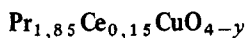


ЯМР ^{141}Pr в "ЭЛЕКТРОННОМ СВЕРХПРОВОДНИКЕ"



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

Методом спинового эхо обнаружен и изучен ЯМР ^{141}Pr в частично-ориентированном порошке ван-флековского парамагнетика $\text{Pr}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ при гелиевых температурах. Найдены параметры ядерного спинового гамильтониана и оценен энергетически интервал между основным (Γ_3) и возбужденным (Γ_4) синглетными состояниями иона Pr^{3+} в кристаллическом электрическом поле: $E(\Gamma_4) - E(\Gamma_3) = (815 \pm 90) \text{ см}^{-1}$. Измеренная на частоте 23 МГц скорость спин-решеточной релаксации ядер ^{141}Pr не зависит от температуры в диапазоне 1,5–4,2 К и составляет приблизительно 600 с^{-1} .

Согласно имеющимся данным о магнитной восприимчивости кристалла Pr_2CuO_4 , нижний уровень энергии иона Pr^{3+} ($4f^2, {}^3H_4, J = 4$) в кристаллическом электрическом поле (КЭП) должен быть невырожденным. Известно, что в таких случаях метод ЯМР редкоземельных ионов может дать полезную информацию о потенциале КЭП в ван-флековских парамагнетиках²⁻⁴. В настоящей работе описаны результаты первых экспериментов по ЯМР ^{141}Pr ($I = 5/2$) в $\text{Pr}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ при температурах 1,5–4,2 К, изучены спектры и ядерная релаксация на частотах от 10 до 23 МГц в полях до 20 кЭ. Эксперименты были проведены с образцом частично-ориентированного порошка, в котором ранее был исследован ЯМР меди⁵.

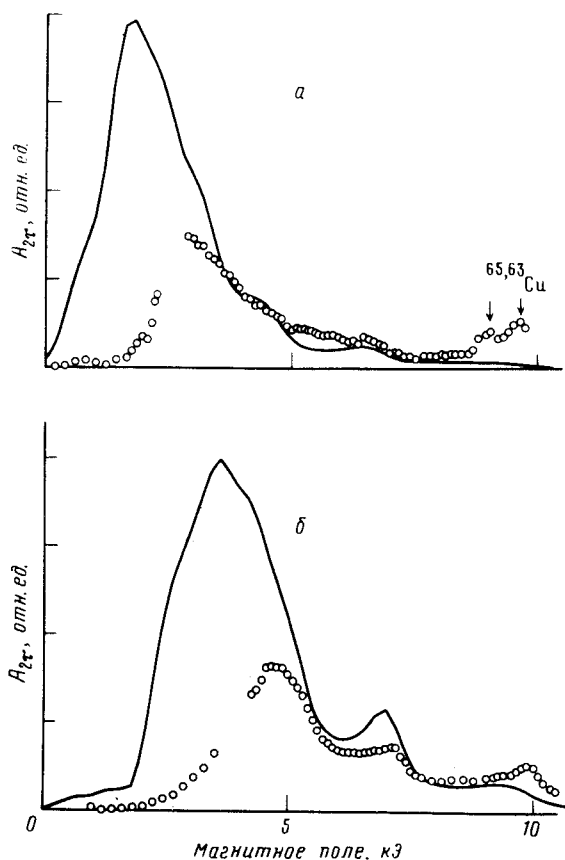


Рис. 1. Амплитуда спинового эхо ядер ^{141}Pr как функция магнитного поля при температуре 1,5 К; \odot — эксперимент, $a - \nu = 10,7$ МГц, длительности зондирующих импульсов $\tau_1 = 1$ мкс, $\tau_2 = 2$ мкс, интервал $\tau = 15$ мкс, $b - \nu = 16,25$ МГц, $\tau_1 = 1,2$ мкс, $\tau_2 = 2,4$ мкс, $\tau = 11$ мкс. Поле H параллельно направлению c' преимущественной ориентации кристаллических осей с частиц порошка. Экспериментальные точки отсутствуют в области ЯМР протонов парафина. Сплошные линии — расчетные спектры ЯМР с параметрами (4), (5), форма индивидуальной линии ЯМР кристаллита предполагается гауссовой, ширина линии на полувысоте $\Delta H = 330$ Э

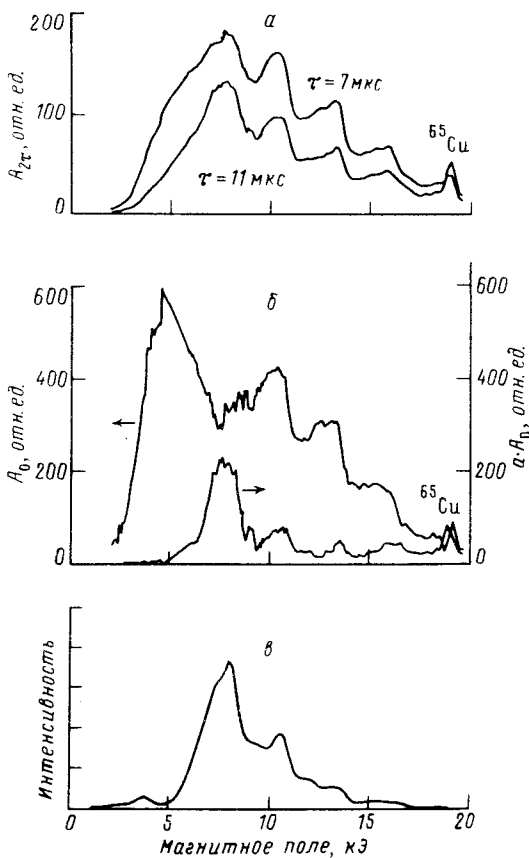


Рис. 2. Полевые зависимости амплитуды спинового эхо (*а*, *б*) и расчетный спектр ЯМР ^{141}Pr на частоте 23 МГц: *а* — $H \parallel c'$, $T = 1,6 \text{ К}$, $\tau_1 = 1,1 \text{ мкс}$, $\tau_2 = 2,2 \text{ мкс}$, $\tau = 7 \text{ мкс}$ (верхняя кривая) и $\tau = 11 \text{ мкс}$ (нижняя кривая); *б* — восстановленные по экспериментальным данным функция $A_0(H)$, приближенно описывающая полный спектр ЯМР и функция $a(H) \times A_0(H)$ — составляющая этого спектра с характеристическим временем $T_2'' = 33,5 \text{ мкс}$; *в* — расчетный спектр ЯМР ^{141}Pr частиц порошка с углами $\theta \leq 40^\circ$, расчет произведен с параметрами (4), (5); форма индивидуальной линии ЯМР кристаллита предполагается гауссовой, ширина линии на полувысоте $\Delta H = 330 \text{ Э}$

На рис. 1 показаны два спектра, полученные на частотах 10,7 МГц и 16,25 МГц путем измерения амплитуды спинового эхо при фиксированных значениях внешнего поля, а на рис. 2а изображены такие же спектры на частоте 23 МГц, снятые при двух значениях интервала τ между зондирующими $\pi/2$ - и π -импульсами. Сопоставляя две последние кривые, мы приходим к заключению, что спад амплитуды эхо не описывается простым законом $A_{2\tau} \sim \exp(-2\tau/T_2)$. Это выглядит вполне естественно, поскольку мы имеем дело с системой неэквидистантных уровней энергии спина $I = 5/2$. Детальное исследование спин-спиновой релаксации ядер празеодима на частоте 23 МГц (выборочные данные см. в таблице) показало, что эта релаксация подчиняется соотношению

$$A_{2\tau}/A_0 = (1 - a)\exp(-2\tau/T_2') + a\exp(-2\tau/T_2''), \quad (1)$$

в котором величины $A_{2\tau}$, A_0 , a и T_2' зависят от внешнего поля H . В частности, в полях выше 6,5 кЭ релаксация характеризуется двумя приблизительно постоянными параметрами T_2' и T_2'' , их усредненные величины (по 11-ти значениям поля H) равны, соответственно, 12,3 и 33,5 мкс. В полях $H \leq 6 \text{ кЭ}$ из-за малой интенсивности эхо не удается выделить две экспоненты, однако с уменьшением H явно обнаруживается тенденция к уменьшению параметра a до нуля и уменьшению времени T_2' . Не обсуждая пока причин полевой зависимости $T_2'(H)$, можно задать величины T_2' и T_2'' эмпирически, и с помощью двух кривых на рис. 2, а и соотношения (1) построить полевую зависимость величины A_0 — амплитуды спинового эхо, восстановленной к нулевому значению интервала τ . При правильном построении функция $A_0(H)$

должна точно воспроизводить форму спектра ЯМР, при эмпирическом же задании величин T_2' и T_2'' мы можем рассчитывать лишь на качественное описание интенсивностей различных фрагментов спектра. Итак, положим для частоты ЯМР $\nu = 23$ МГц время $T_2'' = 33,5$ мкс одинаковым при всех значениях H , а время T_2' – меняющимся по закону:

$$T_2' \text{ (мкс)} = \begin{cases} 6, & \text{при } H < 3 \text{ кЭ}, \\ 6 + 6,3 (H - 3 \text{ кЭ}) / 3,5 \text{ кЭ} & \text{при } 3 \text{ кЭ} \leq H \leq 6,5 \text{ кЭ}, \\ 12,3, & \text{при } H > 6,5 \text{ кЭ} \end{cases} \quad (2)$$

(минимальную величину $T_2' = 6$ мкс мы смогли зарегистрировать на частоте 10,7 МГц в полях ниже 1,5 кЭ) и восстановим функцию $A_0(H)$ (верхняя кривая на рис. 2, б). Как видно, характерной особенностью истинного спектра ЯМР ^{141}Pr в порошке $\text{Pr}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ должно быть наличие в слабых полях интенсивной линии (группы линий) с малыми характеристическими временами T_2 .

Для дальнейшего анализа сделаем два предположения. 1) Спектр ЯМР ^{141}Pr в кристалле с осевой симметрией должен описываться спиновым гамильтонианом вида ²

$$\mathcal{H} = -\gamma_{\parallel} \hbar H_z I_z - \gamma_{\perp} \hbar (H_x I_x + H_y I_y) + D [I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1)], \quad (3)$$

где $\gamma_{\parallel} = \gamma_I(1 + \alpha_{\parallel})$, $\gamma_{\perp} = \gamma_I(1 + \alpha_{\perp})$, $\gamma_I/2\pi = +1,26$ МГц/кЭ – гиромангнитное отношение ядер празеодима ³, α_{\parallel} и α_{\perp} – компоненты тензора парамагнитного сдвига ЯМР во внешнем поле \mathbf{H} , направленном параллельно и перпендикулярно оси c кристалла. Поскольку величины α_i обычно пропорциональны соответствующим компонентам χ_i тензора парамагнитной восприимчивости ⁴, и поскольку $\chi_{\parallel} < \chi_{\perp}$ в Pr_2CuO_4 ¹, положим $\gamma_{\parallel} < \gamma_{\perp}$ и группу линий в полях выше 6,5 кЭ отнесем к тем частицам порошка, у которых кристаллические оси c составляют с полем \mathbf{H} не слишком большие углы (скажем, $\theta \leq 40^\circ$). 2) Опираясь на известные данные ⁴ об анизотропии времени спин-спиновой релаксации ядер редкоземельных ионов в ван-Флекковских парамагнетиках, а также на наши измерения, показывающие, что относительный вес (a) медленного процесса релаксации ядер ^{141}Pr в полях $H < 6,5$ кЭ падает до нуля, допустим, что в рассматриваемой нами системе $T_2(\theta = 90^\circ) < T_2(\theta = 0)$, и припишем частицам порошка с углами $\theta \leq 40^\circ$ наибольшее из наблюдаемых время релаксации $T_2 = T_2''$. Выделенная из экспериментальных данных (рис. 2, а) составляющая спектра с характеристическим временем $T_2'' = 33,5$ мкс представлена нижней кривой на рис. 2, б. Она неплохо согласуется (ср. рис. 2, в) с результатами расчета спектра порошка, содержащего кристаллиты с углами $\theta \leq 40^\circ$, при следующих значениях параметров спинового гамильтониана:

$$\gamma_{\parallel}/2\pi = (1,66 \pm 0,05) \text{ МГц/кЭ}, \quad D/h = (2,4 \pm 0,2) \text{ МГц}. \quad (4)$$

Третий параметр гамильтониана (3),

$$\gamma_{\perp}/2\pi = (5,1 \pm 0,5) \text{ МГц/кЭ}, \quad (5)$$

мы находим из положения максимума (рис. 2, б) слабополевой линии спектра, полагая, что этот максимум соответствует переходу $|1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ для тех частиц порошка, у которых кристаллические оси c составляют с полем \mathbf{H} углы $\theta > 40^\circ$. Заметим, что правильность найденных нами из экспериментов на частоте 23 МГц параметров гамильтониана (4) подтверждается измерениями на других частотах (см. рис. 1).

Далее, имея в виду, что основным состоянием иона Pr^{3+} в кристаллическом поле PrCeCuO симметрии $D_{4h}(C_{4v})$ должен быть синглет $|G_3\rangle = (1/\sqrt{2})(|2\rangle + |-2\rangle)$ ^{1,6}, и зная, что ве-

личина параметра $\alpha_1 = (\gamma_1/\gamma_I - 1)$ определяется энергетическим интервалом между основным состоянием и возбужденным синглетом $|\Gamma_4\rangle = (1/\sqrt{2})(|2\rangle - |-2\rangle)$ и равна ²:

$$\alpha_1 = \frac{2A_J g_J \mu_B}{\gamma_I \hbar} \frac{\langle \Gamma_3 | J_z | \Gamma_4 \rangle^2}{E(\Gamma_4) - E(\Gamma_3)} \quad (6)$$

$(A_J/\hbar \approx +1093 \text{ МГц}^3$ – константа сверхтонкого взаимодействия свободного иона Pr^{3+} , $g_J = 0.8054$ – фактор Ланде). мы можем дать оценку этого энергетического интервала:

$$E(\Gamma_4) - E(\Gamma_3) = (815 \pm 90) \text{ см}^{-1}. \quad (7)$$

К настоящему времени для описания штарковских расщеплений уровней энергии ионов Nd^{3+} и Pr^{3+} в кристаллических полях соединений со структурой Nd_2CuO_4 разными авторами предложены четыре набора параметров КЭП ^{1, 6-8}. Один из них ⁸ удовлетворяет условию (7): $E(\Gamma_4) - E(\Gamma_3) = 776 \text{ см}^{-1}$, но дает завышенное (6.06 МГц/кЭ) значение $\gamma_1/2\pi$. Близкие к нашим параметры спинового гамильтониана получаются и из расчетов на основе потенциала КЭП, предложенного в работе ¹ ($\gamma_1/2\pi = 1.54 \text{ МГц/кЭ}$, $\gamma_2/2\pi = 5.52 \text{ МГц/кЭ}$), однако энергия синглета Γ_4 оказывается чересчур большой (1186 см^{-1}).

Параметры спин-спиновой и спин-решеточной релаксации ядер
 празеодима в частично ориентированном порошке $\text{Pr}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$,
 измеренные на частоте 23 МГц при температуре 1,6 К

H (кЭ)	4,5	6,0	6,5	7,5	9,0	10,4	11,6	13,3	15,8
a	0	0,23 ± 0,11	0,19 ± 0,03	0,32 ± 0,03	0,16 ± 0,03	0,18 ± 0,04	—	0,20 ± 0,04	0,40 ± 0,06
T_2' (мкс)	11,6 ± 0,3	9,3 ± 2,6	12,8 ± 1,0	12,4 ± 1,1	12,3 ± 1,1	11,2 ± 1,0	—	13,6 ± 0,8	10,6 ± 2,3
T_2'' (мкс)		23,6 ± 5,3	33,8 ± 3,0	31,4 ± 1,8	33,2 ± 4,1	31,9 ± 4,5	—	37,0 ± 4,2	31,3 ± 3,4
λ	0,34 ± 0,03	0,52 ± 0,02	—	0,64 ± 0,03	—	0,34 ± 0,02	0,40 ± 0,03	0,34 ± 0,02	0,44 ± 0,04
T_1' (мс)	0,17 ± 0,02	0,20 ± 0,02	—	0,11 ± 0,02	—	0,16 ± 0,01	0,27 ± 0,03	0,16 ± 0,01	0,21 ± 0,03
T_1'' (мс)	1,61 ± 0,10	1,70 ± 0,06	—	1,59 ± 0,03	—	1,71 ± 0,08	2,17 ± 0,18	1,56 ± 0,07	1,62 ± 0,13

Предлагаемая в данной работе идентификация "линий" спектра ЯМР находит качественное подтверждение в исследованиях спин-решеточной релаксации ядер ¹⁴¹Pr. Наблюдаемый на опыте процесс восстановления продольной ядерной намагниченности неплохо согласуется с

двухэкспоненциальной зависимостью вида:

$$1 - A(t)/A(\infty) = (1 - \lambda)\exp(-t/T_1') + \lambda\exp(-t/T_1''). \quad (8)$$

С другой стороны известно⁹, что системе неэквидистантных уровней энергии спинов $I = 5/2$ присущи пять характеристических временных параметров: T_1 ; $T_1/3$; $T_1/6$; $T_1/10$ и $T_1/15$.

Из таблицы видно, что наибольший относительный вес (0,64) самого медленного процесса релаксации имеет место в поле 7,5 кЭ, как это и должно быть⁹ в случае перехода $|5/2\rangle \leftrightarrow |3/2\rangle$, и намного меньший — в полях 4,5 кЭ, 13,3 кЭ (переход $|1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$) и 10,4 кЭ (переход $|3/2\rangle \leftrightarrow |1/2\rangle$).

В работе⁵ было отмечено, что спин-решеточная релаксация ядер ^{63}Cu и ^{65}Cu в $\text{Pt}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ — у при $T = 1,5 - 4,2$ К определяется квадрупольным механизмом. Ядра ^{141}Pt также обладают квадрупольными моментами, однако о механизме их релаксации мы пока ничего сказать не можем, кроме того, что он обеспечивает в интервале температур от 1,5 до 4,2 К практически постоянную скорость релаксации $1/T_1 = 1/T_1'' \approx 600 \text{ с}^{-1}$.

Работа поддерживается научным Советом по проблеме ВТСП и выполняется в рамках проекта № 333 Государственной программы "Высокотемпературная сверхпроводимость".

Литература

1. *Allenbach P. et al.* Z. Phys. B, Condens. Matter, 1989, 77, 185.
2. *Теплов М.А.* In. Crystal Field Effects in Metals and Alloys. Ed. A.Furrer. Plenum Press, 1977, 318; *Альтшулер С.А., Теплов М.А.* В кн.: Проблемы магнитного резонанса. М.: Наука, 1978, с.14–30.
3. *Bleaney B. et al.* J. Phys. C, Sol. St. Phys., 1978, 11, 3059.
4. *Аминов Л.К., Теплов М.А.* УФН, 1985, 147, 49; *Аминов Л.К., Теплов М.А.* Sov. Sci. Rev. Phys. A, 1990, 14, 1.
5. *Бахарев О.Н. и др.* Письма в ЖЭТФ, 1990, 51, 571.
6. *Алексеев П.А. и др.* СФХТ, 1989, 2, 44.
7. *Boothroyd A. T. et al.* Phys. C, 1990, 165, 17.
8. *Nekvasil Y.* Preprint 1990, submitted to Physica C.
9. *Simmons W. W. et al.* Phys. Rev., 1962, 127, 1168.

Поступила в редакцию
22 июня 1990 г

Казанский государственный университет