

ЯДЕРНАЯ СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ТУЛИЯ В TmBa₂Cu₃O_{6+x} ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

О.Н.Бахарев, Д.Вагнер*, А.Г.Володин, А.В.Дуглав, А.В.Егоров,
О.Б.Марвин, В.В.Налетов, М.А.Теплов

Казанский университет
420008 Казань, Россия

*Боннский университет, Бонн W-5300, Германия

Поступила в редакцию 6 сентября 1993 г.

"Усиленный ЯМР" тулия использован для определения местоположения парамагнитных центров (ПЦ) Cu²⁺ в кристаллической решетке TmBa₂Cu₃O_{6+x} ($x = 0 \div 1$). Анализ результатов измерений скоростей спин-решеточной релаксации ядер тулия в ориентированных порошках TmBaCuO при низких (до 40 мК) температурах показывает, что в сверхпроводящих соединениях ($x = 0, 4 \div 1, 0$) ПЦ меди локализируются на границах между сверхпроводящими и несверхпроводящими микродоменами. Даны оценки средней длины сегментов цепей CuO ($\sim 90 \text{ \AA}$ при $x = 1, 0$) и концентрации ПЦ Cu²⁺(2) ($2, 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при $x = 1, 0$).

Измерения проводились на керамических образцах TmBaCuO, приготовленных по методике, описанной в работе [1], измельченных в порошок и ориентированных в поле 94 кЭ [2,3]. Измерения диамагнитной восприимчивости $\chi(T)$ с помощью моста переменного тока (частота 1 кГц, поле $H_1 = 1 \text{ Э}$ перпендикулярно оси c образца) показали, что критические температуры шести образцов с $x = 0, 4 \div 1, 0$ практически совпадают с величинами T_c аналогичных образцов YBa₂Cu₃O_{6+x} [4], причем кривая $\chi(T)$ для TmBa₂Cu₃O_{7,0} в области температур вблизи 90 К имеет две ступеньки (91,5 и 88,5 К), характерные для сверхдупированных соединений 1-2-3 [4-7].

Спектры ЯМР ¹⁶⁹Tm (спин $I = 1/2$, естественная распространенность 100%), "усиленного" сверхтонким взаимодействием ядер с $4f$ -электронами [2,8,9], очень чувствительны к структуре кристаллической решетки, они описываются гамилтонианом $\mathcal{H} = -\hbar \sum \gamma_i H_i I_i$, параметры $|\gamma_b/2\pi|$ и $|\gamma_c/2\pi|$ которого при $T \leq 4, 2 \text{ К}$ имеют следующие значения (в кГц/Э): в фазе ОртоI ($x = 1$) - 6, 8(1) и 2, 20(5), в фазе ОртоII ($x = 0, 5$) - 6, 1(1) и 2, 56(5), в тетрагональной фазе ($x = 0$) - 5, 3(1) и 3, 05(5) [8,9]. Особенность спектров, использованная в данной работе, состоит в том, что параметр $|\gamma_a/2\pi|$ сохраняет значение 5, 3(1) кГц/Э во всех трех основных фазах. В описываемых ниже опытах с разными образцами частота импульсного спектрометра ЯМР менялась от 42 до 50 МГц, однако величина поля $H \perp c$ всегда выбиралась из условия $H/\nu = 2\pi/\gamma_a = 0, 189 \text{ Э/кГц}$, при этом резонансному воздействию радиочастотного (РЧ) поля $H_1 = 100 \text{ Э}$ подвергались те частицы, чьи оси a были близки к направлению поля H . Времена спин-решеточной релаксации (СРР) тулия измерялись с помощью импульсной последовательности $\pi/2 - \pi - t - \pi/2 - \pi$ по восстановлению амплитуды спинового эха A_t при увеличении интервала t между парами импульсов. Как оказалось, при $T < 4, 2 \text{ К}$ кинетика восстановления продольной намагниченности тулия во всех образцах неплохо описывается формулой

$$1 - A_t/A_\infty = a \exp(-\sqrt{t/T_1}). \quad (1)$$

Из-за большой неоднородной ширины линий ЯМР индивидуальных кристаллитов (даже в образце с $x = 0$ полуширина линии больше 300 Э [8]) продольная компонента намагниченности не могла быть полностью повернута РЧ импульсами на 90° , поэтому величина a всегда была < 1 и менялась от образца к образцу в пределах $0,65 \div 0,85$. На рис.1 для удобства сравнения результатов все величины $a = 1$.

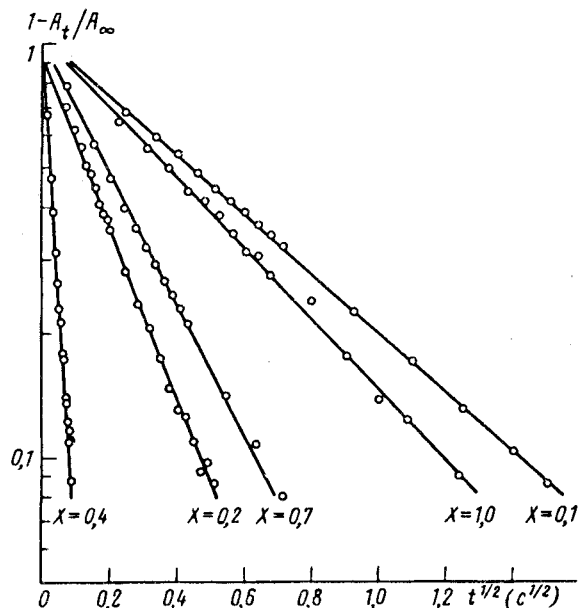


Рис.1. Восстановление продольной ядерной намагниченности тулия в ориентированных порошках $TmBa_2Cu_3O_{6+x}$ в поле $H \parallel a$ при температуре 1,5 К; прямые линии - аппроксимация формулой (1): $T_1 = 1,3$ мс ($x = 0,4$; $\nu = 45$ МГц), 39 мс ($x = 0,2$; $\nu = 46$ МГц), 75 мс ($x = 0,7$, $\nu = 47$ МГц), 300 мс ($x = 1,0$; $\nu = 48$ МГц), 385 мс ($x = 0,1$; $\nu = 48$ МГц).

Известно [10,11], что кинетика типа $\exp(-\sqrt{t/T_1})$ характерна для разупорядоченных систем, в которых имеет место сильное неоднородное уширение линий ЯМР и ядерная спиновая диффузия затруднена вследствие различия ларморовских частот ядерных спинов в соседних узлах кристаллической решетки. В таких системах при низких температурах ядерные спины отдают энергию непосредственно парамагнитным центрам (ПЦ), хорошо связанным с фононами. При случайном распределении ПЦ со спином $S = 1/2$ в кристаллической решетке скорость СРР ядер определяется выражением [11]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{32}{15} \pi^3 \mu_B^2 N_0^2 \gamma_{\perp}^2 g_{\parallel}^2 \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \left(1 - \text{th}^2 \frac{g_{\parallel} \mu_B H}{2kT} \right), \quad (2)$$

где μ_B - магнетон Бора, N_0 - концентрация ПЦ, $\omega = \gamma H$ - частота ЯМР, τ_c - время корреляции флуктуаций локальных полей от ПЦ на ядрах. Формула (2) справедлива, когда ядерные спины и ПЦ связаны только магнитным диполь-дипольным взаимодействием, величины g_{\parallel} и γ_{\perp} следует понимать как компоненты g - и γ -тензоров, соответствующие направлениям вдоль и поперек оси квантования спинов, то есть внешнего поля H .

На рис.2а представлены результаты измерений СРР в поле $H \parallel a$ при $T = 1,5$ К. Как видно, в области $x = 0,1 \div 0,4$ имеет место приблизительно квадратичная зависимость величины $\sqrt{1/T_1}$ от x . Если в (2) положить $\tau_c = \text{const}$, то для $x = 0,1 \div 0,4$ мы получим $N_0 \sim x^2$. Естественно допустить, что роль акцепторов в СРР тулия играют ПЦ, связанные с ионами $Cu^{2+}(1)$ в

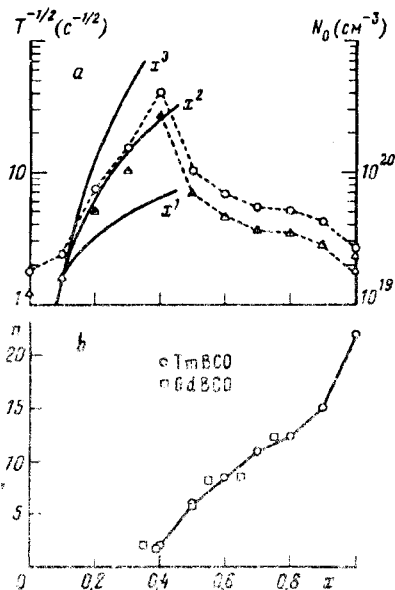


Рис. 2

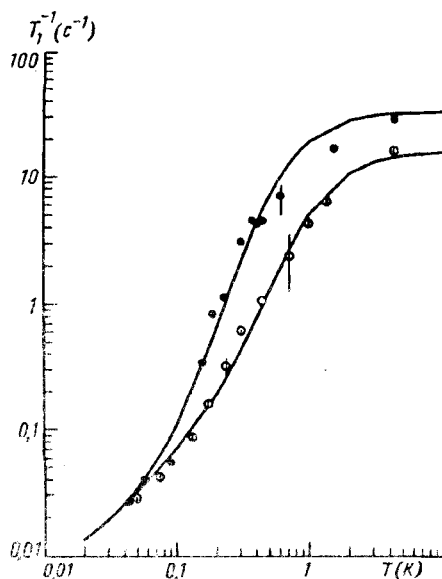


Рис. 3

Рис. 2. а) Зависимости от содержания кислорода корня квадратного из скорости СРР ядер Ту ($\Delta - T = 1,5 \text{ К}$, $H \parallel a$, $\nu = 42 \div 48 \text{ МГц}$, — сплошные кривые — x^n ($n = 1, 2, 3$), пунктир — соединительная линия) и концентрации парамагнитных центров меди (\circ — см. текст, пунктир — соединительная линия). Черный и светлый треугольники при $x = 1,0$ — величина $\sqrt{1/T_1}$ в начале и в конце пятимесячного цикла экспериментов. б) Средняя длина сегментов цепей CuO в образцах $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (наши данные) и $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ [20]

Рис. 3. Температурная зависимость скорости СРР ядер тулия в образце $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,8}$ в поле $H \parallel c$: $\circ - \nu = 39,3 \text{ МГц}$, $H_0 = 16,0 \text{ кЭ}$; $\bullet - \nu = 24,3 \text{ МГц}$, $H_0 = 9,5 \text{ кЭ}$, сплошные линии — аппроксимация формулой (4) с параметрами $\Delta = 2,93 \text{ кЭ}$, $B = 13,5 \text{ с}^{-1}$ (верхняя кривая) и $\Delta = 5,87 \text{ кЭ}$, $B = 6,58 \text{ с}^{-1}$ (нижняя кривая)

цепях CuO , ибо концентрация последних возрастает с увеличением x . Однако если бы ПЦ-акцепторы были связаны со всеми ионами $\text{Cu}^{2+}(1)$, в том числе и с теми, что расположены внутри цепей $\text{Cu-O} \dots \text{O-Cu}$, то мы имели бы $N_0 \sim x$ [12]. Зависимость типа $N_0 \sim x^2$ характерна для концентрации пар, образованных случайно распределенными по решетке редкими атомами. В данном случае можно предположить, что ПЦ-акцепторы локализируются вблизи пар ионов $\text{Cu}^{2+}(1)$ на концах цепей. Это предположение позволяет объяснить пик скорости СРР на границе тетрагональной и орторомбической фаз ($x = 0,4$): в области $x < 0,4$ образуются только короткие сегменты цепей, а при $x > 0,4$ они объединяются в длинные сегменты, так что концентрация "оконечных" ионов $\text{Cu}^{2+}(1)$ и пар, образованных ими, резко уменьшается (вещество при этом становится сверхпроводящим).

Чтобы убедиться в справедливости условия $\tau_c = \text{const}$, найдем вначале величину $\tau_c / (1 + \omega^2 \tau_c^2)$, пользуясь измеренным временем T_1 в образце с $x = 0,4$. Для дальнейшего анализа очень важно правильно оценить среднюю длину $n_{0,4}$ цепей CuO в нашем образце с $T_c = 23 \text{ К}$ [8]. Сверхпроводимость (СП),

может возникнуть только тогда, когда плоскости CuO_2 допированы дырками, а допирование осуществляют сегменты цепей CuO длиной $n \geq 4$ [13] (здесь n – число атомов кислорода). Однако доля СП фракции в образцах с $x = 0,4$ невелика [4,14]. Поэтому кажется разумным принять величину $n_{0,4}$ равной 2, именно такая величина (см. рис.2b) была извлечена из измерений ЯКР $\text{Cu}(1)$ в серии образцов GdBaCuO [15], родственных нашим образцам по методике приготовления. В цепи длиной $n = 2$ два атома $\text{Cu}(1)$ из трех являются оконечными, относительное количество их в образце с $x = 0,4$ равно $(2/3) \cdot 0,4 = 0,27$, а концентрация пар таких атомов должна составлять $(0,27)^2$ от полной концентрации $\text{Cu}(1)$, то есть $N_0 = 4,1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Подставляя эту величину, а также $\gamma_{\perp}^2 = (\gamma_b^2 + \gamma_c^2)/2$, $g_{\parallel} = 2$ и измеренное время $T_1 = 1,3 \text{ мс}$ в (2), получаем в приближении высоких температур уравнение $\tau_c / (1 + \omega^2 \tau_c^2) = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ с}$, которое при $\omega/2\pi = 48 \text{ МГц}$ имеет два корня: $\tau_c = 8,7 \cdot 10^{-9} \text{ с}$ и $1,3 \cdot 10^{-9} \text{ с}$. Другая возможность оценки τ_c появляется благодаря результатам серии низкотемпературных измерений T_1 в образце с $x = 0,8$ в поле $H \parallel c$, выполненных с использованием рефрижератора растворения $^3\text{He}-^4\text{He}$ (рис.3). Из сравнения (2) с измеренным соотношением $[T_1(39 \text{ МГц})/T_1(24 \text{ МГц})]_{T=4,2 \text{ К}} = 2$ получаем время $\tau_c = 8,9 \cdot 10^{-9} \text{ с}$, практически совпадающее с одним из найденных выше.

Имея постоянную величину τ_c , можно использовать найденные скорости ядерной СРР (рис.2a) для оценки средней длины цепей в СП образцах. Эти оценки будут основаны на предположении, что измеряемая величина $(1/T_1)^{1/4}$ пропорциональна количеству p оконечных ионов $\text{Cu}^{2+}(1)$ в данном образце. Если q – количество внутренних атомов $\text{Cu}(1)$ в цепях CuO , то длина сегментов равна $n = 1 + 2q/p$ [15]. Примем опять за начало отсчета среднюю длину цепи $n_{0,4} = 2$ в образце с $x = 0,4$, для которого $(p+q)/p = 3/2$; тогда в образце с $x > 0,4$ длина цепи будет равна

$$n_x = 1 + 2 \left[\frac{3}{2} \frac{c(x)}{c(0,4)} \left(\frac{T_1(x)}{T_1(0,4)} \right)^{1/4} - 1 \right], \quad (3)$$

где $c(x)$ – относительное количество ионов $\text{Cu}^{2+}(1)$. На рис.2b изображена средняя длина цепей в СП образцах TmBaCuO , вычисленная по формуле (3) с использованием известных для YBaCuO экспериментальных величин $c(x)$ [12]. Хорошее согласие величин n_x для TmBaCuO и GdBaCuO в области $x = 0,4 \div 0,75$ можно рассматривать как косвенное подтверждение правильности предположений, лежащих в основе нашего анализа. Заметим, что при $\tau_c = \text{const}$ можно оценить также концентрацию ПЦ меди в изученных нами образцах, используя простое соотношение: $N_0(x) \approx N_0(0,4) \cdot [T_1(0,4)/T_1(x)]^{1/2}$ (см. рис.2a). Положив опять $N_0(0,4) = 4,1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, мы находим, в частности, для сверхдопированного образца ($x = 1,0$) концентрацию $N_0 = 2,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, хорошо согласующуюся с данными других авторов [16,17].

Вернемся к обсуждению времени корреляции τ_c . Как показывают оценки, оно не зависит от x и N_0 и равно приблизительно 10^{-8} с . В настоящее время происхождение его нам не вполне ясно. Возможно, оно определяется энергией взаимодействия E_p оконечных ионов $\text{Cu}^{2+}(1)$ в паре вдоль оси c . Допустив, что моменты $\text{Cu}(1)$ связаны чисто дипольным взаимодействием, воспользуемся соотношением $\tau \sim \hbar/E_p = \hbar r^3/S(S+1)g^2\mu_B^2$ для оценки расстояния между спинами $\text{Cu}^{2+}(1)$ в паре: при $\tau = 8,9 \cdot 10^{-9} \text{ с}$, $S = 1/2$ и $g = 2$ имеем $r \sim 13 \text{ \AA}$, то

есть расстояние, в самом деле, получается близким к параметру решетки c . Здесь важно подчеркнуть, что результаты экспериментов при $T < 1\text{ К}$ удается аппроксимировать формулой (2) только в том случае, если допустить, что ПЦ-акцепторы испытывают действие сильных (порядка нескольких кЭ) неоднородных внутренних магнитных полей. Полагая, что распределение локальных полей описывается гауссовой кривой с дисперсией Δ , мы аппроксимируем температурную зависимость скорости СРР (рис.3) следующей формулой:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{B}{\Delta} \int_{-25\text{кЭ}}^{+25\text{кЭ}} \exp\left(-\frac{H^2}{2\Delta^2}\right) \left[1 - \text{th}^2\left(0,0806\frac{H_0 + H}{T}\right)\right] dH; \quad (4)$$

здесь H_0 – внешнее поле. Как видно из рис.3, величины Δ выражаются в килоэрстедах. Трудно ожидать появления столь сильных полей (явно недипольного происхождения) в системе ионов $\text{Cu}^{2+}(1)$, для них характерны дипольные поля $\sim 400\text{ Э}$, вполне удовлетворительно объясняющие наблюдаемую при гелиевых температурах ширину линии ЭПР меди [18]. Напротив, сильные локальные поля характерны для пары плоскостей CuO_2 , и их присутствие обнаруживают РЗ ионы-зонды [14,19]. Как бы то ни было, вся совокупность фактов и численных оценок указывает на то, что в СП образцах ПЦ меди, ответственные за СРР тулия при низких температурах, локализируются на границе между СП и несверхпроводящими (кислород-дефицитными) микродоменами. Между тем известно, что моменты $\text{Cu}^{2+}(1)$ связаны с моментами $\text{Cu}^{2+}(2)$ в смежных плоскостях ферромагнитным взаимодействием, которое в кислород-дефицитных материалах ($0,2 < x < 0,4$) приводит к образованию магнитной структуры типа II с удвоенным параметром решетки $2c$ [12]. В регулярной структуре типа II направления спинов $\text{Cu}^{2+}(1)$, как и спинов $\text{Cu}^{2+}(2)$, замораживаются при гелиевых температурах, причем средняя величина момента $\text{Cu}(1)$ намного меньше, чем средняя величина ($0,65\mu_B$) момента $\text{Cu}(2)$. В нашем же случае, возможно, движение оконечных спинов $\text{Cu}^{2+}(1)$, объединенных в пары вдоль оси c , подобно "флип-флоп" процессу в парамагнитных системах, не замораживается и при сверхнизких температурах. Если это так, то это движение может повлечь за собой переориентацию связанных с $\text{Cu}(1)$ спинов $\text{Cu}(2)$ и низкочастотные ($\sim 10^8\text{ с}^{-1}$) флуктуации сильных локальных полей от $\text{Cu}(2)$ на РЗ ионах. В любом случае подлинными акцепторами энергии, полученной ядрами Tm при резонансе, по-видимому, следует считать все же центры $\text{Cu}^{2+}(2)$, связанные ферромагнитным взаимодействием с оконечными ионами $\text{Cu}^{2+}(1)$.

В заключение отметим, что время T_1 ядер Tm, измеряемое при низких температурах, очень чувствительно к состоянию образца. В конце пятимесячного цикла экспериментов величина T_1 в образце с $x = 1,0$ оказалась почти вдвое меньше, чем в начале (см. рис.2а), тогда как диамагнитная восприимчивость ($-4\pi\chi$), измеренная при гелиевых температурах, уменьшилась за это же время всего на 2% (от 0,69 до 0,67). Эти изменения определенно свидетельствуют о том, что сверхдопированное состояние 1-2-3-7 является нестабильным.

Авторы благодарны В.Ф.Гантмахеру, И.Ф.Щеголеву и Х.Лютгемайеру за обсуждение экспериментальных результатов и ценные критические замечания. Работа выполнена по проекту №91001 Российской Государственной программы "Высокотемпературная сверхпроводимость". Авторы (О.Н.Б., А.Г.В., А.В.Д.,

А.В.Е., М.А.Т.) признательны Американскому Физическому Обществу за финансовую поддержку работы.

1. V.Buchgeister et al., in High Temperature Superconductors - Physics and Material Science, NATO ASI Series E181, eds. R.Kossowsky, S.Methfessel and D.Wohlleben (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990), pp. 319-323.
2. O.N.Bakharev et al., Appl. Magn. Res. **2**, 559 (1991).
3. О.Н.Бахарев, А.Г.Володин, А.В.Дуглав и др., ЖЭТФ **101**, 693 (1992).
4. T.Graf, G.Triscone and J.Muller, J.Less-Common Met. **159**, 349 (1990).
5. S.Rusiecki et al., J.Less-Common Met. **164-165**, 31 (1990).
6. H.Claus, U.Gebhard, G.Linker et al., Physica C**200**, 271 (1992).
7. W.Schnelle, P.Ernst and D.Wohlleben. Anisotropic coherence lengths of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ from specific heat measurements near T_c . Ann. der Physik (in print).
8. A.V.Egorov et al., Sol. St. Comm. **83**, 111 (1992).
9. O.N.Bakharev et al., Appl. Magn. Res. **3**, 613 (1992).
10. D.Tse and S.R.Hartman, Phys. Rev. Lett. **21**, 511 (1968).
11. M.R.McHenry, B.G.Silbernagel, and J.H.Wernick, Phys. Rev. **B5**, 2958 (1972).
12. J.M.Tranquada, in: Earlier and Recent Aspects of Superconductivity, eds. J.G.Bednorz and K.A.Muller (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1990), pp.422-440.
13. G.V.Uimin, V.F.Gantmakher, A.M.Neminsky et al., Physica C**102**, 481 (1992).
14. J.A.Hodges, P.Bonville, P.Imbert et al., Physica C**184**, 259, 270 (1991).
15. I.Heinmaa et al., Appl. Magn. Res. **3**, 689 (1992).
16. W.C.Lee et al., Phys. Rev. **B43**, 463 (1991).
17. M.Lee, N.Tea, Y.-Q.Song et al. Physica C**201**, 95 (1992).
18. J.Genossar, D.Shaltiel, V.Zevin et al., J. Phys.: Condensed Matter **1**, 9471 (1989).
19. M.Guillaume et al., $Ho_{0.1}Y_{0.9}Ba_2Cu_3O_x$ ($6,6 < x < 7,0$). Preprint, 1993.