модели, предполагающей наложение вкладов высокотемпературной параэлектрической фазы и низкотемпературной псевдоспин-упорядоченной фазы, а также расчетные значения энергии и относительных интенсивностей, выполненные с использованием данных работы [13]. В целом результаты модельного расчета вполне удовлетворительно описывают экспериментальные данные. Отметим регулярный сдвиг расчетных частот по сравнению с экспериментальными на величину ~ 2 meV, а также заметное отклонение интенсивностей крайних линий мультиплета (1–5) от расчетных значений. Для их более точной идентификации необходимы экспериментальные данные в более широком спектральном диапазоне.

В рамках модели полярных ЯТ-центров и псевдоспинового формализма удается рассмотреть ряд специфических проявлений эффекта Яна–Теллера и многоямого локального адиабатического потенциала в медь-кислородных ВТСП: 1) смену характера тетра–ортоперехода (кроссовер) в $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($M = \text{Sr, Ba, Ca}$) с ростом концентрации x с классического “мягкомодового” перехода на переход типа порядок–беспорядок; 2) проявление релаксационных псевдоспиновых мод и псевдоспин-фононного взаимодействия в неупругом рассеянии нейтронов, заключающееся в появлении дополнительных квазиупругих пиков в фононном рассеянии,

смягчении ряда фононных мод, появлении псевдоспино-фононных резонансов, что указывает на возможное проявление флуктуационных доменных наноструктур, связанных с локальным неравновесным псевдоспиновым упорядочением. Влияние сверхпроводящего перехода на псевдоспиновые эффекты связано с увеличением длины корреляции псевдоспинов ниже T_c .

Для детального количественного анализа псевдоспиновых эффектов нужны целенаправленные экспериментальные и теоретические исследования, в частности электрон-фононных взаимодействий, только часть которых проявляется в псевдоспин-фононных эффектах.

В заключение авторы выражают признательность Ю.Д. Панову за полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] J.G. Bednorz, K.A. Muller. *Z. Phys.* **B64**, 2, 189 (1986).
- [2] А.С. Москвин. Письма в ЖЭТФ **58**, 5, 342 (1993).
- [3] А.С. Москвин, Н.Н. Лошкарева, Ю.И. Сухоруков, М.А. Сидоров, А.А. Самохвалов. *ЖЭТФ* **105**, 4, 967 (1994).
- [4] А.С. Москвин. Природа необычного физического поведения медных оксидов. Препринт. УрГУ, Екатеринбург (1995). 180 с.
- [5] А.С. Москвин, Ю.Д. Панов. *ЖЭТФ* **111**, 2, 517 (1997).
- [6] K.A. Muller. *Materials and Mechanisms of Superconductivity High-Temperatures Superconductors*. 5th Int. Conf. M²S-HTSC-V. Beijing, China (28 Feb.–4 Mar. 1997). Abstract Book. P. 1.
- [7] И.Б. Берсукер, В.З. Полингер. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. Наука, М. (1983). 330 с.
- [8] Y. Yoshinari, P.C. Hammel, J.A. Martindale, E. Moshopoulou, J.D. Thompson. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2016 (1996).
- [9] В.Г. Вакс. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. Наука, М. (1973). 380 с.
- [10] B.O. Wells, R.J. Birgeneau, F.C. Chou, Y. Endoh, D.C. Johnston, M.A. Kastner, Y.S. Lee, G. Shirane, J.M. Tranquada, K. Yamada. *Z. Phys.* **B100**, 535 (1996).
- [11] L. Pintschovius, W. Reichardt. *Physical properties of high temperature superconductors*. World Scientific (1994).
- [12] S.J.L. Billinge, G.H. Kwei, H. Takagi. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 14, 2282 (1994).
- [13] W. Kress, U. Schroder, J. Prade, A.D. Kulkarni, F.W. de Wette. *Phys. Rev.* **B38**, 4, 2906 (1988).
- [14] J. Prade, A.D. Kulkarni, F.W. de Wette, W. Kress, M. Cardona, R. Reiger, U. Schroder. *Solid State Commun.* **64**, 10, 1267 (1987).
- [15] S.L. Chaplot, W. Reichardt, L. Pintschovius, N. Pyka. *Phys. Rev.* **B52**, 10, 7230 (1995).
- [16] M. Arai, K. Yamada, S. Hosoya, S. Wakimoto, T. Otomo, K. Ubukata, M. Fujita, T. Nishijima. *Physica* **C235–240**, 1253 (1994).
- [17] W. Reichardt. *J. Low Temp. Phys.* **105**, 3/4, 807 (1996).
- [18] Ю.А. Изюмов, Н.А. Черноплеков. Нейтроны и твердое тело. Нейтронная спектроскопия. Энергоатомиздат, М. (1983). Т. 3. 240 с.
- [19] D. Reznik, B. Keimer, F. Doga, I.A. Aksay. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 12, 2396 (1995).
- [20] K. Pyka, W. Reichardt, L. Pintschovius, G. Engel, J. Rossat-Mignod, J.Y. Henry. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 10, 1457 (1993).