

ЯМР МЕДИ В СВЕРХПРОВОДНИКЕ $\text{Pr}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$

*О.Н. Бахарев, А.В. Егоров, М.В. Еремин,
Р.Ш. Жданов, М.С. Тагиров, М.А. Теплов*

Методом спинового эха на частотах 8,1 и 10,7 МГц обнаружен и изучен ЯМР ^{63}Cu и ^{65}Cu в "электронном сверхпроводнике" $\text{Pr}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ при температурах 1,5 К и 4,2 К. Из эксперимента следует, что релаксация продольной намагниченности ядер $^{63,65}\text{Cu}$ определяется квадрупольным механизмом.

Интерес исследователей высокотемпературной сверхпроводимости к "электронным сверхпроводникам" состава $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$; $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$), открытым сравнительно недавно ¹, отражается в быстро растущем количестве публикаций, однако число статей, посвященных исследованиям ЯКР и ЯМР, невелико ²⁻⁴, и экспериментальные результаты не получили пока удовлетворительного объяснения. Установлено ^{3, 4}, что в антиферромагнетике $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-y}$ электрическое квадрупольное взаимодействие ядер меди достаточно сильно ($\nu_Q^{63} = 14$ МГц, $\nu_Q^{65} = 13$ МГц), а при легировании этого соединения ионами Ce^{4+} или Th^{4+} в количестве, достаточном для достижения сверхпроводимости ($x = 0,15$; $T_c = 24$ К), появляются центры меди, для которых характерно очень слабое квадрупольное взаимодействие. Если в сверхпроводнике с $x = 0,15$ эти центры существуют еще наравне с другими (имеющими частоты ЯКР в широком спектре от 20 до 60 МГц), то в несверхпроводящей металлической фазе ($x \geq 0,18$) их содержание является преобладающим. Малая величина градиента электрического поля (ГЭП) на ядре меди в кристалле тетрагональной симметрии может быть результатом компенсации различных по величине и знаку вкладов от решетки, $3p$ - и $3d$ -электронов ⁵. Из мессбуауэровских исследований парамагнитных оксидных соединений железа ⁶ известны

также эффекты усреднения ГЭП благодаря движению зарядов (флуктуациям валентности $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$). Очевидно, что действительная причина необычно слабого квадрупольного взаимодействия ядер меди связана с особенностями электронного строения $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ и что для выявления ее требуются новые экспериментальные факты, в том числе и данные о ядерной релаксации.

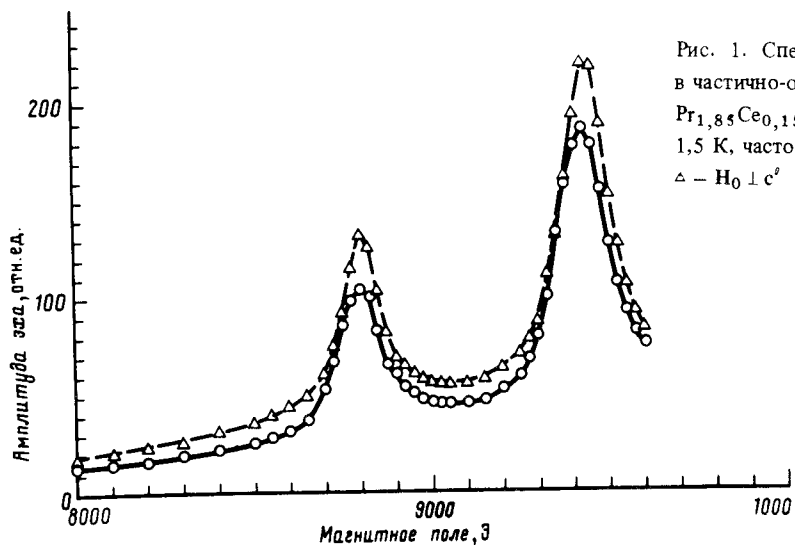


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{63}Cu и ^{65}Cu в частично-ориентированном порошке $\text{Pr}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$; температура 1,5 К, частота 10,7 МГц; $\circ - \text{H}_0 \parallel c^z$, $\triangle - \text{H}_0 \perp c^z$

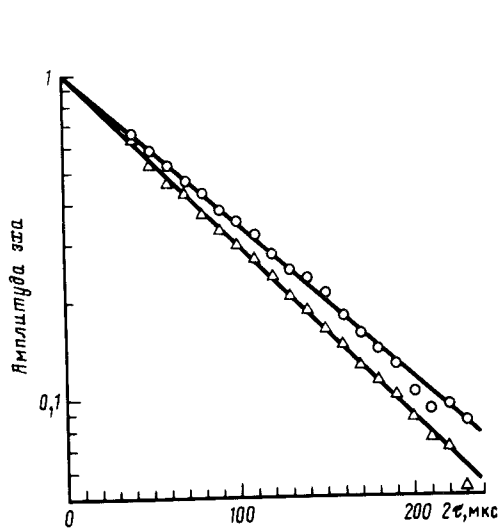


Рис. 2

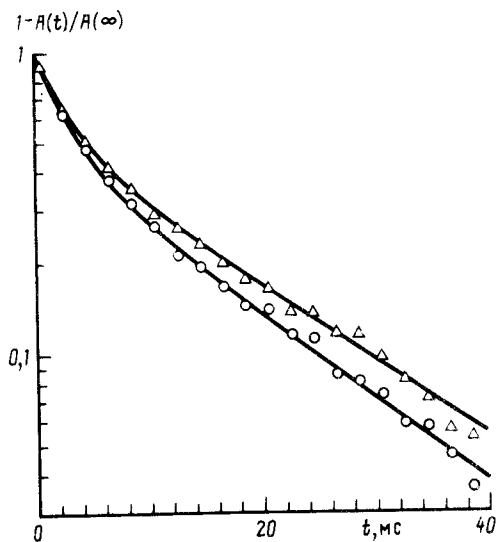


Рис. 3

Рис. 2. Спад амплитуды эхо-сигналов ^{63}Cu (\circ) и ^{65}Cu (\triangle) в частично-ориентированном порошке $\text{Pr}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$; $T = 1,5$ К, $\nu_0 = 10,7$ МГц, $\text{H}_0 \parallel c^z$

Рис. 3. Релаксация продольной намагниченности ядер ^{63}Cu (\circ) и ^{65}Cu (\triangle) в частично-ориентированном порошке $\text{Pr}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$; $T = 1,5$ К, $\nu_0 = 10,7$ МГц, $\text{H}_0 \parallel c^z$

В настоящей статье излагаются результаты исследования импульсного ЯМР ^{63}Cu и ^{65}Cu в керамике $\text{Pr}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$, приготовленной по известной методике¹. Измерения магнитной восприимчивости нашего образца показали $T_c = 24$ К, рентгенофазный анализ подтвер-

длil отсутствие посторонних фаз. Эксперименты проводились с частично-ориентированным порошком, приготовленным следующим образом. Измельченный образец смешивался с расплавленным парафином и в цилиндрическом контейнере помещался в магнитное поле (~ 10 кЭ). Медленное (2 об/мин) вращение подогретого контейнера в магнитном поле приводило к тому, что вследствие анизотропии парамагнитной восприимчивости вещества ($\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$) кристаллографические оси с отдельных частиц порошка выстраивались преимущественно вдоль поворотной оси c' , т.е. перпендикулярно полю \vec{H}_0 . Измерения ЯМР были проведены на частотах 8,1 и 10,7 МГц при температурах 1,5 и 4,2 К, типичные длительности $\frac{\pi}{2}$ - и π -импульсов составляли 7 и 14 мкс. Спектры ЯМР регистрировались путем измерения амплитуды сигналов спинового эха при фиксированных значениях магнитного поля (рис. 1). Измеренный таким образом парамагнитный (найтовский) сдвиг ЯМР составил + 0,1%. Спад огибающей эхосигналов (рис. 2) во всех случаях удавалось удовлетворительно согласовать с простым законом $A(2\tau) = A(0) \exp(-2\tau/T_2)$, тогда как для описания спин-решеточной релаксации (рис. 3) пришлось использовать двухэкспоненциальное приближение: $1 - A(t)/A(\infty) = \lambda \exp(-t/T_1') + (1 - \lambda) \exp(-t/T_1'')$. Обсудим результаты измерений (см. таблицу).

Параметры ЯМР ^{63}Cu и ^{65}Cu в частично-ориентированном порошке $\text{Pr}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$, измеренные на частоте $\nu_0 = 10,7$ МГц (8,1 МГц)

Изотоп	Ориентация поля	Ширина линии $\Delta\nu_{1/2}$ (кГц)	T_2 (мкс)	λ	T_1' (мс)	T_1'' (мс)
Температура 1,5 К						
^{63}Cu	$H_0 \parallel c'$	280	$93,0 \pm 1,1$	$0,51 \pm 0,04$	$2,84 \pm 0,20$	$15,7 \pm 0,6$
	$H_0 \perp c'$	235	—	$(0,52 \pm 0,02)$	$(3,01 \pm 0,20)$	$(15,0 \pm 0,9)$
^{65}Cu	$H_0 \parallel c'$	250	$82,7 \pm 1,3$	$0,47 \pm 0,04$	$2,95 \pm 0,22$	$17,6 \pm 0,6$
	$H_0 \perp c'$	215	—	$(0,51 \pm 0,06)$	$(2,77 \pm 0,40)$	$(15,1 \pm 1,8)$
Температура 4,2 К						
^{63}Cu	$H_0 \parallel c'$	205 (250)	$79,9 \pm 1,4$	$0,65 \pm 0,03$	$2,27 \pm 0,12$	$13,6 \pm 0,6$
	$H_0 \perp c'$	180 (250)	$98,9 \pm 1,4$	$0,73 \pm 0,04$	$2,53 \pm 0,16$	$15,2 \pm 1,3$
^{65}Cu	$H_0 \parallel c'$	220	$68,7 \pm 0,7$	$0,61 \pm 0,04$	$2,49 \pm 0,19$	$15,5 \pm 0,9$
	$H_0 \perp c'$	190	$89,8 \pm 1,0$	$0,65 \pm 0,05$	$2,37 \pm 0,18$	$14,0 \pm 1,1$

Ширина линии. Возрастание величины $\Delta\nu_{1/2}$ (ширины на полувысоте) с уменьшением частоты ν_0 наводит на мысль, что ширина линий может быть связана с квадрупольными сдвигами второго порядка ⁷:

$$\delta\nu_{1/2, -1/2}^{(2)} = -(3\nu_Q^2/16)(1 - \cos^2 \theta)(9\cos^2 \theta - 1), \quad (1)$$

где $\nu_Q = e^2 q Q / 2h$ – частота ЯКР, θ – угол между осью c отдельного кристаллита и полем \vec{H}_0 . Вычислив второй момент линии ЯМР порошка как квадрат сдвига (1), усредненный по углу θ , и положив форму линии гауссовой, мы находим, что наблюдаемой величине $\Delta\nu_{1/2} \nu_Q \approx \approx 2$ МГц² должен соответствовать параметр $\nu_Q \approx 1.1$ МГц. Хотя спектр на рис. 1 не содержит явно выраженного сателлита, отделенного от линии ^{65}Cu интервалом $\Delta H = \nu_Q(\pi/\gamma) = 0.45$ кЭ. Местоположение этого сателлита приблизительно соответствует середине слабополювого крыла спектра. По-видимому, отсутствие сателлитов в спектрах ЯМР объясняется разбросом величин ν_Q около среднего значения ~ 1 МГц из-за неоднородности ГЭП.

ГЭП. Расчеты различных вкладов в ГЭП на ядрах меди в $\text{Pr}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$, выполненные, как в работе ⁵, с параметрами $\gamma_\infty = -11,34$ и $R = 0,19$ с учетом эффектов ковалентности и перекрывания электронных орбит меди и кислорода, а также в предположении заметной (0,15) примеси состояния Cu^+ дают результат

$$\nu_Q = -34,5 - 16 + 53,2 = 2,7 \text{ МГц}, \quad (2)$$

в котором три вклада последовательно представляют решетку лигандов. $3p$ - и $3d$ -электроны.

Спин-спиновая релаксация. Скорость релаксации заметно возрастает с повышением температуры от 1,5 до 4,2 К. Из угловой зависимости ее следует, что в кристалле скорость T_2^{-1} в случае ориентации поля $\vec{H}_0 \parallel c$ будет больше, чем при $\vec{H}_0 \perp c$. Наблюдаемое соотношение $(T_2^{63}/T_2^{65}) \approx (\gamma^{65}/\gamma^{63})^2$ говорит в пользу того, что механизм спин-спиновой релаксации ядер меди имеет магнитную природу.

Спин-решеточная релаксация. При наличии трех многоуровневых спиновых систем ($I^{63, 65}\text{Cu} = 3/2$, $I^{141}\text{Pr} = 5/2$) быстрый процесс ($T_1' \approx 2,5$ мс) мы естественно связываем с выравниванием спиновой температуры в этих системах, а медленный (T_1'') – с релаксацией к температуре "решетки". Уменьшение относительного веса короткой экспоненты с понижением температуры (от 0,65 при $T = 4,2$ К до 0,5 при $T = 1,5$ К) свидетельствует, по-видимому об уменьшении теплоемкости резервуара, условно названного здесь "решеткой". Наблюдаемое при $\vec{H}_0 \parallel c'$ соотношение $(T_1''^{63}/T_1''^{65}) \approx (Q^{65}/Q^{63})^2$ является сильным аргументом в пользу квадрупольного механизма релаксации, предполагающего наличие флуктуаций ГЭП. Этот факт заслуживает, на наш взгляд, самого пристального внимания.

Авторы благодарны Р.Ю.Абдулсабирову и С.Л.Кораблевой за помощь в приготовлении образца. Работа поддерживается научным советом по проблеме ВТСИ и выполняется в рамках проекта № 333 Государственной программы "Высокотемпературная сверхпроводимость".

Литература

1. *Tokura Y. et al.* Nature, 1989, 337, 345.
2. *Zheng G. et al.* J. Phys. Soc. Jap., 1989, 58, 1910.
3. *Abe M. et al.* Physica C, 1989, 160, 8.
4. *Kohori Y. et al.* J. Phys. Soc. Jap., 1989, 58, 3493.
5. *Завидонов А.Ю. и др.* СФХТ, 1990, в печати.
6. *Tanaka M. et al.* J. Phys. Soc. Jap., 1984, 53, 760.
7. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1963.
8. *Аухадеев Ф.Л. и др.* ФТТ, 1976, 18, 2107.

Поступила в редакцию

25 апреля 1990 г.

Казанский государственный университет