

ПРЯМОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ВРЕМЕНИ ЭЛЕКТРОННОЙ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ СВЕРХПРОВОДНИКЕ

В.А.Ацаркин, А.А.Буш*, Г.А.Васнева

*Институт радиотехники и электроники РАН
103907 Москва, Россия*

**Московский институт радиотехники, электроники и автоматики
117454 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 16 июня 1993 г.

Методом модулированного насыщения ЭПР с регистрацией продольной намагниченности непосредственно измерено время T_1 электронной спин-решеточной релаксации в ВТСП. На образце $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ получена температурная зависимость T_1 парамагнитных центров Cu^{2+} . Непосредственно ниже T_c наблюдается ускорение релаксации, что может быть связано с возникновением сверхпроводящей щели.

Время спин-решеточной релаксации T_1 является одной из важнейших характеристик магнитного резонанса и несет обширную информацию о динамике внутренних полей и об электронных состояниях в твердых телах. Примером могут служить многочисленные работы по измерению T_1 ядерных спинов в высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП). Существенную пользу могли бы принести и данные об электронной спин-решеточной релаксации парамагнитных зондов, тем более, что в этом случае время T_1 зависит от спектральной плотности флуктуирующих внутренних полей на частоте ЭПР, которая на 3 порядка выше, чем в случае ядерных спинов. В то же время прямых измерений T_1 неспаренных электронных спинов в ВТСП до сих пор осуществлено не было (за исключением случая очень быстрой релаксации, $T_1 \sim 10^{-9}$ с, проявляющейся в уширении линий ЭПР [1,2]; однако этот метод является все же косвенным и неприменим при неоднородном уширении):

Причина такого положения – техническая невозможность заметного насыщения линий ЭПР в ВТСП резонансным СВЧ полем. Действительно, при типичной ширине линии $\Delta H \sim 200 - 400$ Э и времени $T_1 \sim 10^{-7} - 10^{-9}$ с для достижения фактора насыщения $s = (\gamma H_1)^2 T_1 T_2 \sim 1$ требуются мощности порядка киловатт, что абсолютно неприемлемо из-за нагрева образцов (здесь γ – гиромагнитное отношение, H_1 – полуамплитуда СВЧ поля, $T_2 \sim 1/\gamma \Delta H \sim 10^{-9}$ с – время поперечной релаксации).

В этой заметке сообщается о первом прямом измерении T_1 электронных спинов в ВТСП, выполненном на линии ЭПР Cu^{2+} . Этот результат получен с помощью модифицированной методики [3,4], позволившей нам получить надежные данные при очень малых факторах насыщения $s \sim 10^{-3} - 10^{-2}$.

Опыты проводились следующим образом. Образец ВТСП, измельченный в порошок с размером частиц около 10 мкм, заливается парафином и помещается в резонатор СВЧ специальной конструкции (добротность $Q = 200$), допускающей проникновение сквозь него радиочастотных полей диапазона мегагерц (см. ниже). Резонатор питается СВЧ мощностью $P \sim 200$ мВт с частотой 9,4 ГГц, настроенной на исследуемую линию ЭПР во внешнем магнитном поле H .

Перед попаданием в резонатор мощность СВЧ подвергается глубокой амплитудной модуляции с частотой $\Omega \sim 10^6 - 10^8 \text{ с}^{-1}$, лежащей в области ожидаемых значений T_1^{-1} . В результате магнитно-резонансный переход испытывает слабое ($s \ll 1$) периодическое насыщение с частотой Ω , что приводит к возникновению осциллирующей продольной намагниченности

$$M_z(t) = (u + iv) \exp(i\Omega t), \quad (1)$$

где u и v – амплитуды компонент, колеблющихся соответственно в фазе ($\phi = 0$) и в квадратуре ($\phi = \pi/2$) по отношению к модулирующему напряжению; они пропорциональны действительной и мнимой частям динамической магнитной восприимчивости на частоте Ω .

Сигналы принимались катушкой индуктивности, ориентированной вдоль поля H и настроенной на частоту Ω , затем усиливались и выделялись синхронными детекторами. Реальные сигналы от образцов ВТСП объемом порядка 10 мм^3 очень слабы – менее $0,1 \text{ мкВ}$ на катушке, поэтому их регистрация представляет собой непростую задачу. Для улучшения чувствительности применялись многоканальное накопление и балансные методы компенсации паразитных наводок.

Нетрудно показать, что в интересующем нас случае ($1/\gamma\Delta H \ll T_1$; $s \ll 1$) сигналы U и V на выходе детекторов имеют вид

$$U = ANPg(H - H_0)T_1\Omega \frac{1}{1 + \Omega^2 T_1^2}, \quad (2)$$

$$V = ANPg(H - H_0)T_1\Omega \frac{\Omega T_1}{1 + \Omega^2 T_1^2}, \quad (3)$$

где A – аппаратный множитель; $g(H - H_0)$ – формфактор ненасыщенной линии ЭПР; H_0 – резонансное значение поля; N – число спинов в образце. Отметим, что напряжение на приемной катушке сдвинуто по фазе на $\pi/2$ по отношению к $M_z(t)$, так что сигнал U регистрируется квадратурным, а сигнал V – синфазным детектором.

Таким образом, из отношения $V/U = \Omega T_1$ непосредственно определяется время T_1 , а измерения на разных частотах Ω позволяют контролировать правильность результатов. Кроме того, величина сигналов U и V пропорциональна фактору насыщения (множитель, содержащий $Pg(H - H_0)T_1$). Это дает дополнительную возможность измерения T_1 путем сравнения амплитуды сигналов от исследуемого образца и от эталона с известной скоростью релаксации. Таким образом можно измерять очень короткие времена T_1 , когда сигнал V недоступен для регистрации.

Пример использования описанной методики приведен на рис.1. Исследовался образец $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,87}$, синтезированный по стандартной твердофазной методике. Температура сверхпроводящего перехода $T_c = 91 \text{ К}$. В спектре ЭПР при температурах $60-300 \text{ К}$ наблюдалась относительно слабая (около $0,5\%$ от полного содержания меди) линия, типичная для ионов Cu^{2+} и многократно описанная в литературе (см., например, [1,5-7]). Природа этой линии до сих пор не выяснена; одни авторы приписывают ее неметаллической "зеленой" фазе Y_2BaCuO_5 [6], другие – различным дефектам структуры, связанным с кислородными вакансиями [1,7]. На этот сигнал в нашем образце накладывалась гораздо более широкая ($\Delta H \approx 400 \text{ Э}$) сильная линия (возможно, образовавшаяся при растирании порошка [8]).

На рис.1,а показаны сигналы U и V , зарегистрированные при $T = 78$ К и $\Omega/2\pi = 1,3$ МГц, в функции от поля H вблизи резонанса. Видно, что относительно узкая ($\Delta H \approx 200$ Э) асимметричная линия, типичная для Cu^{2+} в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, видна только в сигнале V , тогда как слабый сигнал U имеет вид упомянутой выше широкой линии. Это означает, что в данном случае время T_1 для "основного" спектра Cu^{2+} удовлетворяет условию $\Omega T_1 \gg 1$, а время T_1' "паразитного" сигнала – условию $\Omega T_1' \ll 1$. Сопоставление с эталоном (свободный радикал ДФПГ; его время $T_1'' = 6 \cdot 10^{-8}$ с) позволяет сделать оценки: $T_1 \approx 5 \cdot 10^{-7}$ с; $T_1' \approx 5 \cdot 10^{-9}$ с. Этот пример демонстрирует возможность разделения перекрывающихся спектров ЭПР с разными скоростями релаксации.

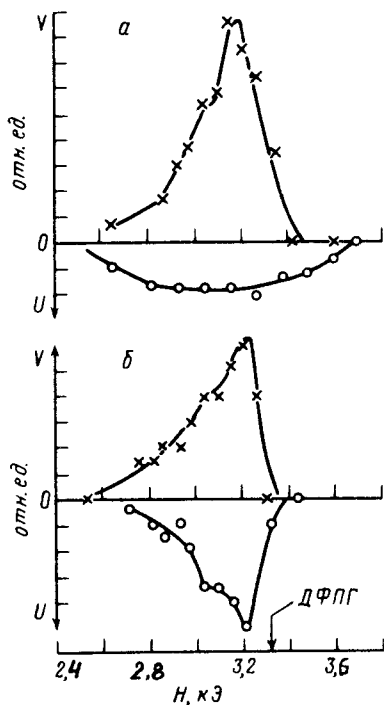


Рис.1

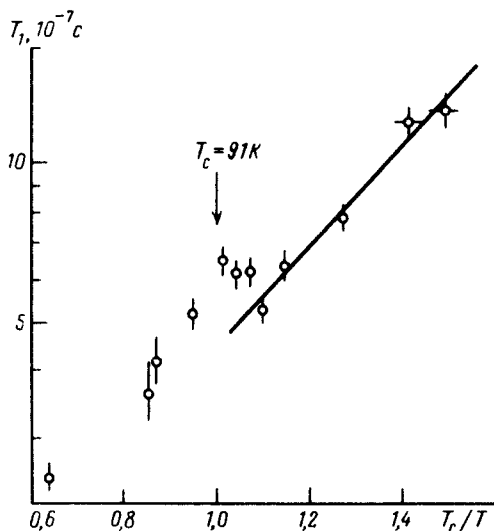


Рис.2

Рис.1. Релаксационные сигналы U и V , полученные на $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,87}$ при $T = 78$ К на частотах $\Omega/2\pi = 1,3$ МГц (а) и 290 кГц (б). Для ясности рисунка сигналы отложены в разные стороны от оси абсцисс

Рис.2. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации Cu^{2+} в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,87}$. Сплошная линия: $\exp(2, 3T_c/T)$, где $T_c = 91$ К

Для более точного измерения T_1 использовалась более низкая частота модуляции $\Omega/2\pi = 290$ кГц. В этом случае сигналы U и V оказываются одного порядка (рис.1, б), а "паразитный" широкий сигнал уже не виден. Измеренное время $T_1 = 6,8 \cdot 10^{-7}$ с.

На рис.2 показана температурная зависимость времени T_1 в диапазоне 60–140 К. Можно отметить следующие особенности.

1. В нормальном состоянии температурная зависимость скорости релаксации заметно сильнее линейной, предсказываемой законом Корринги. При этом

абсолютные значения T_1 почти на 2 порядка больше, чем измеренные по уширению линий ЭПР примесных ионов Gd^{3+} в таком же материале [1,2]. Это говорит в пользу предположения, что ионы Cu^{2+} , дающие спектр ЭПР, находятся не в металлической фазе.

2. Наблюдается особенность – ускорение релаксации непосредственно ниже T_c , что, как известно, предсказывается теорией БКШ [9]. Результаты ниже T_c неплохо ложатся на закон $\exp(\Delta/T)$ с $\Delta = 2,3T_c$, также в согласии с БКШ. Не исключено, однако, что это всего лишь совпадение, поскольку ход температурной зависимости по обе стороны от T_c почти одинаков.

Можно предположить, что сочетание "неметаллического" и "сверхпроводникового" поведения $T_1(T)$ связано со специфическим мелкомасштабным фазовым расслоением в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [10,11], так что парамагнитные центры Cu^{2+} , находящиеся в областях неметаллической фазы, тем не менее испытывают влияние электронов проводимости от соседних областей. Нечто подобное предполагалось и в работах [1,6]. Разумеется, эти соображения носят предварительный характер и нуждаются для своей проверки в дальнейших исследованиях.

В заключение выскажем уверенность, что прямые измерения времени электронной спин-решеточной релаксации открывают очень широкие возможности для получения новых сведений об электронной структуре и магнитных флуктуациях в ВТСП. Мы полагаем, что практически все работы по ЭПР в ВТСП могут теперь быть повторены и дополнены измерениями времени T_1 .

Авторы благодарят В.В.Демидова – за многочисленные полезные обсуждения и помощь в работе, А.Е.Мефедя и Е.Р.Гина – за содействие в изготовлении аппаратуры, К.К.Абенова – за участие в измерениях спектров ЭПР. Работа выполнена в рамках проекта 90004 Государственной программы ВТСП.

-
1. N.E.Alekseevskii, A.V.Mitin, V.I.Nizhankovskii et al. *J. Low Temper. Phys.* **77**, 87 (1989).
 2. В.Е.Катаев, Ю.С.Грезнев, Е.Ф.Куковицкий и др., Письма в ЖЭТФ **56**, 400 (1992).
 3. J.Herve and J.Pescia, *Compt. Rend. Ac. Sci.* **251**, 665 (1960).
 4. А.И.Поляков, Ю.А.Рябкин, Изв. АН КазССР, № 2, 60 (1973).
 5. F.Mehran, S.E.Barnes, T.R.McGuire, et al. *Phys. Rev.* **B36**, 740 (1987).
 6. J.Genossar, D.Shaltiel, V.Zevin et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 9471 (1989).
 7. J.Stankowski, W.Kempinski, and Z.Trybula, *Acta Phys. Pol.* **A80**, 571 (1991).
 8. J.Stankowski, W.Hilczner, J.Baszyński et al., *Solid State Commun.* **77**, 125 (1991).
 9. Ж.Винтер, Магнитный резонанс в металлах, М.: Мир, 1976, перевод с английского, гл. 9.
 10. S.Pekkar, A.Jánossy, and A.Rockenbauer, *Physica C* **181**, 11 (1991).
 11. И.Н.Куркин, И.Х.Салихов, Л.Л.Седов и др., ЖЭТФ **103**, 1342 (1993).