

## СПЕКТРЫ ЯМР И ЯДЕРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В $\text{Pr}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*О.Н.Бахарев, А.Г.Володин, А.В.Егоров, М.С.Тагиров, М.А.Теплов*

Методом спинового эха на частотах 16 и 23 МГц изучены спектры ЯМР и ядерная релаксация  $^{141}\text{Pr}$  и  $^{65}\text{Cu}$  в частично-ориентированном порошке "электронного сверхпроводника"  $\text{Pr}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$  при температурах от 4,2 до 0,05К. Обнаружены два типа центров  $^{141}\text{Pr}^{+3}$  (быстрорелаксирующие и медленнорелаксирующие) с относительным содержанием 2:1 и с близкими магнитными свойствами. Резкое замедление скоростей ядерной релаксации, обнаруженное в области температур порядка 0,5К, связывается с возможным возникновением сверхпроводимости в системе квадратных решеток Pr и Ce.

В работах <sup>1,2</sup> сообщалось о первых наблюдениях импульсного ЯМР празеодима и меди в "электронном сверхпроводнике" ( $T_c = 24\text{K}$ )  $\text{Pr}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$  в ограниченном интервале температур жидкого  $^4\text{He}$ . В настоящей статье излагаются результаты более полных экспериментальных исследований этого ван-флековского парамагнетика в области температур от 4,2 до 0,05К. Эксперименты проводились с тем же образцом частично-ориентированного порошка, что и ранее <sup>1,2</sup>. Для получения температур ниже 1К был использован рефрижератор растворения  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$ , контроль температуры осуществлялся с помощью градуированного термосопротивления "Speer" (100 Ом). Основные результаты измерений обобщаются ниже.

*А. СПЕКТРЫ.* 1) Спектр ЯМР  $^{141}\text{Pr}$  ( $I = 5/2$ ) в поле  $H_0$ , параллельном направлению  $c'$  преимущественной ориентации кристаллографических осей с час-

тиц порошка  $\text{PrCeCuO}$ , имеет большую интенсивность и более явно выраженную "тонкую" структуру, чем спектр в поле  $H_0 \perp c'$  (рис. 1а), поэтому все описываемые здесь опыты были проведены с полем  $H_0 \parallel c'$ .

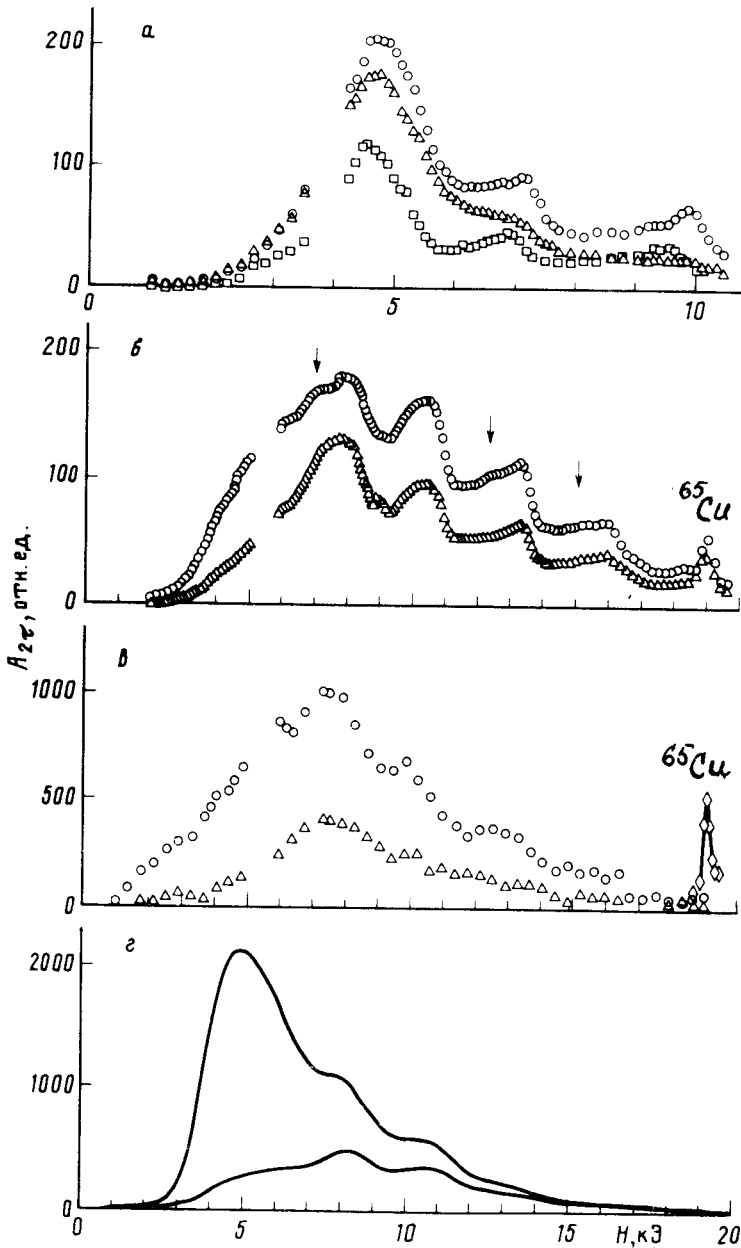


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^{141}\text{Pr}$  в порошке  $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ : а - частота  $\nu = 16,25\text{МГц}$ ,  $\circ - T = 1,5\text{К}$ ,  $H_0 \parallel c'$ ;  $\Delta - T = 1,5\text{К}$ ,  $H_0 \perp c'$ ,  $\tau = 11\text{мкс}$ ;  $\square - T = 4,2\text{К}$ ,  $H_0 \parallel c'$ ,  $\tau = 11\text{мкс}$ . б -  $\nu = 23\text{МГц}$ ,  $T = 1,6\text{К}$ , длительности  $\pi/2$ - и  $\pi$ -импульсов равны 1,1 и 2,2мкс,  $\circ - \tau = 7\text{мкс}$ ,  $\Delta - \tau = 11\text{мкс}$ , стрелками указаны компоненты тонкой структуры спектра ЯМР быстрорелаксирующих центров  $\text{Pr}1$ ; в -  $\nu = 23\text{МГц}$ ,  $T = 0,1\text{К}$ , длительности зондирующих импульсов 0,9 и 1,8мкс,  $\circ - \tau = 10\text{мкс}$ ,  $\Delta - \tau = 50\text{мкс}$ ,  $\diamond$  - ЯМР  $^{65}\text{Cu}$  ( $\tau = 50\text{мкс}$ , длительности зондирующих импульсов 5 и 10мкс); г - расчетная зависимость амплитуды эха  $A(2\tau)$  ядер  $\text{Pr}2$  в неориентированном порошке  $\text{PrCeCuO}$  от магнитного поля;  $\nu = 23\text{МГц}$ ,  $\gamma_{\parallel}/2\pi = 1,66\text{МГц/кЭ}$ ,  $\gamma_{\perp}/2\pi = 5,1\text{МГц/кЭ}$ ,  $D/h = 2,4\text{МГц}$ ,  $T_{21}^{(2)} = 300\text{мкс}$ ,  $T_{22}^{(2)} = 30\text{мкс}$ , верхняя кривая -  $\tau = 10\text{мкс}$ , нижняя кривая -  $\tau = 50\text{мкс}$ , ширина индивидуальной линии ЯМР (гауссовой формы) принята равной 660 Э.

2) Неоднородная ширина линий ЯМР  $^{141}\text{Pr}$  возрастает с понижением температуры, так что тонкая структура спектра при  $T=1,5\text{K}$  наблюдается менее отчетливо, чем при  $T=4,2\text{K}$  (рис. 1а), а при  $T=0,1\text{K}$  исчезает почти полностью (ср. рис. 1б и 1в).

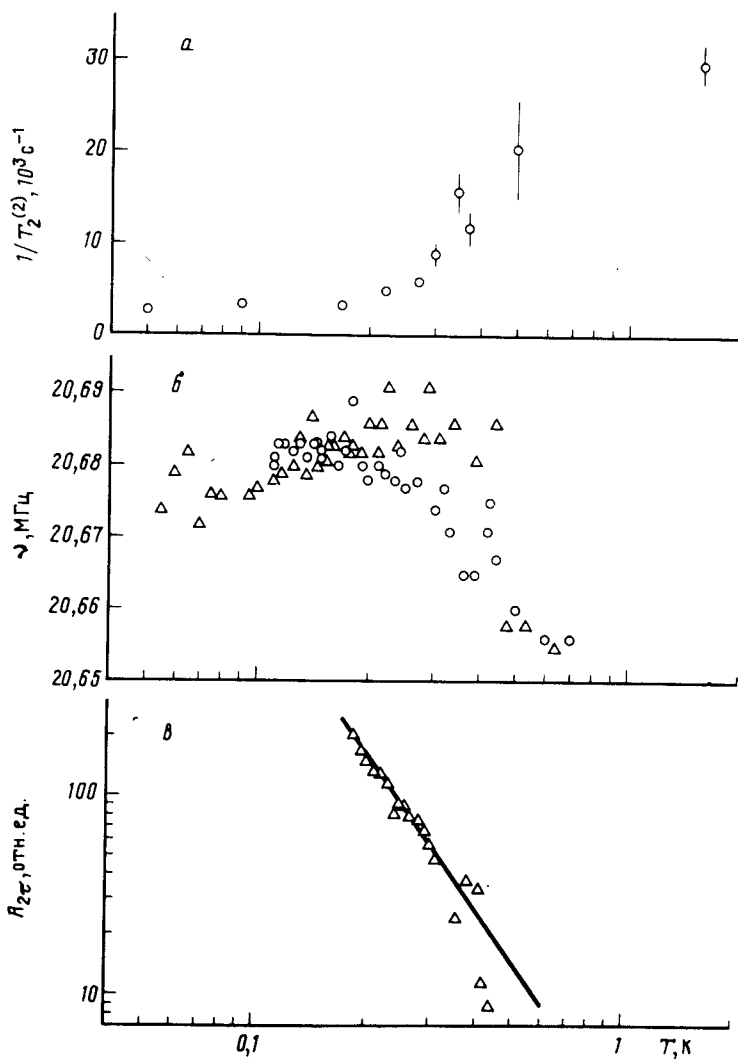


Рис. 2. а - Температурная зависимость скорости релаксации поперечной намагниченности ядер  $\text{Pr}2$ ;  $\nu = 23\text{МГц}$ ,  $H_0 = 7,9\text{кЭ}$ , длительности зондирующих импульсов 0,9 и 1,8мкс. б - Изменения частоты автодинного генератора ( $\Delta$ ) при охлаждении образца  $\text{PrCeCuO}$  (в течение 1 ч) от 0,64 до 0,055К и ( $\circ$ ) при отогревании образца (в течение 2ч) от 0,11 до 0,70К. в - Температурная зависимость амплитуды спинового эха ядер  $^{141}\text{Pr}$ :  $\nu = 23\text{МГц}$ ,  $H_0 = 4,8\text{кЭ}$ ,  $\tau = 10\text{мкс}$ , длительности зондирующих импульсов 0,9 и 1,8мкс; прямая линия - закон Кюри.

3) В образце  $\text{PrCeCuO}$  имеется два типа центров  $^{141}\text{Pr}^{3+}$  - быстрорелаксирующие ( $\text{Pr}1$ ) и медленнорелаксирующие ( $\text{Pr}2$ ). Спектр ЯМР  $\text{Pr}2$  описывается спиновым гамильтонианом аксиальной симметрии  $H = -\gamma_{\parallel} \hbar H_z I_z - \gamma_{\perp} \hbar (H_x I_x + H_y I_y) + D[I_z^2 - I(I+1)/3]$  с параметрами (см. <sup>2,3</sup>):  $\gamma_{\parallel}^{(2)}/2\pi = (1,66 \pm 0,05) \text{МГц/кЭ}$ ,  $\gamma_{\perp}^{(2)}/2\pi = (5,1 \pm 0,5) \text{МГц/кЭ}$ ,  $|D^{(2)}/\hbar| = (2,4 \pm 0,2) \text{МГц}$ . Компоненты тонкой структуры спектра ЯМР  $\text{Pr}1$  выявляются только при малых интервалах времени  $\tau$  между зондирующими  $\pi/2$ - и  $\pi$ -импульсами в виде слабопольных сателлитов компонент спектра ЯМР  $\text{Pr}2$  (см. стрелки на рис. 1б). Оценки указывают

на близкие к приведенным выше величины параметров спинового гамильтониана:  $\gamma_{\parallel}^{(1)}/2\pi \simeq 1,84 \text{ МГц/кЭ}$ ,  $|D^{(1)}/h| \simeq 2,5 \text{ МГц}$ . Относительное содержание атомов Pr1 и Pr2 надежно определяется из релаксационных измерений при сверхнизких температурах:  $n(\text{Pr1})/n(\text{Pr2}) \simeq 2$  (см. п.п. B1, B1).

4) Вследствие сильной анизотропии времени поперечной релаксации, выражаемой соотношением  $T_2(\theta = 90^\circ) \ll T_2(\theta = 0)$  (здесь  $\theta$  - угол между магнитным полем  $H_0$  и осью  $c$  кристалла  $\text{PrCeCuO}$ ), спектр ЯМР  $^{141}\text{Pr}$  в порошке, снятый путем измерения амплитуды спинового эха в зависимости от поля  $H_0$  при постоянном  $\tau$ , оказывается искаженным: сильнополевая часть его, обязанная частицам порошка с малыми углами  $\theta$ , хорошо выражена, а слабополевая (частицы с большими углами  $\theta$ ) - подавлена (ср. рис. 1б и 1в). По мере восстановления слабополевой части спектра за счет удлинения времени  $T_2$  при охлаждении образца (рис. 1в, верхняя кривая) выявляется ее большая ширина. Это свидетельствует, скорее всего, о значительных искажениях кристаллического электрического поля и разбросе величин  $\gamma_{\perp}(\gamma_x, \gamma_y)$  от 3 до 8 МГц/кЭ.

**Б. РЕЛАКСАЦИЯ ПОПЕРЕЧНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ.** 1) Вследствие наложения спектров ЯМР Pr1 и Pr2 релаксация суммарной намагниченности ядер  $^{141}\text{Pr}$  описывается двухэкспоненциальным законом

$$A_{2\tau}^{\text{Pr}}/A_0^{\text{Pr}} = (1 - a) \exp(-2\tau/T_2^{(1)}) + a \exp(-2\tau/T_2^{(2)}),$$

где  $T_2^{(1)} < T_2^{(2)}$ . Измерения на частоте 23 МГц в поле 7,5 кЭ (переход  $|m_I = -5/2 \rangle \longleftrightarrow |-3/2 \rangle$  для частиц порошка с малыми углами  $\theta$ ) дали следующие значения параметров при температурах 1,6; 0,09 и 0,05К, соответственно:  $a = 0,32 \pm 0,03$ ,  $0,33 \pm 0,03$ ,  $0,35 \pm 0,02$ ;  $T_2^{(1)} = 12,4 \pm 1,1 \text{ мкс}$ ,  $22 \pm 3 \text{ мкс}$ ,  $24 \pm 2 \text{ мкс}$ ;  $T_2^{(2)} = 31,4 \pm 1,8 \text{ мкс}$ ,  $300 \pm 26 \text{ мкс}$ ,  $374 \pm 18 \text{ мкс}$ . При температуре 1,6К значения  $T_2^{(1)}$ ,  $T_2^{(2)}$  сохраняются во всех полях  $H_0 \geq 7,5 \text{ кЭ}$ .

2) На частотах ниже 20 МГц сигнал ЯМР от быстрорелаксирующих центров Pr1 выделить не удается, распад поперечной намагниченности следует простому закону  $\exp(-2\tau/T_2)$ , причем в слабых полях величина  $T_2$  в несколько раз меньше, чем в сильных. Выше резонансного поля перехода  $|m_I = -5/2 \rangle \longleftrightarrow |-3/2 \rangle$  для частиц с малыми углами  $\theta$  (т.е. справа от максимума интенсивности наблюдаемого спектра) время  $T_2$  от поля почти не зависит, но с ростом частоты ЯМР явно увеличивается: при  $T = 1,5 \text{ К}$  время  $T_2 \approx 17 \text{ мкс}$  на частоте 10,7 МГц и 22 мкс - на 16 МГц.

3) Скорость поперечной релаксации ядер Pr2 сильно замедляется при охлаждении вещества (рис. 2а), причем наиболее сильные изменения приходятся на область температур от 0,5 до 0,17К. Характер этих изменений напоминает характер температурной зависимости  $T_2^{-1}(T)$  ядер меди  $\text{Cu}(2)$  в высокотемпературном сверхпроводнике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  <sup>4</sup> при температуре  $T \simeq T_c = 93 \text{ К}$  и в сверхпроводнике с тяжелыми фермионами  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  <sup>5</sup> при  $T \simeq T_c = 0,6 \text{ К}$ . На ту же область температур вблизи 0,5К приходится заметный спад магнитной восприимчивости образца, проявляющийся, в частности, в увеличении частоты автодинного генератора (рис. 2б) из-за уменьшения индуктивности катушки при охлаждении образца в отсутствие магнитного поля.

4) Анизотропия времени  $T_2$  ядер  $^{141}\text{Pr}$  особенно ярко проявляется при низких температурах. Например, при  $T = 0,17 \text{ К}$  время  $T_2^{(2)}$ , измеренное на частоте 23 МГц, равно  $310 \pm 16 \text{ мкс}$  в поле 7,9 кЭ (переход  $|m_I = -5/2 \rangle \longleftrightarrow |-3/2 \rangle$  для кристаллитов с малыми углами  $\theta$ ) и  $30,4 \pm 4,0 \text{ мкс}$  в поле 4,8 кЭ (центр слабополевой группы линий от кристаллитов с большими углами  $\theta$ ). Поскольку отношение предельных величин скоростей релаксации  $(1/T_{2\parallel}^{(2)})/(1/T_{2\perp}^{(2)}) = 0,1$  равно отношению квадратов соответствующих компонент тензора  $\tilde{\gamma}(\gamma_{\parallel}^2/\gamma_{\perp}^2 = 1,66^2/5,1^2 \simeq 0,1)$ , можно предположить, что в случае произвольной ориентации кристаллита в поле

$H_0$  скорость релаксации  $1/T_2^{(2)}(\theta)$  пропорциональна величине  $\gamma^2 = \gamma_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + \gamma_{\perp}^2 \sin^2 \theta$ . Качественное сходство расчетных спектров ЯМР Pr2 в неориентированном порошке (рис.1г) с экспериментальными спектрами (рис.1в) подтверждают правильность такого предположения. О количественном сопоставлении здесь говорить не приходится, поскольку на опыте мы имеем дело с ориентированным порошком PrCeCuO.

5) Время поперечной релаксации ядер  $^{141}\text{Pr}$  в слабых полях также быстро увеличивается с понижением температуры, вследствие чего амплитуда спинового эха в области температур 0,5 - 0,3К растет быстрее, чем ядерная намагниченность (рис.2в).

6) Релаксация поперечной намагниченности ядер меди имеет экспоненциальный характер:  $A_{2\tau}^{\text{Cu}}/A_0^{\text{Cu}} = \exp(-2\tau/T_2)$ ; время  $^{65}\text{T}_2$  изотопа  $^{65}\text{Cu}$ , измеренное на частоте 23МГц, равно 250 мкс при 0,17К, 200 мкс при 0,5К, а при дальнейшем нагреве образца резко укорачивается (на частоте 10,7МГц время  $^{65}\text{T}_2$  равно 83мкс при  $T = 1,5\text{К}$  и 69мкс при 4,2К).

**В.РЕЛАКСАЦИЯ ПРОДОЛЬНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ.** 1) Для ядер  $^{141}\text{Pr}$  этот процесс, как и релаксация поперечной намагниченности, наблюдается в двухэкспоненциальной форме:  $1 - A_t^{\text{Pr}}/A_{\infty}^{\text{Pr}} = (1 - \lambda) \exp(-t/T_1^{(1)}) + \lambda \exp(-t/T_1^{(2)})$ , где  $T_1^{(1)} \ll T_1^{(2)}$ . Результаты измерений, выполненных на частоте 23 МГц в поле 7,5кЭ, представлены в таблице. Как видно, времена  $T_1^{(1)}$  и  $T_1^{(2)}$  мало изменяются внутри температурных интервалов 4,2 - 1,6 и 0,1 - 0,05 К, но при охлаждении образца от 1,6 до 0,1К возрастают более, чем на два порядка, указывая тем самым на отключение некоего мощного релаксационного механизма. Заметим также, что при самой низкой температуре  $T = 0,05\text{К}$  параметры  $\lambda$  и  $\lambda$  совпадают, и это подкрепляет предположение о существовании двух типов центров (Pr1 и Pr2) с относительным содержанием 2 : 1.

Параметры спин-решеточной релаксации ядер  $^{141}\text{Pr}$  в PrCeCuO

Параметры	Температура			
	4,2 К <sup>1)</sup>	1,6 К <sup>1)</sup>	0,1 К <sup>2)</sup>	0,05 К <sup>2)</sup>
$\lambda$	0,37± 0,03	0,64± 0,03	0,43± 0,05	0,36 ± 0,05
$T_1^{(1)}$ ,мс	0,15± 0,02	0,11± 0,02	13± 4	21 ± 4
$T_1^{(2)}$ ,мс	1,40± 0,08	1,59± 0,03	710± 130	760 ± 200

1)  $\tau = 7$  мкс, 2)  $\tau = 20$  мкс.

2) Эксперименты на частоте 23 МГц при температуре 1,6К в полях  $H_0 \geq 4,5\text{кЭ}$  показали, что времена  $T_1^{(1)}$  и  $T_1^{(2)}$  практически не зависят от величины  $H_0$ .

3) Восстановление продольной намагниченности ядер меди также происходит по двухэкспоненциальному закону:  $1 - A_t^{\text{Cu}}/A_{\infty}^{\text{Cu}} = (1 - \lambda_{\text{Cu}}) \exp(-t/T_1') + \lambda_{\text{Cu}} \exp(-t/T_1'')$ . Времена  $T_1'$  и  $T_1''$  ядер  $^{65}\text{Cu}$  столь же резко удлиняются с понижением температуры. К примеру, на частоте 10,7 МГц при температуре  $T = 4,2$  и 1,5К параметры релаксации равны, соответственно:  $\lambda_{\text{Cu}} = 0,39 \pm 0,04$  и  $0,53 \pm 0,04$ ;  $T_1' = 2,49 \pm 0,19$  и  $2,95 \pm 0,22\text{мс}$ ;  $T_1'' = 15,5 \pm 0,9$  и  $17,6 \pm 0,6\text{мс}$ . При низких температурах 0,17 и 0,065 К (измерения на частоте 23 МГц) те же параметры равны, соответственно:  $\lambda_{\text{Cu}} = 0,51 \pm 0,07$  и  $0,5 \pm 0,05$ ,  $T_1' = 65 \pm 25$  и  $320 \pm 60\text{мс}$ ,  $T_1'' = 2,1 \pm 0,4$  и  $8,1 \pm 2,1\text{с}$ . Зависимость времен  $T_1'$  и  $T_1''$  от частоты ЯМР является слабой.

В заключение следует сказать, что экспериментальные исследования ЯМР в "электронном сверхпроводнике"  $\text{Pr}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$  дают свидетельства фазового перехода при температуре порядка 0,5К. По своим внешним проявлениям (см. п.п. Б3, Б5, В1, В3) это похоже на переход в сверхпроводящее состояние.

Возможно, наблюдаемые эффекты связаны с возникновением при  $T \simeq 0,5\text{K}$  сверхпроводимости в системе квадратных решеток, состоящих из атомов Рг и Се.

### Литература

1. Бахарев О.Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 1990 51, 571.
2. Бахарев О.Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 1990, 52, 812.
3. Теплоу М.А. In: Crystal Field Effects in Metals and Alloys. Ed. A. Furrer. Plenum Press, 1977, 318; Альтишулер С.А., Теплоу М.А. В кн.: Проблемы магнитного резонанса. М.: Наука, 1978, 14.
4. Бахарев О.Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 383.
5. MacLaughlin D.E. et al. Phys. Rev. B, 1984, 30, 1577.

Казанский государственный университет

Поступила в редакцию  
15 августа 1990 г.