

ЯМР ^{17}O и ^{63}Cu В ОРИЕНТИРОВАННОМ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Э.Иоон, И.Хейнмаа, А.Миллер,
В.Мийдель, С.Вия, Э.Липпмаа

Данные ЯМР показывают: 1) существование носителей на кислородных орбиталях и их спаривание при $T < T_c^H \approx 80\text{K}$; 2) независимость электронных подсистем меди и кислорода.

Выяснение механизма высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) тесно связано с задачей установления электронного спектра вблизи энергии ϵ_F . Для этой цели подходит метод ядерного магнитного резонанса ЯМР, позволяющий определить селективно локальную электронную плотность и ее низкочастотную динамику в окрестности ядра. Однако результаты полученные этим методом на ядрах меди, доказывающие спаривание $3d^9$ -электронов при $T < T_c^H$ не согласуются с новейшими данными ЯМР ^{17}O ^{2-4,8} и фотоэлектронной спектроскопии о преимущественно "кислородном" характере носителей. В связи с этим возникает вопрос о правильности интерпретации экспериментальных данных и ставится задача о параллельном исследовании ЯМР ^{17}O и ^{63}Cu у одного и того же образца.

С этой целью нами приготовлен керамический образец $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, обогащенный изотопом кислорода ^{17}O в газовой фазе при 500°C в течение 5 суток. В процессе замены ^{16}O на смесь 22% ^{17}O и 63% ^{18}O вес таблетки возрос на 1,7%, что указывает на почти полное замещение исходного ^{16}O во всех позициях кислорода в решетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Затем таблетка размалывалась в порошок ($\varnothing \lesssim 2\text{ мкм}$) и смешивалась с эпоксидной смолой в пропорции 2 : 3. Эта смесь в форме параллелепипеда затвердевала 12 часов в магнитном поле $H = 11,7\text{ T}$. В результате получен одноосно ориентированный образец из маленьких кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Критическая температура начала сверхпроводящего перехода в нулевом поле, измеренная по сигналу экранировки датчика ЯМР составляла $T_c^0 = 91\text{ K}$. Сопоставление измеренной кривой с соответствующими детальными зависимостями $\chi(T)$ при $T < T_c$ для серии $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, с различным x ⁵, позволило заключить, что содержание кислорода в нашем образце составляет 6,85. Для оценки качества приготовленного образца мы сравнивали положение ν_0 и ширину на полувысоте $\Delta\nu$ линии ЯМР меди в CuO -плоскости $^{63}\text{Cu}(2)$ при $H \parallel c$ с данными полученными на монокристалле ⁶. Оказывается, что ν_0 и $\Delta\nu$ при $T = 295\text{ K}$ совпадают с результатами для монокристалла (96,6 МГц и 80 кГц, соответственно), а разориентация оси c не превышает 5° . Измерения ЯМР проводились на спектрометре фирмы Bruker СХР в поле 8,5 T. Время спин-решеточной релаксации T_1 измерялось методом восстановления ядерной намагниченности после насыщения очередью р.ч. импульсов.

Спектр ЯМР центрального перехода ($1/2 \leftrightarrow -1/2$) ^{17}O при ориентации образца $c \parallel H$ при $T = 295\text{ K}$ показывает наличие трех линий, обозначенных α, β, γ на рис. 1. Соотношение их интегральных интенсивностей составляет 4 : 2 : 1. Поскольку при этой ориентации анизотропия взаимодействий в спектре не проявляется, то наиболее интенсивную линию α со сдвигом $\delta_1 = 0,16\%$ (относительно резонанса ^{17}O в воде) можно отнести кислородам в плоскости $O(2,3)$, линию β с $\delta_2 = 0,09\%$ кислороду в мостиковой позиции $O(1)$ и размытую линию γ с $\delta_3 \approx 0,02\%$ кислороду в цепочках $O(4)$. Сдвиги и отнесение линий согласуются с данными работ ^{3,7,8}. Так как оценка сдвигов частот, за счет квадрупольного взаимодействия второго порядка не превышает $\sim 0,01\%$ и $\delta_i \Rightarrow 0$ при $T \Rightarrow 0$ (рис. 2а), то следует считать, что найденные сдвиги δ_i суть K_{cc} компоненты тензоров сдвига Найта различных позиций кислорода в решетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Оказывается, что форма и сдвиг Найта максимума линии α K_M сильно зависят от температуры (рис. 2а). $K_M = 0,16\%$ при $T = 295\text{ K}$ уменьшается вдвое: $K_M = 0,08\%$ при $T_c^H = 75\text{ K}$ следуя зависимости $K_M \sim T^{0,6}$ в интервале $T = 80 \div 200\text{ K}$. При этом положение высокочастотного края этой линии $K_0 \approx 0,18\%$ в интервале $T = 120 \div 295\text{ K}$ остается постоянным. При $T \lesssim 120\text{ K}$

наблюдается сужение линии ЯМР и быстрое уменьшение сдвига Найта до нуля в СП области (рис. 2а). Линия мостикового кислорода с независимым от температуры сдвигом Найта $K_{cc} = 0,09\%$, четко наблюдаемая при высоких температурах, сливается с линией O(2, 3) при $T \lesssim < 100 \div 120$ K (рис. 2а).

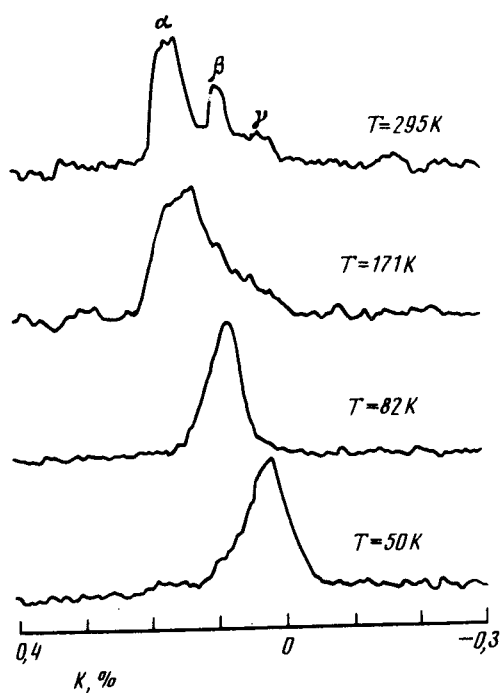


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{17}O $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$: $x \approx 0,15$; α -линия O(2, 3), плоскости; β -линия O(1), мостики; γ -линия O(4), цепочки, при ориентации поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$

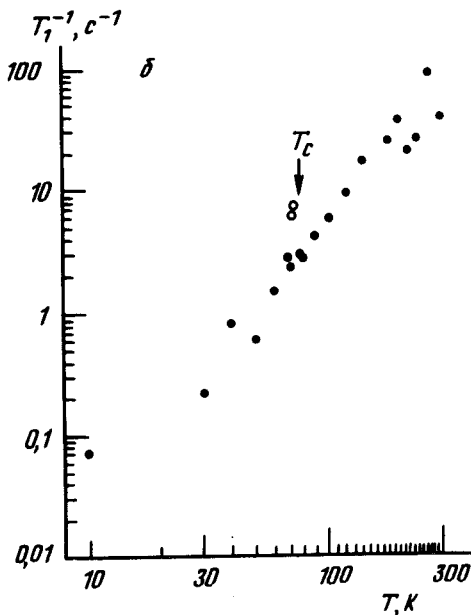
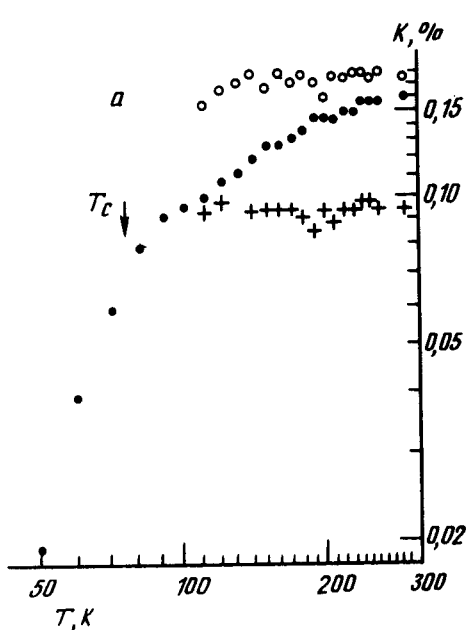


Рис. 2. а - Зависимость положений линий ^{17}O от температуры: \circ - сдвиг K_0 высокочастотного края линии α ; \bullet - сдвиг K_M максимума линии α ; $+$ - сдвиг линии β . б - Зависимость скорости спин-решеточной релаксации T_1^{-1} кислородов O(2, 3) измеренная на частоте максимума линии α от температуры

Восстановление ядерной намагниченности ^{17}O аппроксимировалось законом

$$M(\infty) - M(\tau) = A \exp(-\tau/T_1) + B \exp(-6\tau/T_1) + C \exp(-15\tau/T_1) \quad (1)$$

справедливым для магнитного канала релаксации ядер со спином $I = 5/2$. Из экспериментальных данных используя численный фиттинг формулой (1) находилось время спин-решеточной релаксации T_1 ядер кислорода. Ее температурная зависимость измеренная на частоте максимума линии α показана на рис. 2в, в нормальной фазе $T_1^{-1} \sim T^{2,5}$.

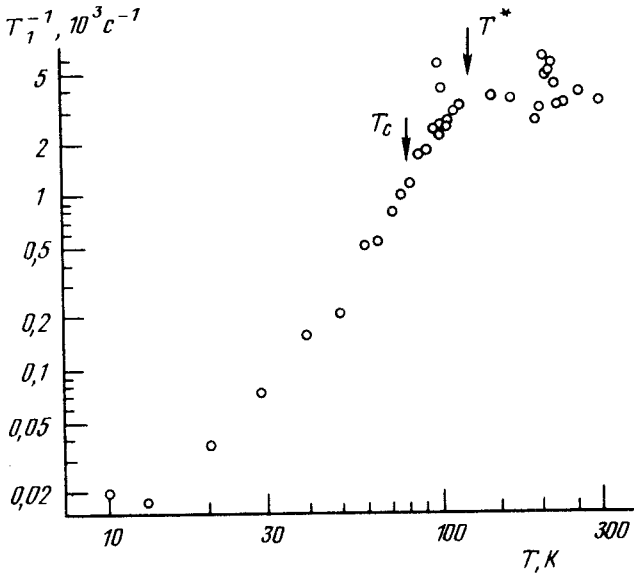


Рис. 3. Зависимость скорости спин-решеточной релаксации T_1^{-1} меди Cu(2) при ориентации $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$

Несмотря на зависящий от температуры сдвиг Найта $T_M \sim T^{0,6}$ в нормальной фазе, произведение Корринги $K_M^2 T_1 T \approx 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ с} \cdot \text{К}$ ($T = 100 \text{ К}$) слабо зависит от $T > T_c$ и хорошо согласуется с теоретической величиной для случая ^{17}O : $K^2 T_1 T = \frac{\hbar}{4\pi K_B} \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_n}\right)^2 \approx 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ с} \cdot \text{К}$.

Из этого можно заключить, что ядерный спин ^{17}O взаимодействует со свободными носителями с кислородных орбиталей O(2, 3). Случай аналогичен простому металлу, с тем различием, что спиновая плотность на ϵ_F зависит от температуры. Ускорение T_1^{-1} при $T \leq T_c$, наблюдавшееся в ^{2,4}, а также в нашем случае (рис. 2в), скорее всего следует отнести к экспериментальному артефакту, вызванному резким изменением импеданса при СП переходе. Неоднородное уширение линии α указывает на неомогенное распределение спиновой плотности в позициях O(2,3), из-за возможного неоднородного заполнения кислородом CuO-цепочек. В результате наряду с "богатыми" по кислороду кластерами, дающие сдвиг Найта $K_0 = 0,18\%$, существуют также кластеры с меньшим содержанием кислорода, дающие сдвиг Найта $K_M \approx 0,16\%$, зависящий от температуры (рис. 2а).

Данные ЯМР $^{63}\text{Cu}(2)$ показывают сильное различие с результатами кислорода.

1. Магнитные сдвиги $K_{\parallel} = 1,27\% \mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ и $K_{\perp} = 0,6\% (\mathbf{H} \perp \mathbf{c})$ не зависят от температуры при $T = 120 \div 300 \text{ К}$, не чувствуя изменения спиновой плотности на ϵ_F , наблюдавшееся для кислорода O(2,3) (уменьшение K_M , рис. 2а). Из этого можно заключить, что "кислородные носители" в плоскости слабо гибридизованы с $3d^9$ -электронами меди Cu(2). При $T < 100 \text{ К}$ наблюдается резкое уменьшение K_{\perp} до 0,2% при $T = 10 \text{ К}$, что обычно связывалось с образованием СП щели в зоне из близлежащих Cu(2) орбиталей. Компонента K_{cc} аномальным образом совершенно не претерпевает никаких изменений в области $T = 10 \div 300 \text{ К}$, что конечно можно отнести к ее орбитальному характеру, не чувствующему СП спаривание ⁹.

2. Время T_1 для Cu(2) находилось из экспериментальных данных численным фиттингом по формуле $M(\infty) - M(\tau) = A \exp(-\tau/T_1) + B \exp(-b\tau/T_1)$, справедливой в случае магнитного канала релаксации ядер со спином $I = 3/2$. Постоянство T_1^{-1} при $T > 120$ К, а также аномалия в области $200 < T < 220$ К (рис. 3) хорошо воспроизводят результаты полученные на монокристаллах¹⁰. При $T \approx 100$ К в случае $H \perp c$ наблюдается некоторая аномалия T_1^{-1} , которую нельзя связать с СП переходом. В области $T < T^* = 120$ К T_1^{-1} уменьшается на 2–3 порядка по закону $T_1^{-1} \sim T^4$, что обычно связывается с проявлением СП щели. Однако следует отметить, что в нашем случае зависимость $T_1^{-1}(T)$ Cu(2) не претерпевает никаких изменений и особенностей в области реального СП перехода при $T = T_c^{\perp} = 81$ К (рис. 3). Следовательно возникшую при $T \lesssim T^*$ щель в спектре $3d^9$ -электронов нельзя отнести к СП щели. Нашу точку зрения подтверждают результаты¹¹, где у $YBa_2Cu_3O_{6.7}$ с $T_c = 60$ К был также зарегистрирован спад T_1^{-1} при $T \leq 100$ К. Скорее всего уменьшение T_1^{-1} при $T < T^*$ можно связать с образованием щели в спектре антиферромагнитных флуктуаций $3d^9$ -электронов меди из CuO-плоскостей.

В заключение следует отметить, что электронные спиновые подсистемы кислорода и меди Cu(2) относительно независимы при высоких температурах $T > T^*$, динамически зацепляются при $T < T_c$, что вытекает из подобных зависимостей $T_1^{-1}(T)$ Cu(2) и O(2,3) (рис. 2в и 3) в СП области.

Авторы (Э.Иоон и И.Хейнмаа) благодарят участников семинара акад. Ю.Кагана в ИАЭ за плодотворную дискуссию.

Литература

1. Proc. Int. Conf. High T_c SC and MMSC, Interlaken, 1988, Physica C 153–155.
2. Ishida K. et al. J. Phys. Soc. Jpn., 1988, 57, 2897.
3. Coretsopoulos C. et al. Phys. Rev. B, 1989, 39, 781.
4. Wzietek P. et al. Europhys. Lett., 1989, 8, 363.
5. Johnston D.C. et al. "Chemistry of High-Temperature Superconductors", ACS Symp. Ser., eds. Nelson D.L. et al. 1987, 351, 136.
6. Хейнмаа И.А. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, 48, 171.
7. Horvatic M. et al. Physica C, in press.
8. Hammel P.C. et al. Phys. Rev. Lett., in press.
9. Takigawa M. et al. Phys. Rev. B, 1989, 39, 7371.
10. Миллер А.В. и др. Письма в ЖЭТФ, 1989, 49, 211.
11. Warren W.W. et al. Phys. Rev. Lett., 1989, 62, 1193.

Институт химической и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
24 августа 1989 г.