

МОДЕЛИ ЦЕНТРОВ КВАДРУПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСА ЯДЕР МЕДИ В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

М.В.Еремин, И.Э.Грабой¹⁾, А.В.Егоров,
В.В.Налетов, М.С.Тагиров, М.А.Теплов

Экспериментально изучена на частоте 31,5 МГц при температурах 120 К и 4,2 К спиновая и спин-решеточная релаксация ядер ^{63}Cu в поликристаллических образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с $\delta = 0,11 \div 0,43$. Обнаружено резкое изменение скоростей релаксации при $\delta = 0,3$. На основе анализа экспериментальных данных и результатов расчета градиентов электрических полей предложены модели электронной структуры центров $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$.

Задача об идентификации линий ЯКР меди в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ представляется очень важной в плане изучения электронной структуры и динамики высокотемпературных сверхпроводников, однако ввиду сложности она остается до настоящего времени решенной лишь частично. Перечислим твердо установленные факты (будем ссылаться только на данные для изотопа ^{63}Cu): 1) линия на частоте $\nu_Q = 30\text{МГц}$ в антиферромагнитном $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ^{1, 2} соответствует в центрам $\text{Cu}^+(1)$ в цепях CuO , занимающим двукратно координированные позиции (рис. 1А); 2) в том же соединении ядра ионов $\text{Cu}^{2+}(2)$, принадлежащих плоскостям CuO_2 , испытывают действие сильного сверхтонкого магнитного поля от $3d$ -электронов и резонируют на частотах вблизи 90 МГц¹⁻³ (89,9 МГц для перехода $+1/2 \leftrightarrow -1/2$); 3) две линии $\nu_Q = 22,1\text{ МГц}$ и $31,5\text{ МГц}$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta = 0 \div 0,1$) соответствуют центрам $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$ ⁴. Относительно электронной структуры центров $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$, упомянутых в п. 3, в литературе имеется немало противоречивых суждений. Главная цель данной работы – уточнение моделей этих центров. В основе последующего анализа лежат два допущения: а) линия ЯКР с $\nu_Q = 31,5\text{ МГц}$ при всех значениях δ в интервале от 0 до 0,45 обязана одному типу центров – $\text{Cu}(2)$; б) все описанные в литературе линии ЯКР меди на частотах от 20 до 32 МГц обязаны немагнитным состояниям меди (однородная ширина линий ЯКР одиночных центров Cu^{2+} ⁵ из-за флуктуаций сверхтонкого поля обычно бывает намного больше наблюдаемой однородной ширины линии ЯКР в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ⁶).

Начнем анализ с линии $\nu_Q = 31,5\text{ МГц}$. Основным состоянием пятикратно координированного иона $\text{Cu}^{2+}(2)$ является дырочное состояние типа $d_{x^2-y^2}$. Предположим, что интересующий нас центр $\text{Cu}(2)$ представляет собой дырочно-дырочную пару $\text{Cu}^{2+} - \text{O}^-$, образующую локальный синглет⁷, и вычислим частоту ЯКР ^{63}Cu с учетом вкладов в градиент электрического поля (ГЭП) от всех ионов решетки и электронов $3d$ -оболочки. Используем рентгеноструктурные данные из⁸. Необходимые для этих вычислений "решеточный" (γ_∞) и "атомный" (R) факторы антиэкранирования можно найти, сопоставив расчетные и наблюдаемые квадрупольные расщепления линий ЯМР $\text{Cu}(2)$ в антиферромагнитных $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ¹⁻³ и La_2CuO_4 ⁹. С полученными таким способом параметрами $1 - \gamma_\infty = 23,4$ и $\langle 1/r^3 \rangle (1 - R) = 5,6$ а. е. градиенты электрических полей от ионов решетки и электронов валентной $3d$ -оболочки оказываются одного порядка величины, но разного знака. Например, при $\delta = 0,2$ $V_{zz}^{(3d)} = -1,69V_{zz}^{(\text{resh})}$ и частота ЯКР оказывается равной 32,0 МГц в хорошем согласии с экспериментом. Эффективные заряды ионов кислорода в плоскостях CuO_2 были приняты равными $-1,85e$. При изменении эффективных зарядов до $-2e$, т. е. при исчезновении дырочных носителей тока, частота ЯКР $\text{Cu}(2)$ уменьшается до 22,9 МГц.

Последующая процедура идентификации центров $\text{Cu}(1)$ основывается на анализе наших экспериментальных данных о ядерной релаксации центров $\text{Cu}(2)$ в образцах с различным

¹⁾ Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова.

содержанием кислорода и заканчивается расчетом, подтверждающим наблюдаемые параметры ЯКР. В наших экспериментах образцы с $\delta = 0,11; 0,17$ и $0,23$ были приготовлены по стандартной технологии твердофазного синтеза¹⁰, остальные четыре образца были получены

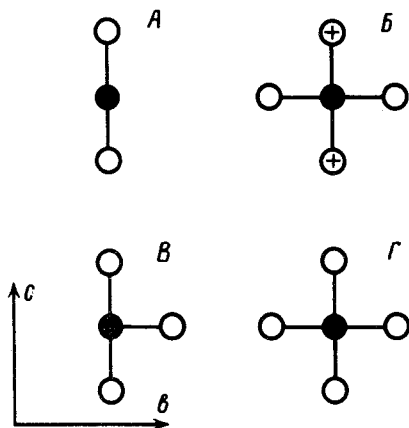


Рис. 1

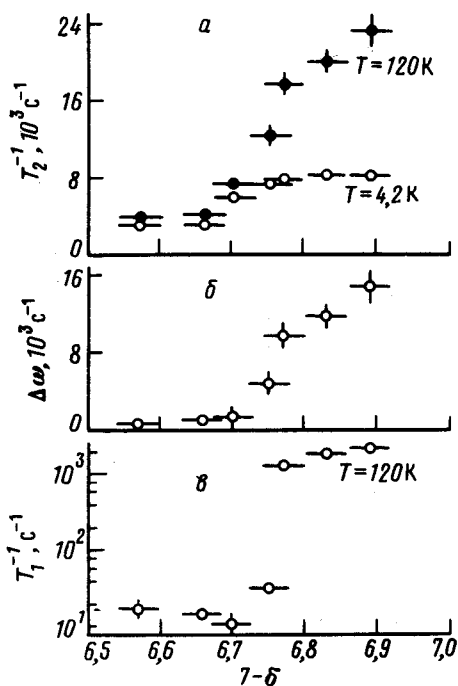


Рис. 2

Рис. 1. Модели ближайшего окружения Cu^+ (1) в структуре $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: $\bullet - \text{Cu}^+$, $\circ - \text{O}^{2-}$, $\oplus - \text{O}^-$, оси x, y, z параллельны кристаллографическим осям a, b, c ; $A - \delta = 1, \nu_Q = 30$ МГц, $\eta = 0$; $B - \delta = 0, \nu_Q = 22,1$ МГц, $V_{xx} = -V_{yy}, V_{zz} = 0$; $B - \delta = 0,2, \nu_Q = 24,7$ МГц, $\eta = 0,7$; $\Gamma - \delta = 0, \nu_Q = 28,7$ МГц, $\eta = 0,17$; $\delta = 0,5, \nu_Q = 28,5$ МГц, $\eta = 0,18$

Рис. 2. Спин-спиновая и спин-решеточная релаксация ядер ^{63}Cu в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на частоте ЯКР 31,5 МГц; скорость релаксации T_2^{-1} получена в предположении лоренцевой формы линии ЯКР, $\Delta\omega = T_2^{-1}(120 \text{ К}) - T_2^{-1}(4,2 \text{ К})$

из исходных путем отжига на воздухе при температуре $500 - 680^\circ\text{C}$ в течение 4 часов. Измерения показали, что скорости спин-спиновой релаксации T_2^{-1} при температурах 120 К и 4,2 К уменьшаются с ростом δ (рис. 2а). Наиболее интересным представляется уменьшение дополнительного уширения $\Delta\omega = T_2^{-1}(120 \text{ К}) - T_2^{-1}(4,2 \text{ К})$ при уменьшении содержания кислорода (рис. 2б). В работе^{2,6} дополнительная однородная ширина линии $\Delta\omega = (A/\hbar)^2\tau$ была истолкована как следствие быстрых флуктуаций сверхтонкого магнитного поля на ядрах меди (A — константа сверхтонкого взаимодействия, τ — время корреляции флуктуаций). Если считать, что ЯКР на частоте 31,5 МГц наблюдается от локализованных моментов меди, синглетно связанных с "размазанной" по кислородным позициям дыркой O^- , то величину τ можно определить как обратную вероятность ухода дырки O^- с резонирующего центра меди. Величина $A/\hbar \sim 250$ МГц⁹ (энергия взаимодействия магнитного момента ядра со сверхтонким магнитным полем $3d^9$ -оболочки Cu^{2+}) не должна зависеть от δ , поэтому наблюдаемый спад $\Delta\omega$ при $\delta \sim 0,3$ мы объясняем резким увеличением вероятности ухода дырки O^- и связываем его с возможностью перескока дырки из плоскости CuO_2 в смежные плоскости BaO . Особенно ярко этот процесс миграции кислородных дырок сказывается на скорости спин-решеточной релаксации T_1^{-1} , измеренной при $T = 120 \text{ К}$ (рис. 2в). Нетрудно придти к заключению, что "замораживание" перескоков

между плоскостями CuO_2 и BaO при $\delta < 0,3$ может означать тогда насыщение дырками плоскостей BaO и появление стабильных центров $\text{Cu}^+(1)$ со структурой, изображенной на рис. 1Б. Частоту ЯКР этих центров можно вычислить, пользуясь параметром антиэкранирования Штернхаймера для ионов Cu^+ , извлеченным из сравнения расчетной и наблюдаемой частоты ЯКР двукратно координированных центров $\text{Cu}^+(1)$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (рис. 1А).

С полученным таким способом параметром $1 - \gamma_\infty = 6,61$ мы находим для интересующих нас центров (рис. 1Б) частоту $\nu_Q = 22,1$ МГц и компоненты ГЭП $V_{xx} = -V_{yy}$, $V_{zz} = 0$, превосходно согласующиеся с экспериментом¹¹. Известно², что резонанс на 22,1 МГц наблюдается как раз в веществах с большим содержанием кислорода ($\delta = 0 \div 0,3$). Это может служить подтверждением предложенной гипотезы о структуре центров $\text{Cu}(1)$. Рассчитанные таким же образом частоты $\nu_Q = 24,7$ МГц и 28,7 МГц для центров, изображенных на рис. 1В и 1Г, близки к положениям максимумов в наблюдаемых спектрах ЯКР^{2, 12}.

Совпадение концентрации кислорода ($\delta = 0,3$), соответствующей скачку в скоростях релаксации (рис. 2), с той концентрацией, при которой T_c возрастает от 60 К до 90 К¹³, вряд ли является случайным и свидетельствует, по-видимому, о некоторой перестройке кристаллической структуры. Действительно, именно при $\delta = 0,3$ наблюдаются аномальные изменения параметров решетки и модуля Юнга^{13, 14}.

В заключение заметим, что в рамках используемых здесь представлений наблюдаемое в образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta = 0 - 0,1$) уменьшение скоростей релаксации центров $\text{Cu}(2)$ при $T < T_c$ ^{4, 6} означает "выключение" флуктуационного механизма релаксации и может рассматриваться как признак того, что в сверхпроводящей фазе дырочные синглетные пары $\text{Cu}^{2+}(2) - \text{O}^-$ в плоскостях CuO_2 становятся стабильными образованиями.

Авторы благодарны Н.В.Заварицкому за интерес к работе и полезные дискуссии.

Литература

1. *Yasuoka H. et al.* J. Phys. Soc. Jap., 1988, **57**, 2659.
2. *Yasuoka H. et al.* Techn. Rep. ISSP, Ser. A, 1988, No 1998.
3. *Mendels P., Alloul H.* Physica C, 1988, **156**, 355.
4. *Mali M. et al.* Phys. Lett. A, 1987, **124**, 112.
5. *Bastow T.J. et al.* Sol. St. Comm., 1980, **33**, 399.
6. *Бахарев О.Н. и др.* Письма в ЖЭТФ, 1988, **47**, 383.
7. *Masatoshi I.* J. Phys. Soc. Jap., 1987, **56**, 3793.
8. *Le Page Y. et al.* Phys. Rev. B, 1987, **36**, 3617.
9. *Tsuda T. et al.* J. Phys. Soc. Jap., 1988, **57**, 2908.
10. *Грабой И.Э. и др.* ФТТ, 1988, **30**, 3436.
11. *Pennington C.H. et al.* Phys. Rev. B, 1988, **37**, 7944; *Хейнмаа И.А. и др.* Письма в ЖЭТФ, 1988, **48**, 171.
12. *Warren W.W. Jr. et al.* Phys. Rev. B, 1989, **39**, No 1.
13. *Cava R.J. et al.* Physica C, 1988, **156**, 523.
14. *Sun L. et al.* Phys. Rev. B, 1988, **38**, 5114.

Поступила в редакцию

27 января 1989 г.

После переработки

24 февраля 1989 г.