

**НЕ ЗАВИСЯЩАЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ
СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ЯДЕР Cu(2)
В НОРМАЛЬНОМ СОСТОЯНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$**

*А.В.Миллер, А.М.Вайнруб, И.А.Хейнмаа,
А.В.Рейнхольд, Э.Т.Липтмаа, И.Ф.Щеголев¹⁾*

Измерена скорость спин-решеточной релаксации T_1^{-1} ядер Cu(2) в монокристалле $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в интервале температур 100 – 300 К для направлений магнитного поля $H \parallel c$ и $H \perp c$ относительно кристаллической оси c . Обсуждается необычная для металлов независимость T_1^{-1} от температуры, наличие максимума около 210 К для $H \perp c$ и анизотропия релаксации.

Многочисленные исследования времен спин-решеточной релаксации T_1 ядер меди в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, проведенные к настоящему времени, дали много полезной информации¹⁻³. Однако, все измерения были выполнены на поликристаллических образцах, что затрудняет их интерпретацию вследствие сложности разделения магнитного и квадрупольного вкладов в релаксацию, а также невозможности исследовать анизотропию T_1 . В основном использовался метод ЯКР, поскольку для ЯМР поликристаллических образцов возникают дополнительные трудности из-за большой ширины и наложения линий меди цепей Cu(1) и плоскостей Cu(2). В⁴ релаксация ЯМР измерялась на монокристалле, но только для одной температуры 100 К. В настоящей работе мы сообщаем об исследовании спин-решеточной релаксации ядер ^{63}Cu в позиции Cu(2) в монокристалле $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в интервале температур 100 – 300 К при двух ориентациях магнитного поля $H \parallel c$ и $H \perp c$ относительно кристаллической оси c . Наиболее важный результат состоит в том, что скорость магнитной релаксации не зависит от температуры.

Измерения выполнены на мозаике из 7 монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ общим весом 28 мг. Гранью (а b) кристаллы поджимались к плоской кварцевой подложке, что обеспечивало одинаковую ориентацию их осей c . Температура и ширина сверхпроводящего перехода данного образца по диамагнитному экранированию составляли, соответственно, 91,5 и 1,1 К. Спектр ЯМР регистрировался на спектрометре Bruker СХР-360 в постоянном поле $H = 8,5$ Тл как описано⁵. Измерения релаксации проводились на линии центрального перехода ($\pm \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) методом насыщения–восстановления. Насыщение достигалось с помощью последовательности из 40 импульсов с общей длительностью 350 мкс.

В спектре ЯМР для $H \parallel c$ наблюдаются три линии (рис. 1). Узкая сильная линия (а) и линия (б) относятся к центральным переходам ($\pm \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) Cu(2) и Cu(1), соответственно. Линия (в) соответствует почти вырожденным по частоте нецентральным переходом ($\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$) ядра Cu(1). Такое отнесение линий вытекает однозначно из определенных нами ранее параметров квадрупольного взаимодействия и сдвига Найта для Cu(1) и Cu(2)⁵, поскольку вычисленные с их использованием частоты переходов совпадают с положением соответствующих линий в спектре на рис. 1. Вид спектра и отнесение линий полностью согласуются с⁶. Для $H \perp c$ линия Cu(2) сдвигается на частоту 97,7 МГц, а линия Cu(1) уширяется и перестает наблюдаться из-за разной ориентации осей a, b в отдельных кристаллах мозаики.

¹⁾ Институт физики твердого тела АН СССР

В случае магнитной релаксации центрального перехода квадрупольного ядра со спином $I = 3/2$ восстановление намагниченности описывается суммой двух экспонент

$$M(\infty) - M(t) = Ae^{-t/T_{11}} + Be^{-t/T_{12}}, \quad (1)$$

где $T_{12}/T_{11} = 6$, что перестает выполняться, если существенен и вклад квадрупольной релаксации ⁷. Отношение амплитуд A/B определяется длительностью интервала времени, на который создается насыщение, и составляет 9 для малого по сравнению с T_{11} интервала (насыщение мощным коротким импульсом) и $3/2$ в случае стационарного насыщения.

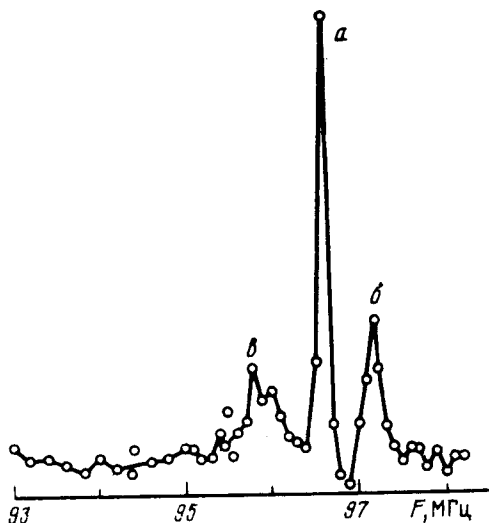


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{63}Cu ориентированных с $\parallel \text{H}$ монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в поле $H = 8,5$ Тл при $T = 102$ К: a — линия $(-1/2, 1/2)$ перехода $\text{Cu}(2)$; $б$ — линия $(-1/2, 1/2)$ перехода $\text{Cu}(1)$, $в$ — линии $(\pm 3/2, \pm 1/2)$ переходов $\text{Cu}(1)$

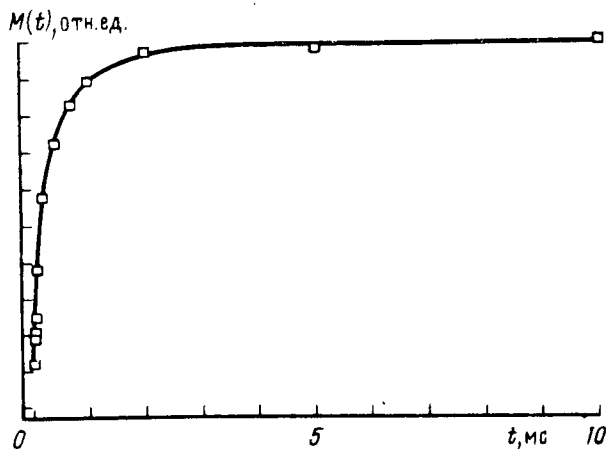


Рис. 2. Восстановление ядерной намагниченности $\text{Cu}(2)$ для ориентации с $\parallel \text{H}$ при $T = 100$ К. Сплошная линия — расчет по формуле (1) с параметрами $T_{12} = 0,936$ мс и $T_{12}/T_{11} = 6$

Процесс ЯМР релаксации хорошо описывается суммой двух экспонент с $T_{12}/T_{11} = 6$, как в случае с $\parallel \text{H}$ (см. рис. 2), так и в случае с $\perp \text{H}$. Это указывает на ее магнитный механизм. Как и следовало ожидать, полученное отношение $A/B \approx 3$ находится между значениями для указанных предельных случаев, поскольку время насыщения в наших экспериментах сравнимо с временем релаксации.

Как видно из рис. 3, скорость релаксации постоянна в интервале температур $100 - 300$ К, как для $\text{H} \parallel \text{c}$, так и $\text{H} \perp \text{c}$. Исключение составляет лишь узкая область температур $200 - 220$ К для $\text{H} \perp \text{c}$, где наблюдается сильный максимум, обусловленный релаксацией по квадрупольному механизму. Результаты наших измерений температурной зависимости спектра и спин-

спиновой релаксации ЯМР также выявили ряд аномалий около 200 К и будут опубликованы отдельно. Здесь отметим лишь, что структурные исследования изгиба цепочек $\text{Cu}-\text{O}^{\delta}$ позволяют предположить возникновение в данной области температур сверхструктурного искажения.

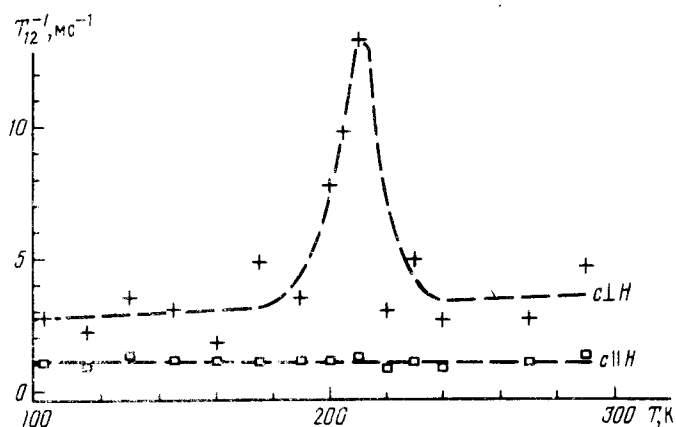


Рис. 3. Температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации для ориентаций $c \parallel H$ и $c \perp H$

Магнитная релаксация ядер в металле определяется временными флуктуациями компонент сверхтонкого поля $h_i(t)$ ($i = a, b, c$), которые обычно характеризуют временем корреляции τ_0 ⁹. Ядерная намагниченность вдоль оси a (аналогично для b и c) релаксирует со скоростью $T_{1a}^{-1} = \gamma_n^2 (\overline{h_b^2} + \overline{h_c^2}) \tau_0$, где $\overline{h_i^2}$ — среднее во времени значение h_i^2 , γ_n — гиромагнитное отношение ядра. Полагая $h_i^2 \propto K_i^2$, получаем $(T_1^{\parallel} / T_1^{\perp}) = (K_a^2 + K_c^2) / (K_a^2 + K_b^2) = 2,98$, где компоненты сдвига Найта $K_a = K_b = 0,57\%$, $K_c = 1,27\%$ измерены в⁸. Вычисленное значение близко к наблюдающейся анизотропии релаксации $T_1^{\parallel} / T_1^{\perp} \approx 3$ (рис.3).

Обсудим теперь основной результат — независимость скорости релаксации от температуры. Как показали наши измерения, сдвиг Найта также практически не имеет температурной зависимости. Так для $H \parallel c$ сдвиг Найта составляет 1,2 МГц и увеличивается лишь на 17 кГц при охлаждении от 300 до 100 К. Такое сочетание ЯМР свойств является весьма необычным и кардинально нарушает выполняющееся для простых металлов соотношение Корринги $T_1^{-1} \propto TK^2$. В переходных металлах и их соединениях принято выделять три вклада в сдвиг Найта: от спинов s -электронов и спиновых и орбитальных моментов d -электронов¹⁰. Соотношение Корринги не имеет места, и в ряде случаев наблюдалась слабая температурная зависимость T_1^{-1} (например, в V_3Si^{11}), связанная с наличием узкого пика плотности состояний d -электронов на уровне Ферми. Однако, в отличие от рассматриваемого случая, это сопровождалось изменением сдвига Найта с температурой. Определяющую роль в ядерной релаксации может играть обменное взаимодействие парамагнитных ионов Cu^{2+} , приводящее, как известно, к антиферромагнитному упорядочению в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с низким содержанием кислорода $\delta > 0,7$. В парамагнитной фазе выше температуры Нееля $T_1^{-1}(T) = \text{const}$ ¹⁰, однако магнитная восприимчивость, а следовательно — и сдвиг Найта, в отличие от нашего случая, зависят от температуры по закону Кюри—Вейсса. Отметим, что и теория RVB не описывает наши результаты, поскольку предсказывает релаксацию корринговского типа из-за взаимодействия ядер со спинонами¹². Не зависящую от температуры скорость релаксации можно естественным образом получить, предположив, что электронные спины $\text{Cu}(2)$ находятся в синглетном состоянии и образуют двумерную спиновую жидкость с обменным интегралом $J \gg 300 \text{ К}$ ¹³. В этом случае флуктуации локального магнитного поля должны иметь чисто квантовую природу и быть температурно независимыми.

Литература

1. *Lippmaa E., Joon E., Heinmaa I. et al.* Physica C, 1988, 153 – 155, 91; *Brinkmann D.* p. 75; *Kitaoka Y., Hiramatsu S., Kohori Y. et al.* p. 83; *Warren W.W., Walstedt R.E., Bell R.F. et al.* p. 79.
2. *Imai T., Shimizu T., Tsuda T. et al.* J. Phys. Soc. Jpn. 1988, 57, 1771.
3. *Верховский С.В., Жданов Ю.И., Алексахин Б.А. и др.* Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 375.
4. *Pennington C.H., Durand D.J., Slichter C.P. et al.* Preprint
5. *Хейнмаа И.А., Вайнруб А.М. и др.* Письма в ЖЭТФ, 1988, 48, 171.
6. *Pennington C.H. et al.* Phys. Rev. B, 1988, 37, 7944.
7. *Andrew E.R., Tunstall D.P.* Proc. Phys. Soc., 1961, 78, 1.
8. *Francois M. et al.* Physica C, 1988, 153 – 155, 962.
9. *Сликстеп Ч.* Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир, 1981.
10. *Нарат А.* В кн.: Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах. Под ред. Фримена А. Дж., Франклина Р.Б. М.: Мир, 1970.
11. *Skripov A.V., Stepanov A.P.* Phys. Stat. Sol. (b), 1984, 126, 557.
12. *Anderson P.W. et al.* Physica C, 1988, 153 – 155, 527.
13. *Anderson P.W.* Mat. Res. Bull., 1973, 8, 153.

Институт химической и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9 января 1989 г.