

# Неоднородное состояние электронной системы в сверхпроводящем купрате $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ : $^{63}\text{Cu}$ , $^{17}\text{O}$ ЯМР исследование

Ю. В. Пискунов<sup>1)</sup>, В. В. Оглобличев, С. В. Верховский

Институт физики металлов Уральского отд. РАН, 620041 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 1 ноября 2007 г.

Выполнено  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{17}\text{O}$  ЯМР исследование зарядовых флуктуаций в квазиодномерных дырочно допированных купратах с лестничной структурой (спин-лэддерах)  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  (Са-0) и  $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  (Са-12). Измерены скорости затухания спинового эха  $^{17}(1/T_2)$  и  $^{63}(1/T_2)$  в диапазоне температур  $T = (10\text{--}300)$  К. В соединении Са-0 изменение  $^{17}(1/T_2)$  и  $^{63}(1/T_2)$  является монотонным во всей области температур ЯМР исследования. В составе с высоким содержанием Са обнаружены выраженные пики в скоростях релаксации  $^{17}(1/T_2)$  и  $^{63}(1/T_2)$  при температурах 25 и 50 К, соответственно. Данный результат указывает на то, что в сверхпроводящем Са-12 имеют место коллективные низкочастотные ( $\tau_c \sim T_2$ ) флуктуации зарядовой плотности с энергией активации  $E_A = 100(10)$  К, которые постепенно замедляются с понижением температуры. Амплитуда флуктуаций электронной плотности составляет всего (1–2)% дырок на позицию. Выполнены эксперименты по измерению сигнала двойного резонанса спинового эха (SEDOR)  $^{17}\text{O}$ – $^{63}\text{Cu}$  в оксидах  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  с  $x = 0$  и  $x = 12$  в зависимости от температуры и ориентации монокристаллов в магнитном поле. Измерены константы косвенного гетероядерного ( $^{17}\text{O}$ – $^{63}\text{Cu}$ ) взаимодействия ядерных спинов через электронную систему зоны проводимости. Прямые оценки констант косвенного взаимодействия для ближайших соседей атомов O1–Сu и O2–Сu, а также SEDOR эксперименты с селективными возбуждениями отдельных участков ЯМР спектров  $^{17}\text{O}$  и  $^{63}\text{Cu}$  дают убедительные свидетельства в пользу развития микроскопически неоднородного по кристаллам распределения спиновой плотности.

PACS: 74.25.Jb, 74.72.Jt, 76.60.Es, 76.70.Fz

В последние годы заметно возрос интерес к квазиодномерным системам с лестничной структурой (спин-лэддерам), к классу которых относится оксид  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  [1]. Наличие щели в спектре спиновых возбуждений, а также возникновение под высоким гидростатическим давлением (3–8 ГПа) сверхпроводимости с *d*-симметрией сверхпроводящего параметра порядка в спин-лэддерах  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  сближает последние с ВТСП купратами. Низкая размерность лэддеров позволяет применять к ним более простые, чем к 2D системам, теоретические модели для анализа спиновых и зарядовых возбуждений. Тем самым спин-лэддеры являются естественными модельными объектами при переходе к анализу электронного строения 2D ВТСП купратов. Теоретически было показано, что в низкоразмерных купратах может быть реализован широкий спектр различных типов основных состояний, конкурирующих и сосуществующих между собой при определенных условиях. Так  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  имеет спин-жидкостное основное состояние с конечной спиновой щелью [2] и дальним антиферромагнитным порядком

[3, 4], существующим со спиновыми синглетами и дырочными парами при низких температурах. Было предсказано, что дырки, допируемые в проводящий  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  слой, образуют пары на перекладинах (“рангах”) лестницы при температурах, много выше температуры перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$ , а ниже  $T_c$  образуют сверхпроводящий конденсат [1, 2]. Кроме того, касательно лэддера  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  нерешенным остается вопрос о том, определяются ли его электронные свойства в нормальном состоянии поведением индивидуальных частиц или же они обусловлены коллективными эффектами типа волн зарядовой плотности (ВЗП). Какое именно основное состояние является конкурирующим к сверхпроводящему состоянию (СС) в спин-лэддерах и каковы микроскопические причины смещения баланса в сторону СС, возникающего под высоким давлением, – вопросы, ждущие своего решения. Одним из кандидатов на состояние, конкурирующее с СС, является состояние ВЗП. В ряде спектроскопических исследований спин-лэддеров  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  были обнаружены признаки существования в  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ -слоях состояния ВЗП [5–11]. Однако в этих работах интерпретации экспериментальных результатов существенно

<sup>1)</sup>e-mail: piskunov@imp.uran.ru

отличаются. Согласно данным оптической спектроскопии [6, 7, 9] волны зарядовой плотности в “лэддерном” слое  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  наблюдаются в составах с  $0 \leq x \leq 9$  и исчезают при  $x > 9$ . Причем в диапазоне  $0 \leq x < 9$  ВЗП являются двумерными, а при  $x = 9$  имеют 1D характер. Напротив, в исследованиях методом рамановской спектроскопии [5] обнаружено одномерное ВЗП состояние во всех составах вплоть до  $x = 12$ . В недавних экспериментах по резонансному рентгеновскому рассеянию [8, 10, 11] было показано, что в  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  в составах с  $x = 0$  и  $x = 10-12$  реализуется так называемый дырочный кристалл – связанные состояния дырка-дырка, упорядоченные в периодическую структуру. Дырочный кристалл в спин-лэддере CaX представляет собой, по мнению авторов [8, 10, 11], стоячую волну зарядовой плотности, соизмеримую с периодом решетки. Так в Ca-0 период ВЗП составляет пять, а в составах Ca-10–Ca-12 – три параметра решетки  $c$ . Предполагается, что дырочные пары размещаются на перекладинах лестницы. Данное предположение подтверждается теоретическими расчетами в [12].

В ряде работ было показано, что характерной особенностью меди-кислородных слоев в ВТСП купратах является корреляция в распределении зарядовой и спиновой плотностей в слое [13, 14]. Неоднородное распределение заряда сопровождается также неоднородным распределением спиновой плотности, характеризующимся локальной спиновой восприимчивостью  $\chi'(\mathbf{r}_j)$ . Уникальную информацию об особенностях пространственной дисперсии спиновой восприимчивости и сверхтонких электрон-ядерных связях можно получить, исследуя косвенные спин-спиновые взаимодействия (КССВ) между ядерными спинами. Подобные сведения являются ключевыми при обсуждении неоднородного состояния электронной спиновой системы с существенными кулоновскими корреляциями. В подавляющем большинстве случаев в твердом теле не представляется возможным измерить константу КССВ –  ${}^{18}J_{\text{ind}}$  по характерному расщеплению линии неоднородно уширенного спектра ЯМР. В данной работе представлены результаты прямых измерений констант КССВ соседних атомов  ${}^{17}\text{O}-{}^{63}\text{Cu}$  ( ${}^{17-63}J_{\text{ind}}$ ) в оксидах  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  и  $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  методом измерения сигнала двойного резонанса спинового эха (SEDOR)  ${}^{17}\text{O}-{}^{63}\text{Cu}$ . Полученные данные позволили сделать вывод о существенно неоднородном, близкого порядка, распределении восприимчивости  $\chi'(\mathbf{r}_j)$ . Приведены также результаты измерений скорости затухания спинового эха  ${}^{17}(1/T_2)$  и  ${}^{63}(1/T_2)$  в диапазоне температур  $T = (10-300)$  К. Обнаружено, что в сверхпроводя-

щем Ca-12 имеют место коллективные низкочастотные флуктуации зарядовой плотности, которые постепенно замедляются при низких температурах.

ЯМР измерения на ядрах кислорода  ${}^{17}\text{O}$  и меди  ${}^{63}\text{Cu}$  были выполнены на двух изотопно обогащенных монокристаллах  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  (Ca-0) и  $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  (Ca-12) с различной степенью дырочного допирования “лэддерных”  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ -слоев в температурном диапазоне  $T = (10-300)$  К в магнитном поле 94 кЭ. Сигнал спинового эха  $E(2\tau)$  формировался с использованием последовательности  $\pi/2 - \tau - \pi - \tau$  – эхо двух когерентных радиочастотных импульсов, создающих в резонансной катушке с образцом переменное магнитное поле с амплитудой круговой компоненты  $H_1 \sim 200$  Э.

На рис.1 представлены температурные зависимости скоростей ядерной спин-спиновой релаксации

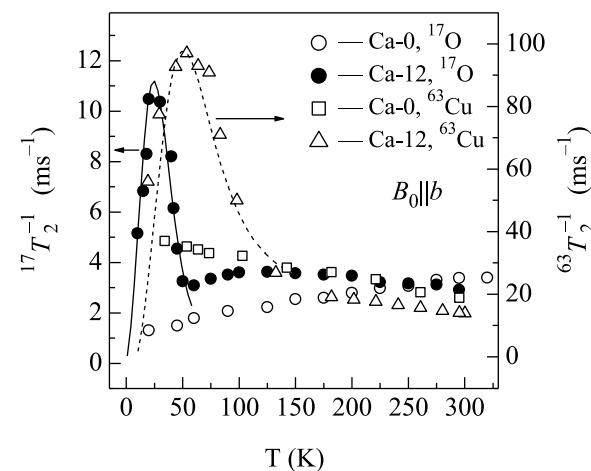


Рис.1. Температурные зависимости  ${}^{17,63}(1/T_2)$  в Ca-0 и Ca-12. Сплошная и штриховая линии – результаты аппроксимации данных выражением (2)

${}^{17}(1/T_2)$  и  ${}^{63}(1/T_2)$  для оксидов Ca-0 и Ca-12. В слабо дырочном оксиде Ca-0 наблюдается монотонное изменение с температурой скорости затухания сигнала эха ядер  ${}^{17}\text{O}$  и  ${}^{63}\text{Cu}$ . В то же время в сверхпроводящем Ca-12 составе  ${}^{17}(1/T_2)$  и  ${}^{63}(1/T_2)$  имеют выраженные пики при температурах  $T = 25$  К и  $T = 50$  К, соответственно. Дополнительный вклад в  $1/T_2$  изменяет характер затухания спинового эха с гауссова  $\exp(-(2\tau)^2/2(T_{2G})^2)$  выше области температур существования пиков на экспоненциальный  $\exp(-2\tau/T_2)$  в области пиков.

Вблизи  $T = 50$  К отношение скоростей  ${}^{63}(1/T_2)/{}^{65}(1/T_2) = 1.14$  для двух изотопов меди  ${}^{63}\text{Cu}$  и  ${}^{65}\text{Cu}$  ближе к отношению квадратов их ядерных квадрупольных моментов  $({}^{63}Q/{}^{65}Q)^2 = 1.17$ , чем к отношению квадратов магнитных моментов

$(63\gamma/65\gamma)^2 = 0.87$ . Это указывает на то, что пик в скорости релаксации вызван флуктуациями градиента электрического поля (ГЭП). Флуктуации ГЭП, в свою очередь, вызывают флуктуации частоты прецессии ядерных спинов с амплитудой  $\Delta$  и временем корреляции  $\tau_c$ . Скорость затухания спинового эха в этом случае достигает своего максимального значения при  $\Delta \cdot \tau_c = 1$ . Эта ситуация может быть выражена эмпирической формулой [15]

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\Delta^2 \tau_c}{1 + (\Delta \tau_c)^2}. \quad (1)$$

Тогда  $(1/T_2)_{\max} = \Delta/2 = 1/2\tau_c$ . В предположении термически активированной зависимости времени корреляции  $\tau_c = \tau_\infty \exp(E_A/k_B T)$ , где  $E_A$  – энергия активации, выражение (1) может быть переписано в виде

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\Delta^2 \tau_\infty \exp(E_A/k_B T)}{1 + (\Delta \tau_\infty)^2 \exp(2E_A/k_B T)}. \quad (2)$$

Температурные зависимости  $^{17,63}(1/T_2)$  в Ca-12 были аппроксимированы выражением (2) при фиксированных значениях  $\Delta = 2(1/T_2)_{\max}$ . В результате аппроксимации данных были получены одни и те же значения  $\tau_\infty = 6(1) \cdot 10^{-7}$  с и  $E_A = 100(10)$  К для  $^{17}(1/T_2)$  и  $^{63}(1/T_2)$ . Это говорит о том, что спин-спиновая релаксация ядер меди и кислорода обусловлена одним и тем же процессом, вызывающим флуктуации частот прецессии этих ядер.

Экспоненциальный характер затухания спинового эха, квадрупольный механизм релаксации в области температур, где наблюдаются пики в  $^{17,63}(1/T_2)$ , а также возможность аппроксимации этих пиков выражением (2) позволяют утверждать, что спин-спиновая релаксация ядерных моментов  $^{17}\text{O}$  и  $^{63}\text{Cu}$  обусловлена низкочастотными ( $\tau_c \sim T_2$ ) флуктуациями ГЭП, которые постепенно замедляются с понижением температуры. Такие флуктуации могут быть вызваны движением либо электронных, либо ионных зарядов. В настоящее время отсутствуют свидетельства столь низкочастотных решеточных флуктуаций в спин-лэддерах. Наиболее вероятно, что флуктуации ГЭП связаны с нестабильностью в системе электронных зарядов. Кроме того, динамика с  $1/\tau_c \sim (10^4-10^5)$  с $^{-1}$  является слишком медленной, чтобы быть связанный с движением индивидуальных носителей заряда. Мы полагаем, что пики в  $T$  зависимостях  $^{17,63}(1/T_2)$  обусловлены коллективными модами флуктуаций электронного заряда. В пользу этого предположения свидетельствуют недавно обнаруженные в экспериментах по резонансному рентгеновскому рассеянию [8, 11], оптической проводимости [7] и

рамановскому рассеянию [9] признаки коллективного зарядового упорядочения типа ВЗП или дырочного кристалла как в Ca-0 [7–11], так и в Ca-12 [8, 10, 11] оксидах. Из наших результатов следует, однако, что распределение заряда в оксидах Ca-12 остается, в основном, однородным вплоть до низких температур. Имеет место лишь модуляция однородного распределения зарядовой плотности с амплитудой порядка (1–2)% дырки на позицию. Об этом свидетельствует то, что амплитуда флуктуаций  $\Delta \sim (10-100)$  кГц на 2 порядка величины меньше той, что ожидается в случае, если все носители в “лэддерном” слое  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  находятся в локализованном состоянии зарядового упорядочения. По-видимому, малостью амплитуды зарядовых модуляций объясняется и отсутствие решеточных искажений, имеющих место в случае обычных пайерловских ВЗП [8].

Таким образом, результаты данного исследования свидетельствуют о наличии коллективной зарядовой неустойчивости в Ca-12. Этот оксид близок к зарядовому упорядочению и демонстрирует необычное, отличающееся от “классического”, состояние ВЗП. В экспериментах по измерению спин-спиновой релаксации мы можем фиксировать только переход к состоянию ВЗП. Поэтому отсутствие пиков в  $^{17,63}(1/T_2)$  Ca-0 оксида может быть связано с тем, что ВЗП упорядочение в этом составе происходит при температуре выше комнатной.

Для получения дополнительной информации о механизме поперечной релаксации спинов кислорода и для прямого измерения константы косвенного гетероядерного ( $^{17}\text{O}-^{63}\text{Cu}$ ) взаимодействия ядерных спинов через электронную систему зоны проводимости нами были выполнены эксперименты по измерению SEDOR  $^{17}\text{O}-^{63}\text{Cu}$ . Гетероядерное взаимодействие  $H_{IS}$  между ядерным спином  $I$  ( $^{17}\text{O}$ ) и спинами  $S$  ( $^{63}\text{Cu}$ ) содержит два основных вклада

$$H_{IS} = \Sigma_j \{ \gamma_I \gamma_S \hbar^2 / 2r_j^3 \} (3 \cos^2 \theta_j - 1) I_z S_{jz} + \\ + \Sigma_j \hbar^{17-63} J_{\text{ind},1j} I_z S_{jz}. \quad (3)$$

Первое слагаемое в (3) учитывает классическое dipольное взаимодействие магнитных моментов спинов  $I$  и  $S$ , имеющих различные ларморовские частоты  $\nu_{0I}$  и  $\nu_{0S}$ , соответственно. Дипольный вклад зависит от  $\theta$  – угла между направлением магнитного поля и вектором  $r$ , соединяющим взаимодействующие ядра атомов O и Cu. Второе слагаемое описывает косвенное взаимодействие  $H_{IS,\text{ind}}$  ядерных спинов  $I$  и  $S$ . В оксидах  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  взаимодействие  $H_{IS,\text{ind}}$  является анизотропным, поскольку, как было установлено ранее в [16], имеет место

анизотропия сверхтонких магнитных полей  $^{17}H_{hf}$  и  $^{63}H_{hf}$ . В выражении (3) мы пренебрегли компонентами спин-спинового взаимодействия, содержащими слагаемые  $I_x S_x$ ,  $I_y S_y$ . Такое приближение справедливо, если разность частот прецессии соседних взаимодействующих спинов много больше  $^{17-63}J_{\text{exp}} = ^{17-63}J_{\text{ind}} + ^{17-63}J_{\text{dip}}$ , то есть  $|(\nu_i - \nu_j)| \gg ^{17-63}J_{\text{exp}}$  [18]. Поскольку ларморовские частоты ядер  $^{17}\text{O}$  и  $^{63}\text{Cu}$  в магнитном поле  $B_0 = 94$  кЭ различаются на десятки МГц, упрощение гамильтониана до формы (3) в данном случае вполне обосновано. Для константы  $^{17-63}J_{\text{ind},1j}^b$  можно записать выражение

$$^{17-63}J_{\text{ind},1j}^b = \gamma_I \gamma_S \hbar \Sigma_j ^{17}H_{hf}^b ^{63}H_{hf}^b \chi'(\mathbf{r}_j), \quad (4)$$

где  $^{63}H_{hf}^b = 120(10)$  кЭ/μ<sub>B</sub> – сверхтонкое поле на ядре меди,  $^{17}H_{hf}^b = 70(5)$  кЭ – наведенное (transferred) сверхтонкое поле, создаваемое на ядре  $^{17}I$  соседним катионным окружением [16].

Характерное время  $^{17}T_2$  затухания сигнала спинового эха ядер кислорода  $^{17}E(2\tau)$  определяется, в основном, флуктуациями во времени z-компонент локальных полей, связанных с “flip-flop” процессами спин-решеточной релаксации  $T_1$  в спиновой динамике спинов  $S$  соседних катионов. Наблюдение эволюции ядерной намагниченности спинов  $I$  под действием статической части гетероядерных взаимодействий  $^{17}\text{O}-^{63}\text{Cu}$  в Ca-0 и Ca-12 было выполнено в ходе экспериментов по двойному  $^{17}\text{O}-^{63}\text{Cu}$  резонансу спинового эха на двух кристаллографически неэквивалентных позициях кислорода O1 и O2 [16] в “лэддерной” плоскости  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  при температурах  $T = 20$  К и  $T = 90$  К при ориентации внешнего магнитного поля  $B_0 \parallel \mathbf{b}$ . Эксперименты по двойному резонансу спинового эха проводились в два этапа. На первом этапе (вставка на рис.2) последовательность радиоимпульсов  $(\pi/2)_I - \tau - \pi_I$  прикладывалась на частоте  $^{17}\nu_{0I} = 56.4$  МГц к спинам и в момент времени  $2\tau$  регистрировалась амплитуда спинового эха  $^{17}E_0(2\tau)$ . На втором этапе одновременно с импульсом  $\pi_I$  прикладывался дополнительный  $\pi_S$ -импульс на частоте  $^{63}\nu_{0S} \approx 10^7$  МГц, инвертирующий направление локальных полей от спинов  $S$ . В результате амплитуда спинового эха  $^{17}E(2\tau)$  в момент  $2\tau$  уменьшается по сравнению с  $^{17}E_0(2\tau)$ . Сигнал двойного резонанса  $m(2\tau)$  определяется отношением  $m(2\tau) = ^{17}E(2\tau)/^{17}E_0(2\tau)$ . Напомним, что в общем случае зависимость от времени  $m(2\tau)$  имеет вид произведения:

$$m(2\tau) = \exp(-2\tau/T_2^*) \prod_{n=1}^N A_n \cos(^{17-63}J_n \tau), \quad (5)$$

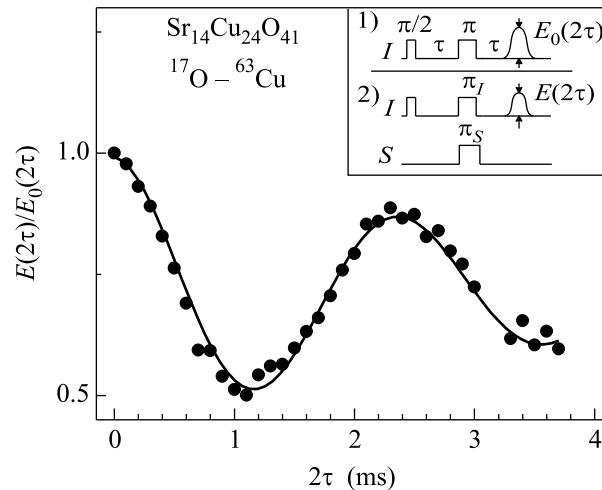


Рис.2. Сигнал  $m(2\tau) = ^{17}E(2\tau)/^{17}E_0(2\tau)$  в оксиде  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  при  $T = 20$  К; сплошная линия – результат аппроксимации данных  $m(2\tau)$  выражением вида:  $m(2\tau) \propto \exp(-2\tau/T_2^*) \cdot \cos(J_{\text{exp}}\tau) + b$ . На вставке в верхней части рисунка изображена последовательность радиоимпульсов, возбуждающих спин-системы  $I(^{17}\text{O})$  и  $S(^{63}\text{Cu})$  в ходе экспериментов по двойному резонансу спинового эха

где  $N$  – число ближайших соседей;  $A_n$  – амплитуды колебаний;  $T_2^*$  – характерное время затухания сигнала SEDOR, обусловленное другими механизмами спин-спиновой и спин-решеточной релаксаций, которые приводят к флуктуациям во времени локального магнитного поля в месте расположения ядер кислорода. Появление осцилляций в сигнале SEDOR следует ожидать для почти изолированных пар ядер  $^{17}\text{O}-^{63}\text{Cu}$ . В этом случае выражение (5) принимает наиболее простой вид:

$$m(2\tau) = A \exp(-2\tau/T_2^*) \cos(^{17-63}J_n \tau). \quad (6)$$

На рис.2 приведены результаты измерений  $m(2\tau)$ , выполненные при  $T = 20$  К на позиции кислорода O2 (кислород на перекладинах спиновой лестницы) монокристалла  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . Зависимость  $m(2\tau)$  имеет явно выраженный осциллирующий характер с частотой  $^{17-63}J_{\text{exp}} = 840(30)$  Гц, указывающий на короткодействующий характер косвенного гетероядерного взаимодействия  $^{17}\text{O}-^{63}\text{Cu}$ .

Данные были аппроксимированы выражением вида  $m(2\tau) \propto \exp(-2\tau/T_2^*) \cdot \cos(J_{\text{exp}}\tau) + b$ . В случае гетероядерного спин-спинового взаимодействия необходимо учитывать вклад в  $J_{\text{exp}}$  константы дипольного взаимодействия  $J_{\text{dip}}$ , величина которой того же порядка, что и  $J_{\text{ind}}$ . Вклад  $J_{\text{dip}}$  может быть рассчитан с использованием данных по значениям решеточных параметров [19]:

$$^{17-63}J_{\text{dip}} = \hbar \frac{\gamma_{\text{O}} \gamma_{\text{Cu}}}{r^3} (1 - 3 \cos^3(\Theta)).$$

Тогда соответствующие константы КССВ равны  $^{17-63}J_{\text{ind}} = ^{17-63}J_{\text{exp}} - ^{17-63}J_{\text{dip}}$ . Результаты измерений констант дипольного и косвенного гетероядерных спин-спиновых взаимодействий представлены в таблице. Попытки же наблюдать SEDOR сигнал в составе Ca-12 при  $T = 20$  К (в районе пика) не увенчались успехом, что также указывает на немагнитную природу механизма поперечной релаксации в этой области температур.

**Значения констант дипольного и косвенного гетероядерных спин-спиновых взаимодействий, измеренные на двух кристаллографически неэквивалентных позициях кислорода O1 и O2 в составах Ca-0 и Ca-12 при температурах  $T = 20$  К и  $T = 90$  К при ориентации внешнего магнитного поля  $B_0 \parallel b$**

$T$ , К	$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$				$\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$			
	$J_{\text{dip}}^b$ , Гц		$J_{\text{ind}}^b$ , Гц		$J_{\text{dip}}^b$ , Гц		$J_{\text{ind}}^b$ , Гц	
	O1	O2	O1	O2	O1	O2	O1	O2
90	550	590	260	370	580	600	280	395
20	570	620	130	220	600	640	–	–

Как видно из таблицы, значения  $J_{\text{ind}}^b$  для позиций O1 и O2 различаются примерно в 1.5 раза. Приимая во внимание примерное равенство значений сверхтонких полей на позициях кислорода O1 и O2  $^{17}H_{\text{hf}}^b$  [16] и используя выражение (4), видим, что данный результат свидетельствует о существенно неоднородном, ближнем порядке, распределении восприимчивости  $\chi'(\mathbf{r}_j)$ .

Мы также определили характерные масштабы изменения локальных магнитных полей в слое  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  спин-лэддера Ca-12, выполнив  $^{17}\text{O}-^{63}\text{Cu}$  SEDOR эксперименты. Для этого измерялось спиновое эхо от ядер кислорода на определенной частоте спектра центрального перехода  $^{17}\text{O}$  с и без возбуждения различных участков спектра центрального перехода  $^{63}\text{Cu}$ . Уменьшение сигнала спинового эха  $^{17}\text{O}$  может иметь место, если только ядра кислорода и меди, возбуждаемые на выбранных частотах, являются ближайшими соседями, то есть связаны друг с другом спин-спиновым взаимодействием. В наших экспериментах наблюдалось уменьшение величины эха от  $^{17}\text{O}$  на всех частотах кислородного спектра при возбуждении любого частотного диапазона спектра  $^{63}\text{Cu}$ , свидетельствуя о том, что локальные магнитные поля на ядрах меди, являющихся ближайшими соседями  $^{17}\text{O}$ -зонда, сильно различаются. Другими словами, разница в магнитных сдвигах соседних ядер меди порядка полной ширины линии ЯМР указы-

вает на микроскопически неоднородное распределение спиновой плотности в оксиде Ca-12. Тот факт, что ядра кислорода, находящиеся, например, в областях с высокой спиновой плотностью, реагируют на возбуждение ядер меди, расположенных в областях с низкой спиновой плотностью (а это возможно, если только они являются ближайшими соседями), говорит о том, что характерный масштаб существенного изменения локальных магнитных полей в слое  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  составляет порядка одного параметра решетки.

В заключение можем подвести итог. В спин-лэддерах  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  (Ca-0) и  $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  (Ca-12) измерены скорости затухания спинового эха  $^{17}(1/T_2)$  и  $^{63}(1/T_2)$  в диапазоне температур  $T = (10-300)$  К. В сверхпроводящем составе Ca-12 обнаружен выраженный пик в скорости спин-спиновой релаксации  $^{17}(1/T_2)$  при температуре  $T = 25$  К. Совместный анализ релаксационных характеристик ядер меди и кислорода показал, что в Ca-12 спин-спиновая релаксация ядерных моментов  $^{17}\text{O}$  и  $^{63}\text{Cu}$  обусловлена коллективными низкочастотными ( $\tau_c \sim T_2$ ) флуктуациями зарядовой плотности с энергией активации  $E_A = 100(10)$  К, которые постепенно замедляются с понижением температуры. Амплитуда флуктуаций электронной плотности составляет всего (1-2)% дырок на позицию. Представленные в работе результаты измерений и последующего анализа сигнала двойного резонанса спинового эха  $^{17}\text{O}-^{63}\text{Cu}$  позволили выяснить особенности косвенного гетероядерного ( $^{17}\text{O}-^{63}\text{Cu}$ ) взаимодействия ядерных спинов через электронную систему зоны проводимости для составов Ca-0 и Ca-12. Прямые оценки констант косвенного взаимодействия для ближайших соседей атомов O1-Cu и O2-Cu, а также SEDOR эксперименты с селективными возбуждениями отдельных участков ЯМР спектров  $^{17}\text{O}$  и  $^{63}\text{Cu}$  дают убедительные свидетельства в пользу развития микроскопически неоднородного по кристаллу распределения спиновой плотности. В ближайшее время предполагается выполнить измерения спин-спиновой релаксации в оксидах Ca-0 и Ca-12 под высоким гидростатическим давлением.

Авторы благодарны Д. Жерому (D. Jeromé) и А. Ревколевски (A. Revcolevschi) за предоставление образцов, а также А. Якубовскому и А. Инюшкину за обогащение образцов изотопом кислорода  $^{17}\text{O}$ . Работа выполнена по плану РАН в рамках темы 01.2.006 13395, а также поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта # 05-02-17846.

1. E. Dagotto, Rep. Prog. Phys. **62**, 1525 (1999).
2. E. Dagotto, J. Riera, and D. Scalapino, Phys. Rev. B **45**, 5744 (1992).
3. T. Nagata, H. Fujino, J. Akimitsu et al., J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 2206 (1999).
4. S. Ohsugi, K. Magishi, S. Matsumoto et al., Phys. Rev. Lett. **82**, 4715 (1999).
5. G. Blumberg, P. Littlewood, A. Gozar et al., Science **297**, 58 (2002).
6. B. Gorshunov, P. Haas, T. Room et al., Phys. Rev. B **66**, 060508(R) (2002).
7. T. Vuletic, T. Ivetk, B. Korin-Hamzic et al., Phys. Rev. B **71**, 012508 (2005).
8. P. Abbamonte, G. Blumberg, A. Rusydi et al., Nature (London) **431**, 1078 (2004).
9. K.-Y. Choi, M. Grove, P. Lemmens et al., Phys. Rev. B **73**, 104428 (2006).
10. A. Rusydi, P. Abbamonte, H. Eisaki et al., Phys. Rev. Lett. **97**, 016403 (2006).
11. A. Rusydi, M. Berciu, P. Abbamonte et al., Phys. Rev. B **75**, 104510 (2007).
12. K. Wohlfeld, A. M. Oleś, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **75**, 180501 (2007).
13. J. Haase, C.P. Slichter, R. Stern et al., J. Superconductivity **13**, 723 (2000).
14. N.J. Curro, P.C. Hammel, B.J. Suh et al., Phys. Rev. Lett. **85**, 642 (2000).
15. S.M. De Soto, C.P. Slichter, A.M. Kini et al., Phys. Rev. B **54**, 16101 (1996).
16. Yu. Piskunov, D. Jeromé, P. Auban-Senzier et al., Phys. Rev. B **69**, 014510 (2004).
17. Yu. Piskunov, D. Jeromé, P. Auban-Senzier et al., Phys. Rev. B **72**, 064512 (2005).
18. C.P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance, New York: Springer-Verlag, 1990.
19. S. Pashot, Ph.D. thesis, Universite de Grenoble (France), 1999.