

ЯМР МЕДИ В МОНОКРИСТАЛЛЕ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

И.А.Хейнмаа¹⁾, А.В.Вайнруб¹⁾, Я.О.Паст¹⁾,
 В.А.Мийдель¹⁾, А.В.Миллер¹⁾, И.Ф.Щеголев,
 Г.А.Емельченко, В.А.Татарченко

Измерены спектры ЯМР центрального перехода ($1/2 \rightarrow -1/2$) квадрупольного ядра ^{63}Cu в монокристалле ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. По угловой зависимости положения линий для ядер меди в цепях (CuI) и в плоскостях (Cu2) определены тензоры градиента электрического поля и сдвига Найта.

Изучение ЯМР и ЯКР на ядрах меди позволяет получить ценную информацию о свойствах ВТСП в нормальном и сверхпроводящем состояниях. К настоящему времени такие исследования были проведены лишь на поликристаллических образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ¹⁻⁷. Получаемые при этом сигналы ЯМР представляют собой широкие (несколько мегагерц) линии, уширенные вследствие квадрупольных эффектов, перекрывания вкладов от ядер меди различных кристаллографических позиций, а также вследствие анизотропии найтовского сдвига. Все это сильно затрудняет или делает невозможным определение по спектрам поликристаллических образцов параметров квадрупольного взаимодействия и сдвига Найта. В такой ситуации затруднительно и получение достоверной информации о сверхпроводящем состоянии по измерениям времен ядерной релаксации. Преодоление указанных трудностей требует исследования ЯМР в монокристаллах. В настоящей работе измерены спектры ЯМР ^{63}Cu в монокристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и по угловым зависимостям положения линий определены тензоры градиента электрического поля (ГЭП) и сдвига Найта.

Эксперименты выполнены на монокристалле размерами $2,2 \times 2,0 \times 0,4 \text{ mm}^3$ и массой 8 мг, у которого температура сверхпроводящего перехода и его ширина, измеренные по сигналу экранировки, составляли, соответственно, 91 и 1,8 К. Сигнал ЯМР регистрировался при комнатной температуре путем фурье-преобразования сигнала свободной индукции спинового эха на спектрометре Bruker CXP в поле $H_0 = 11,7 \text{ T}$. Катушка ЯМР изготавливала минимального диаметра, необходимого для размещения образца. Длительность 90° -импульса составляла 5 мкс и определялась по линии меди в CuI, положение которой использовалось также как репер резонансной частоты. Спектр измерялся по точкам с шагом 100 и 200 кГц. Угловая зависимость спектра ЯМР изучалась путем вращения кристалла вокруг оси типа (100). Угол θ между осью c и полем H_0 измерялся с помощью отражения луча лазера от плоскости (ab).

В спектре ЯМР центрального перехода ($1/2 \rightarrow -1/2$) квадрупольного ядра ^{63}Cu ($S = 3/2$, $Q = 1,6 \cdot 10^{-25} \text{ см}^2$) при всех ориентациях наблюдаются две линии с шириной на полувысоте 80 и 250 кГц и отношением площадей, близким к 2 : 1 (рис. 1). Они должны быть соответственно отнесены к двум кристаллографически неэквивалентным позициям меди : Cu2 (в плоскостях CuO₂) и Cu1 (в цепочках CuO) в решетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Времена спин-спиновой релаксации T_2 этих линий, измеренные методом спинового эха в поле 8,5 Т при $\theta = 0$, составляют, соответственно, 80 и 150 мкс. Таким образом, однородная ширина оцениваемая как $1/\pi T_2$, не превосходит 4 кГц, так что обе линии являются неоднородно уширенными.

Из симметрии решетки вытекает, что главные оси тензоров ГЭП $\nu_{ij} = (eQ/2h)\partial v/\partial x_i \partial x_j$ и сдвига Найта K_{ij} , как для Cu1, так и для Cu2, должны совпадать с кристаллографическими осями a , b , c . В таком случае частота ЯМР центрального перехода $1/2 \rightarrow -1/2$ для спина $3/2$ с учетом сдвига Найта и квадрупольных эффектов второго порядка (см., например, ⁸)

¹⁾ Институт химической и биологической физики АН СССР

$$\nu = \nu_0 [(1 + K_{xx}) \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + (1 + K_{yy}) \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + (1 + K_{zz}) \cos^2 \theta] - \\ - (\nu_{zz}^2 / 2\nu_0) (A \cos^4 \theta + B \cos^2 \theta + c), \quad (1)$$

где ν_0 — ларморова частота, а θ и φ — углы между направлением H_0 и осями решетки. Громоздкие формулы для A , B , и C , являющихся функциями $\cos 2\varphi$ и главных значений тензора ГЭП, приведены в ⁸.

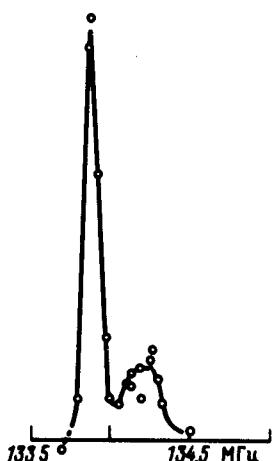


Рис. 1. Спектр ЯМР центрального перехода ^{63}Cu в монокристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Угол между магнитным полем и кристаллической осью с $\alpha = 10,2^\circ$

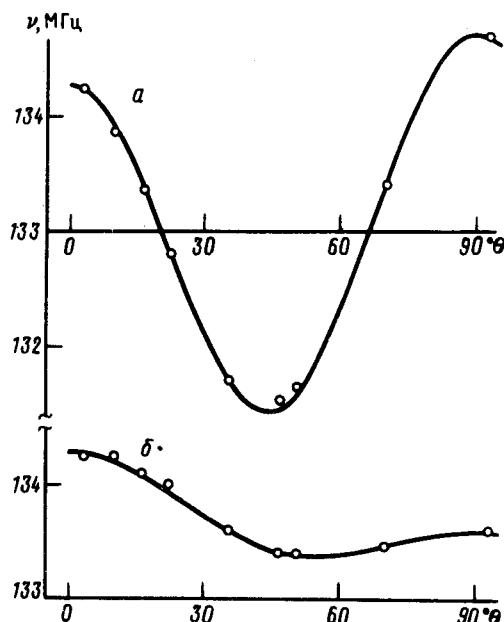


Рис. 2. Зависимость частоты ЯМР от угла между магнитным полем и кристаллической осью с: *a* — узкая линия Cu2; *б* — широкая линия Cu1. o — экспериментальные точки, сплошная линия — теоретическая зависимость

Мы получили хорошее описание экспериментальных угловых зависимостей (рис. 2), подобрав главные значения тензоров ГЭП и сдвиги Найта так, как показано в таблице. Вытекающие отсюда значения частот ν_Q ЯКР для ядер Cu1 и Cu2 в пределах точности измерений совпадают с измеренными в ^{3, 5}.

t	Cu1 ($\nu_Q = 22,2$ МГц)		Cu 2 ($\nu_Q = 31,2$ МГц)	
	K_{ii} , %	ν_{ii} , МГц	K_{ii} , %	ν_{ii} , МГц
<i>a</i>	0,57	19,2	0,57	- 15,6
<i>b</i>	0,57	- 19,2	0,57	- 15,6
<i>c</i>	0,57	0	1,27	31,2

Из таблицы видно, что ось с хорошей точностью является осью аксиальной симметрии обоих тензоров для Cu2, что не удивительно ввиду малости орторомбических искажений в плоскостях CuO_2 . Величины компонент тензора ГЭП примерно в 6 раз больше того, что можно было бы получить в месте расположения ядра Cu2 от пяти точечных зарядов $+2e$, помещенных в позиции кислородов O1, O2 и O3.

Для меди Cu1 неожиданным является как изотропия сдвига Найта, так и предельно сильная асимметрия тензора ГЭП, характеризующегося значением $\nu_{zz} = 0$. Этот последний результат

тат даже качественно не следует из модели точечных зарядов и свидетельствует о сильной анизотропии фактора экранирования Стернхайнера.

В заключение следует отметить, что симметрия найденных тензоров ГЭП и сдвига Найта также, что при любых угловых установках линии Cu1 и Cu2 не должны расщепляться в дублеты из-за двойникования кристалла.

Выражаем искреннюю благодарность Э.Т.Липпмаа и Э.И.Кундла за помощь и полезные обсуждения.

Литература

1. Furo I. et al. Phys. Rev. B, 1987, **36**, 5690.
2. Lippmaa E. et al. HTSC-M²S Conf. Proc., Interlaken 1988, in press.
3. Mali M. et al. Phys. Lett. A., 1987, **124**, 112.
4. Kitaoka Y. et al. Physica B, 1987, **148**, 298.
5. Riesemeier H. et al. Sol. St. Comm., 1987, **64**, 309.
6. Lutgemeier H., Pieper M.W. Sol. St. Comm., 1987, **64**, 261.
7. Waldstedt R.E. et al. Phys. Rev. B., 1987, **36**, 5727.
8. Baugner J.F. et al. J. Chem. Phys., 1969, **50**, 4914.

Институт физики твердого тела
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
4 июля 1988 г.