

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС НА  $^{19}\text{F}$  В СИСТЕМЕ  $\text{La-Sr-Cu-O}(\text{F})$ 

Е.Ф.Куковицкий, Л.И.Медведев, Р.Г.Мустафин,  
Г.Б.Тейтельбаум

Исследованы эффекты замещения кислорода фтором в лантан-стронциевом сверхпроводнике. Наблюдена релаксация ядер фтора через носители тока и определена величина сверхпроводящей щели.

Замещение кислорода на другие анионы дает важную информацию о роли и свойствах кислородных дырок в высокотемпературной сверхпроводимости и позволяет привлечь для исследования новые методы <sup>1-3</sup>. В этом плане замена кислорода фтором, которая выполнена в настоящей работе, имеет две важные особенности. Во-первых, с точки зрения электронного строения ионы фтора  $\text{F}^{-1}$  и кислорода  $\text{O}^{-2}$  имеют одинаковую внешнюю оболочку с конфигурацией  $p^6$ . Во-вторых, из всей группы галогенидов только ядро  $^{19}\text{F}$  со спином  $I = 1/2$  не имеет квадрупольного момента и имеет большое гиромагнитное отношение. Это обстоятельство, облегчающее наблюдение ЯМР на фторе, позволило выполнить представленные здесь исследования спиновой релаксации ядер фтора в сверхпроводящей лантан-стронциевой керамике и получить информацию о характере носителей тока.

Образцы для исследования приготовлены с помощью двух вариантов твердофазного синтеза. В первом из них к исходному образцу  $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$  добавлялись фторид лантана и окись меди и проводился повторный синтез (отжиг при температуре  $1050^\circ\text{C}$  в течение 10 ч). Во втором — методом твердофазного синтеза сразу готовился образец  $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ , причем в исходном составе часть  $\text{La}_2\text{O}_3$  заменялась на  $\text{LaF}_3$ . Условия синтеза: отжиг исходного состава при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 10 ч, перетирание, прессование, повторный отжиг при температуре  $1050^\circ\text{C}$  в течение 10 ч. Однофазность образцов контролировалась рентгеновским методом.

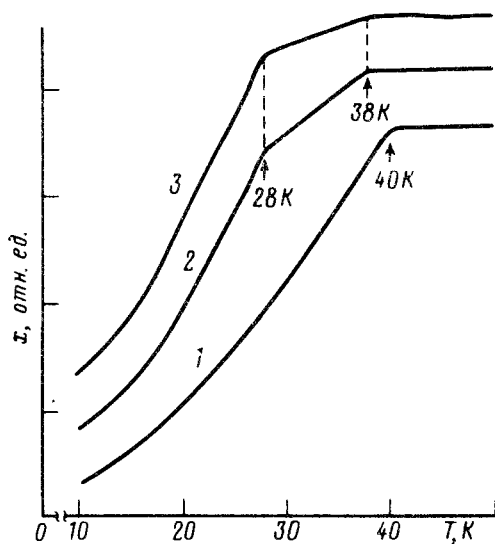


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi_{ac}$  образцов  $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  с различной концентрацией фтора  $x$ : 1 —  $x = 0$ ; 2 —  $x = 0,26$ ; 3 —  $x = 0,52$

С целью установления температур сверхпроводящего перехода в образцах с различным содержанием фтора изучалось поведение магнитной восприимчивости, изломы которой соответствуют началу сверхпроводящего перехода —  $T_{c0}$  (рис. 1.). Почти все образцы испытывали фазовый переход при двух температурах: первый при температуре 38 К, второй при температуре 28 К. Это обстоятельство может быть интерпретировано как наличие двух фаз с различ-

ным расположением фтора, не проявляющимся в рентгеновских данных. В связи с тем, что ионные радиусы  $F^{-1}$  и  $O^{2-}$  совпадают можно ожидать, что фтор садится в позиции кислорода. При этом существуют две возможности: замещение кислорода в вершинах октаэдра  $CuO_6$  и замещение кислорода в плоскости  $CuO_2$ .

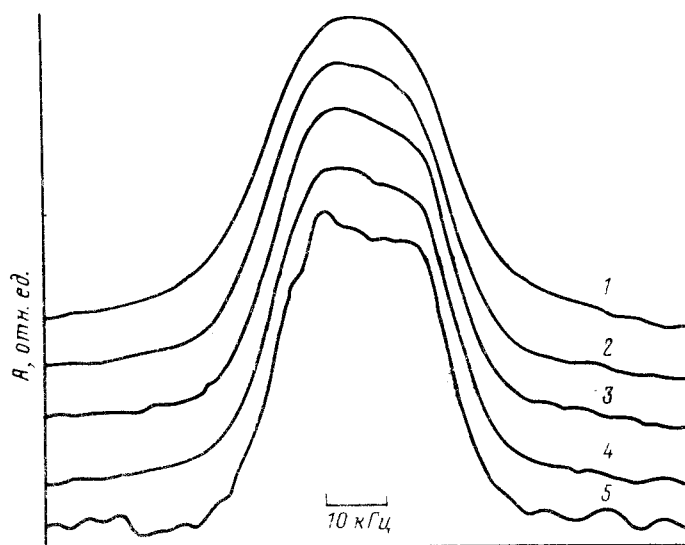


Рис. 2. Спектр ЯМР ядер  $^{19}F$  образца  $La_{1,83}Sr_{0,17}CuO_{2,96}F_{1,04}$  при температурах  $T$ : 1 —  $T = 10$  К; 2 —  $T = 20$  К; 3 —  $T = 30$  К; 4 —  $T = 40$  К; 5 —  $T = 120$  К

ЯМР исследования проводились на спектрометре СХР-100 фирмы *Bruker* на частоте 57 МГц в диапазоне температур 12–300 К. Эволюция ЯМР сигнала с гиромангнитным отношением  $\gamma_n = 2,52 \cdot 10^4$  ( $Gc^{-1} \cdot c^{-1}$ ), характерным для фтора  $^{19}F$ , приведена на рис. 2. Отметим слабую температурную зависимость ширины линии: изменение температуры от 150 К до 20 К уменьшает ширину линии на полувысоте с 31 кГц до 29 кГц. При температуре 10 К линия снова уширяется до 31 кГц. Центр линии ЯМР сдвинут относительно метки (раствор KF в воде) на  $\Delta f = +5$  кГц. Измерения ядерного спинового эха, которые были выполнены при наличии градиента магнитного поля, позволили определить поперечное время релаксации  $T_2 = 1,6 \cdot 10^{-5}$  с. Из сравнения  $T_2^{-1}$  с шириной линии можно заключить, что вклады однородного и неоднородного уширения одного порядка величины.

Помимо этих измерений методом насыщения последовательностью  $90^\circ$  импульсов были выполнены исследования продольной ядерной релаксации. Насыщение продольной намагниченности хорошо описывается суммой двух временных экспонент, что, по-видимому, объясняется наличием двух неэквивалентных позиций атомов фтора F(1) и F(2). Соответственно времена продольной релаксации обозначим  $T_1(1)$  и  $T_1(2)$ ,  $T_1(2)$  короче  $T_1(1)$  и слабо зависит от температуры в высокотемпературной области. Скорость релаксации  $1/T_1(1)$  (рис. 3) при  $T > T_c$  описывается обычным для релаксации через носители тока законом Корринги<sup>4</sup>:

$$[1/T_1(1)]_n = (16/9)\pi^3 \hbar^2 \gamma_e^2 \gamma_n^2 u_F^2 \rho(E_F) \cdot kT = B \cdot T, \quad (1)$$

где  $B = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$  ( $c^{-1} K^{-1}$ ),  $\rho(E_F)$  — плотность состояний на уровне Ферми на один атом. Отметим, что скорость релаксации ядер фтора почти на порядок ниже, чем для ядер  $^{17}O$  в плоскости  $CuO_2$  соединения Y–Ba–Cu–O (где  $B = 6 \cdot 10^{-2}$  ( $c^{-1} K^{-1}$ )<sup>5</sup>, несмотря на то, что электронная плотность на ядре  $u_F$  ввиду схожести электронного строения  $F^{-1}$  и  $O^{2-}$ , должна

быть одного порядка, а гиромагнитное отношение для кислорода значительно меньше:  $\gamma_n = 0,36 \cdot 10^7 \text{ (Гс}^{-1} \cdot \text{с}^{-1})$ . Замедление релаксации вызвано тем, что локальная плотность носителей в месте расположения фтора весьма низка. Исходя из известных значений плотности состояний носителей на элементарную ячейку в иттрий-бариевой и лантан-стронциевой керамиках ( $6,3 \text{ (эВ}^{-1})^6$  и  $2,7 \text{ (эВ}^{-1})^7$  соответственно), из (1) можно оценить отношение плотностей состояний на фторе и кислороде в исследуемой системе:  $\rho_F(E_F)/\rho_O(E_F) \approx 0,1$ . Такое уменьшение локальной плотности дырок на фторе связано, по-видимому, с большей электроотрицательностью фтора.

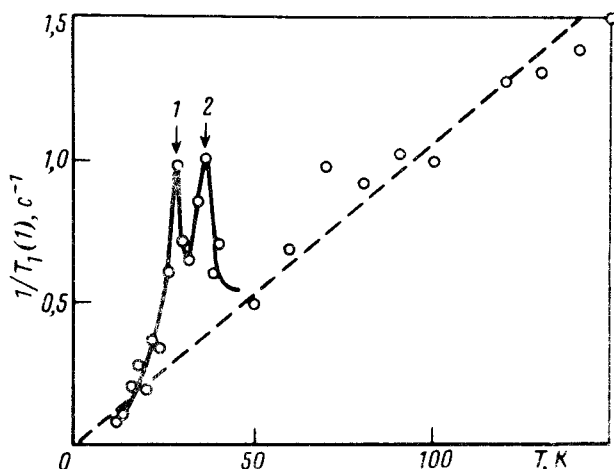


Рис. 3. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации ядер  $^{19}\text{F}$  в позиции F(1) образца  $\text{La}_{1,83}\text{Sr}_{0,17}\text{CuO}_{2,96}\text{F}_{1,04}$ . 1 —  $T = 28 \text{ K}$ ; 2 —  $T = 38 \text{ K}$ . Пунктирная прямая имеет наклон  $B = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ (с}^{-1} \text{ K}^{-1})$

После перехода в сверхпроводящее состояние (28 и 38 K) скорость релаксации  $[1/T_1(1)]_s$  резко увеличивается, испытывая характерный подскок, связанный с увеличением плотности состояний при образовании щели вблизи уровня Ферми<sup>8</sup>. Заметим, что наличие двух подскоков при различных температурах коррелирует с двумя изломами в диамагнитной восприимчивости (рис. 1) и связано, по-видимому, с существованием двух областей, с характерными размерами больше длины когерентности  $\xi \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ см}$ , отличающихся содержанием фтора. В каждой из этих областей релаксация происходит со своей скоростью. В эксперименте же, за счет спиновой диффузии наблюдается усредненная на диффузионной длине  $L_s = (DT_1)^{1/2}$  намагниченность, в релаксации которой проявляются оба подскока. Для этого размеры областей с различными значениями  $T_c$  должны быть меньше  $L_s$ . Считая что коэффициент спиновой диффузии  $D_s \approx a^2/T_2$ , для  $a = 3,7 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ , измеренных  $T_2 = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ с}$ ,  $T_1 = 1 \text{ с}$  получим  $L_s \approx g \cdot 10^{-6} \text{ см}$ . Относительное изменение скорости релаксации при сверхпроводящем переходе  $[1/T_1(1)]_s/[1/T_1(1)]_n = 2,5$ , где  $[1/T_1(1)]_n = BT_{c0}$  (скорость спин-решеточной релаксации в нормальном состоянии). При температурах ниже  $T_{c0} = 28 \text{ K}$  скорость релаксации  $[1/T_1(1)]_s$  уменьшается как  $\exp(-\Delta/kT)$  и можно определить  $2\Delta/kT_{c0} = 3,0 \pm 0,5$ .

Наличие корринговской релаксации, подскока скорости релаксации  $[1/T_1(1)]_s$  в области перехода в сверхпроводящее состояние — все это указывает на прямой контакт фтора в позиции F(1) с носителями тока. Отсюда можно заключить, что F(1) замещает кислород в плоскости  $\text{CuO}_2$ . Соответственно F(2) замещает кислород в вершинах октаэдра. При температурах ниже  $T_{c0} = 28 \text{ K}$  скорость релаксации  $[1/T_1(2)]_s$  падает и приобретает температурную зависимость, которую можно описать законом  $[1/T_1(2)]_s = AT^3$ . Одним из вариантов объяснения такой зависимости является релаксация через магнитные флуктуации на  $d$ -электронах меди<sup>9</sup>.

Следует заметить, что первое время после синтеза соединение нестабильно. Сверхпроводящий переход и подскок скорости релаксации (более сильный) наблюдаются только при одной температуре (28 К). Однако, с течением времени система переходит в двухфазное состояние и через месяц после синтеза или через несколько проходов цикла гелий—комната—гелий устанавливается стабильная картина, изложенная выше.

Резюмируя можно сказать, что обнаруженные подскоки скорости релаксации ядер фтора свидетельствуют об изотропном характере сверхпроводящей щели, то есть о  $s$ -спаривании носителей тока. Ими являются  $p$ -дырки, которые вследствие низкой локальной плотности состояний на ядрах фтора приводят к медленной спин-решеточной релаксации.

Авторы благодарны И.А.Гарифуллину и Г.Г.Халиуллину за полезные обсуждения.

#### Литература

1. Davies P.K. et al. Sol. St. Comm., 1987, 64, 1441.
2. Осипьян Ю.А. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, 48, 225.
3. Осипьян Ю.А. и др. Письма в ЖЭТФ, 1989, 49, 61.
4. Korringa J. Physica, 1950, 16, 601.
5. Tshida K. et al. J. Phys. Soc. Jap., 1988, 57, 2897.
6. Herman F. et al. Phys. Rev. B, 1987, 36, 6904.
7. Finnemore D.K. et al. Phys. Rev., 1987, 35, 5319.
8. Hebel L.C., Slichter C.P. Phys. Rev., 1959, 113, 1504.
9. Халиуллин Г.Г. Письма в ЖЭТФ, 1989, 49, 573.

Казанский физико-технический институт  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
16 октября 1989 г.