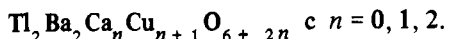


СПЕКТРЫ ЯМР ^{205}Tl В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ



*Н.Е.Алексеевский, Г.М.Кузьмичева, А.В.Митин,
В.И.Нижанковский, Е.Г.Николаев, Е.П.Хлыбов*

Исследованы спектры ЯМР ^{205}Tl в высокотемпературных сверхпроводниках $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{6+2n}$ ($n = 0, 1, 2$) в нормальном состоянии. Показано, что дополнительная линия, наблюдаемая в спектрах соединений с $n = 1$ и 2 , может быть связана с частичным замещением кальция таллием в этих системах.

Из открытых в последнее время высокотемпературных сверхпроводников с перовскитоподобной структурой большое внимание уделяется исследованию соединений типа $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{6+2n}$ ($n = 0, 1, 2$). Величина температуры сверхпроводящего перехода для данных систем увеличивается с ростом n и может достигать для системы с $n = 2$ 125 K^{-1} . Тетрагональная структура этих соединений образована чередующимися плоскостями металл-кислород (рис. 1), причем слои Tl-O расположены попарно, а в слоях, где металл — Ca , атомы кислорода отсутствуют $^{2-4}$. Для соединений с таким сложным строением велика вероятность возникновения различных структурных нарушений. В частности, атомы одного сорта могут занимать позиции атомов другого сорта. Для выяснения такой возможности нами было проведено исследование спектров ядерного магнитного резонанса ^{205}Tl в соединениях $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{6+2n}$ с $n = 0, 1, 2$. Присутствие в структуре таллия делает данные системы весьма удобными объектами для исследования методом ЯМР, т. к. оба естественных изотопа ^{205}Tl и ^{203}Tl имеют спин $1/2$ и поэтому уширение линий из-за квадрупольных эффектов отсутствует.

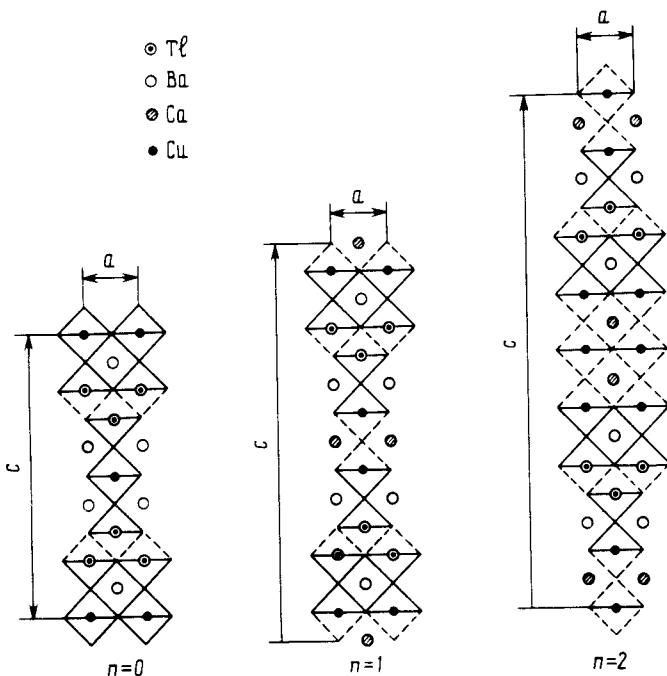


Рис. 1. Структуры соединений $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{6+2n}$ $n = 0, 1, 2$

Для синтеза образцов использовались соответствующие окислы металлов Tl_2O_3 , BaO , CaO и CuO . Синтез проводился при температурах $840 \div 860^\circ\text{C}$ в течение времени от 10 мин до 2 ч на воздухе с последующим быстрым охлаждением. Контроль образцов после синтеза осуществлялся с помощью рентгенодифракционного анализа. Параметры структуры об-

разцов и значения T_c , определенные индукционным методом, приведены в таблице. Эксперименты ЯМР были выполнены на импульсном спектрометре. Запись спектров проводилась путем регистрации интенсивности сигнала спинового эха в зависимости от величины магнитного поля (метод Кларка ⁵) на частоте 22150 кГц.

Состав	a , Å	c , Å	T_c , К	K_1 , %	K_2 , %
$Tl_2Ba_2CuO_{6-\delta}$	3,87	23,20	88	0,30 (2)	—
$Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8-\delta}$	3,86	29,26	108	0,25 (2)	— 0,15 (2)
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10-\delta}$	3,85	35,57	117	0,28 (2)	— 0,10 (3)

На рис. 2 приведены спектры ЯМР ^{205}Tl для всех трех исследованных соединений при температурах, на несколько градусов превышающих соответствующие значения T_c . Все спектры регистрировались при значении задержки между импульсами, формирующими эхо, равном 38 мкс. Как видно из рисунка, в случае соединения с $n = 0$ наблюдается одиночная асимметричная линия. Для соединения с $n = 1$ в спектре имеется две линии. Одна из них (Тл-1) по положению и форме близка к линии в спектре соединения с $n = 0$. Кроме этого справа от Тл-1 имеется дополнительная линия Тл-2. Аналогичный вид имеет спектр и для соединения с $n = 2$, только в этом случае линия Тл-2 более широкая. Сдвиги линий определялись относительно величины $^{205}\gamma/2\pi = 2,4567$ кГц/Э и приведены в таблице.

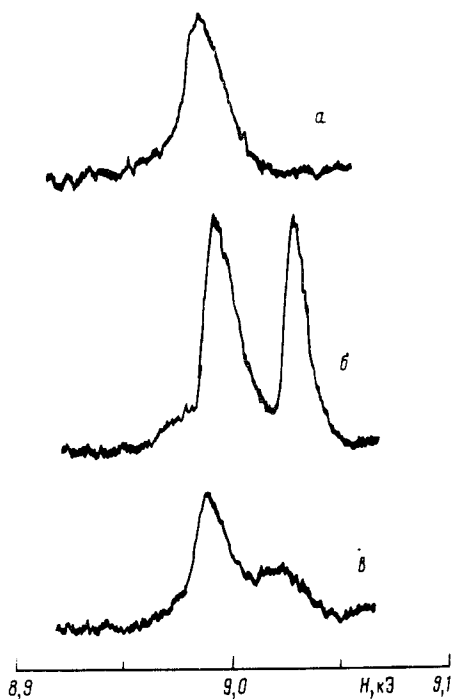


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{205}Tl в соединениях $Tl_2Ba_2Ca_nCu_{n+1}O_{6+2n}$ на частоте 22150 кГц
 $a - n = 0, T = 92$ К; $b - n = 1, T = 120$ К;
 $c - n = 2, T = 120$ К

Линия в спектре соединения с $n = 0$, а также линии Тл-1 для соединений с $n = 1$ и 2 должны соответствовать атомам таллия в слоях Тл-О в этих системах. Асимметричная форма этих линий вероятно связана с анизотропией сдвига для этой позиции, имеющей аксиальную симметрию. Линии Тл-2 для систем с $n = 1$ и 2 по-видимому определяются какой-то другой позицией атомов таллия в этих системах. В работе ⁶, где впервые было проведено исследование ЯМР на ядрах таллия в системе с $n = 1$, высказано предположение, что эта линия связана с позицией таллия в слоях Тл-О, рядом с которой расположена кислородная вакансия. В работе ⁷ наряду с таким предположением обсуждается также возможность

частичного замещения кальция таллием в данном соединении. В пользу этой возможности свидетельствуют также результаты структурных исследований ^{3, 4}. В нашем случае, как видно из рисунка, для системы с $n = 0$, где позиция кальция вообще отсутствует, линия П1–2 на наблюдается. Это обстоятельство можно рассматривать как подтверждение возможности частичного замещения кальция таллием в системах с $n = 1$ и 2.

В пользу такой интерпретации линии П1–2 можно рассматривать также тот факт, что времена поперечной релаксации для линий П1–1 и П1–2 в этих системах существенно разные. Так, для соединения с $n = 1$ $T_2(\text{П1–1}) = 30 \pm 10$ мкс, а $T_2(\text{П1–2}) = 110 \pm 30$ мкс при 120 К. Аналогичная картина наблюдается и для соединения с $n = 2$. Во время подготовки настоящей публикации нам стало известно, что такой же результат для этих систем получен авторами ⁸. С этим эффектом связано также то обстоятельство, что интенсивности линий П1–1 в приведенных на рис. 2 спектрах б и в занижены по сравнению с интенсивностями соответствующих линий П1–2, т. к. сигнал спинового эха для П1–1 затухает существенно быстрее чем для П1–2. Как известно, время поперечной релаксации определяется преимущественно взаимодействием между ядерными спинами (диполь-дипольным и косвенным). Основной вклад в поперечную релаксацию спинов ²⁰⁵Tl в слоях П1–О по-видимому дает косвенный обмен со спинами другого естественного изотопа таллия ²⁰³Tl (аналогично тому, как это имеет место в соединении Тl₂О₃ ⁹). Поэтому существенно большая величина T_2 для П1–2 по сравнению с П1–1 может быть связана с отсутствием в ближайшем окружении этой позиции других атомов таллия, что и имеет место для позиции кальция.

Частичное замещение кальция таллием в структуре соединений Тl₂Ва₂Са_nСu_{n+1}О_{6+2n} с $n = 1$ и 2 может оказывать заметное влияние на свойства этих систем. В частности, в результате такого замещения вследствие разницы в валентностях таллия и кальция возможно изменение числа дырок в слоях Сu–О, что должно влиять на величину T_c в этих системах. Другая возможность обсуждается в работе ⁸, где показано, что сдвиг линии П1–2 в соединениях с $n = 1$ и 2 хорошо коррелирует с температурнозависимой частью магнитной восприимчивости этих систем, подчиняющейся закону Кюри–Вейсса. Это позволило авторам ⁸ предположить, что замещение кальция на таллий может индуцировать магнитный момент на ближайших атомах меди, который в свою очередь будет приводить к дополнительному вкладу в сдвиг на ядре Тl в этой позиции. Здесь интересно отметить, что, как показали проведенные нами измерения, восприимчивость соединения Тl₂Ва₂СuО₆ практически не зависит от температуры в нормальном состоянии и составляет $2,7 \cdot 10^{-6}$ см³/г при 300 К.

Авторы выражают большую благодарность И.А.Кузьмину за помощь в изготовлении и наладке импульсного ЯМР спектрометра, а также благодарны С.В.Верховскому за ознакомление с результатами работы ⁸ до публикации и за полезные обсуждения.

Литература

1. Parkin S.S.P. et al. Phys. Rev. Lett., 1988, 60, 2539.
2. Torardi C.C. et al. Phys. Rev. B, 1988, 38, 225.
3. Otto H.H. et al. Naturwissenschaften, 1988, 75, 509.
4. Cox D.E. et al. Phys. Rev. B, 1988, 38, 6624.
5. Clark W.G. Rev. Sci. Instrum., 1964, 35, 316.
6. Fujiwara K. et al. J. Phys. Soc. Jap. 1988, 57, 2893.
7. Hentsch F. et al. Physica C, 1989, 158, 137.
8. Жданов Ю.И. и др. СФХТ, в печати.
9. Bloembergen N., Rowland T.G. Phys. Rev., 1955, 97, 1679.