

МАГНИТНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ В ЭЛЕКТРОННОМ  
СВЕРХПРОВОДНИКЕ  $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  ПО ДАННЫМ ЯМР  $^{19}\text{F}$ *Е.Ф.Куковицкий, Р.Г.Мустафин, Г.Б.Тейтельбаум**Казанский физико-технический институт РАН**420029 Казань, Россия*

Поступила в редакцию 5 мая 1993 г.

Установлено, что в нормальной фазе  $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  происходит возвратный переход в антиферромагнитно скоррелированное состояние. Он приводит к ускорению ядерной спиновой релаксации на два порядка.

Отличительной чертой сверхпроводящих металлооксидов с электронным типом проводимости является гораздо более слабое подавление магнетизма носителями тока, нежели в случае дырочной проводимости. Вопрос о том, как скажется это обстоятельство на взаимосвязи сверхпроводящих и магнитных свойств  $\text{CuO}_2$  слоев этих соединений до сих пор открыт. Для ответа на него исключительно полезным может быть такой локальный метод как ЯМР. Так как изучение магнитных свойств  $\text{CuO}_2$  плоскостей в электронных сверхпроводниках осложнено магнетизмом редкоземельных ионов, то особый интерес представляют соединения, где эти ионы находятся в синглетном состоянии, для которого характерно замораживание магнитных флуктуаций.

Целью настоящей работы является исследование динамики намагниченности  $\text{CuO}_2$  слоев в нормальном и сверхпроводящем состоянии с помощью ЯМР  $^{19}\text{F}$  в  $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  – веществе, где электронная проводимость возникает при замещении кислорода фтором [1]. Большая часть ионов фтора занимает кислородные позиции в редкоземельном  $\text{Pr}_2\text{O}_2$  слое, а значительно меньшая – в  $\text{CuO}_2$  плоскости [1].

1. Керамические образцы  $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  ( $x = 0,26$ ) были приготовлены по стандартной технологии твердофазного синтеза с последующим отжигом в вакууме. Содержание фтора в образце ( $x$ ) задавалось количеством  $\text{PrOF}$  в исходной шихте. Рентгеновские исследования наряду с подтверждением тетрагональной ( $T'$ ) структуры синтезированного соединения показали отсутствие в нем следов других фаз. Температура сверхпроводящего перехода исследованных образцов, которая измерялась по восприимчивости на переменном токе, составляла 22 К.

2. ЯМР исследования проводились на импульсном спектрометре „Bruker“ на частоте 57 МГц в диапазоне температур 10–300 К. Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  состоял из двух линий (высокополевой – А и низкополевой – В) с отрицательными сдвигами Найта, увеличивающимися с понижением температуры (рис.1). Обе линии имеют одинаковые ширины, которые изменяются с температурой подобно сдвигу Найта линии А. Соотношение интенсивностей этих двух линий меняется с изменением температуры. Для исследованной нами серии образцов при температурах выше  $T^* \approx 100$  К интенсивности обеих линий примерно одинаковы; ниже  $T^*$  интенсивность линии А падает, а начиная с температуры  $T^{**} \approx 30$  К она вновь начинает расти (соответственно при температурах 30–70 К в спектре преобладает линия В).

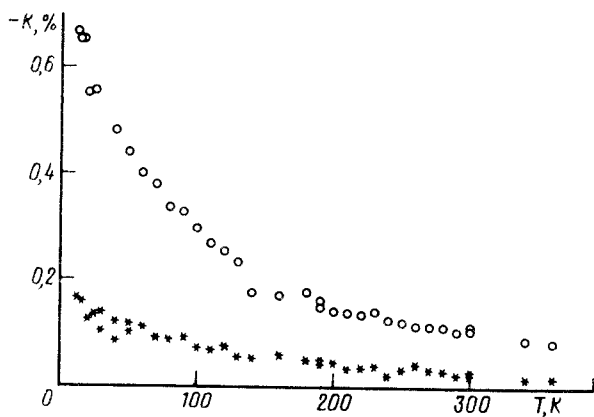


Рис.1. Температурная зависимость сдвига Найта  $K$  ядер  $^{19}\text{F}$  в  $\text{Pr}_2\text{CuO}_{3,74}\text{F}_{0,26}$ , измеренная на частоте 57 МГц, линии  $A(0)$  и  $B(*)$

При высоких температурах обеим линиям соответствуют одинаковые скорости спин-решеточной релаксации  $T_1^{-1}$  (рис.2а), спадающие с уменьшением температуры. Вблизи температуры  $T^*$  они возрастают более чем на порядок и почти не меняются при дальнейшем понижении температуры. При  $T < T_c$  скорость релаксации  $T_{1A}^{-1}$  экспоненциально спадает при понижении температуры, в то время как  $T_{1B}^{-1}$  не изменяется при сверхпроводящем переходе (здесь и ниже мы обозначаем индексами  $A$  и  $B$  величины, относящиеся к соответствующим линиям).

Поперечная скорость релаксации  $T_{2B}^{-1}$  слабо зависит от температуры; в то время как  $T_{2A}^{-1}$  при понижении температуры до  $T^*$  растет  $\sim 1/T'$  (рис.2b). Ниже  $T^*$  скорость  $T_{2A}^{-1}$  меняется медленно, но вблизи  $T_c$  ее возрастание сменяется резким спадом.

3. Заметим, что температурная зависимость сдвига Найта линии  $A$  при  $T > 30\text{ K}$  повторяет поведение поперечной восприимчивости празеодима  $\chi_{Pr}$ . Поэтому можно считать, что он обусловлен сверхтонким взаимодействием с  $\text{Pr}^{+3}$ . С помощью известных значений  $\chi_{Pr}$ , [2] можно определить константу сверхтонкой связи ядра  $^{19}\text{F}$  с магнитным моментом  $\text{Pr}^{+3}$ :  $A_{sf} = KN_a\mu_B/\chi_{Pr}$ , где  $K$  – сдвиг Найта,  $N_a$  – число Авогадро,  $\mu_B$  – магнетон Бора. Для линии  $A$  получим  $A_{sf} = 2970\text{ Э}/\mu_B$ . Из одинаковости температурных зависимостей ширины обеих линий и сдвига Найта линии  $A$  следует, что уширение обусловлено разбросом статических локальных полей, который одинаков для всех ядер  $^{19}\text{F}$ .

Появление линии  $B$  связано с тем, что на часть ядер действует дополнительное внутреннее поле, которое обусловлено магнитными моментами электронов, локализованных вблизи дефектов структуры, связанных с нарушениями стехиометрии. В соответствии с нашими оценками оно изменяется от 10 до 70 Э при уменьшении температуры от 300 до 10 К. (Ввиду отсутствия квадрупольных эффектов особенности ЯМР, связанные с наличием разных позиций ядер  $^{19}\text{F}$  ( $I = 1/2$ ), не проявляются).

В окрестности локализованного электрона формируется область с развитыми антиферромагнитными корреляциями, которые обуславливают значительно большую скорость поперечной релаксации  $T_{2B}^{-1}$  по сравнению с  $T_{2A}^{-1}$ . Заметим, что сдвиг по полю между линиями  $A$  и  $B$  при  $T > T^*$  имеет Кюри-подобную температурную зависимость  $\sim (T + \theta)^{-1}$ , с температурой  $\theta = -40\text{ K}$ , также ука-

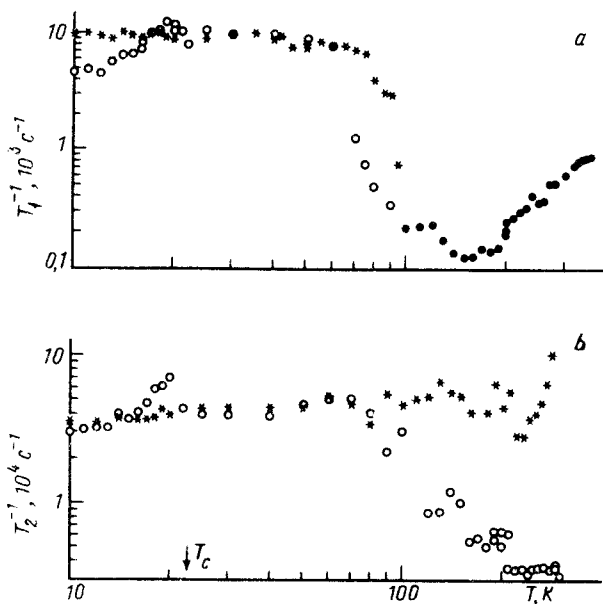


Рис.2. Температурная зависимость скоростей релаксации ядер  $^{19}\text{F}$  в  $\text{Pr}_2\text{CuO}_{3,74}\text{F}_{0,26}$ , измеренная на частоте 57 МГц, для линий  $A(O)$  и  $B(*)$ :  $a$  – спин-решеточная релаксация  $T_1^{-1}$  (при высоких температурах  $T > T^* \sim 100\text{K}$  скорости  $T_1^{-1}$  для обеих линий одинаковы ( $\bullet$ ));  $b$  – поперечная скорость релаксации  $T_2^{-1}$

зывают на антиферромагнитный характер эффективного внутреннего поля. Распределение этого поля по образцу определяет относительные интенсивности сигналов  $A$  и  $B$ . Если при высоких температурах оно действует лишь в относительно небольшом объеме, то с понижением температуры происходит рост числа локализованных моментов и суммарного объема антиферромагнитно скоррелированных областей. Это приводит к значительному увеличению интенсивности линии  $B$ , а при  $T^*$  во внешнем поле имеет место магнитное упорядочение (по крайней мере в  $\text{CuO}_2$  плоскостях). Именно тенденцией к антиферромагнетизму можно объяснить тот факт, что с понижением температуры величина  $T_{2A}^{-1}$  растет, достигая при температурах порядка  $T^*$  значений  $T_{2B}^{-1}$ .

При дальнейшем понижении температуры в области  $T \sim T^{**}$  за счет дальнедействующего взаимодействия между магнитными дефектами начинается их замерзание в случайных ориентациях. С одной стороны, это приводит к неоднородностям внутреннего поля, а с другой стороны, фрустрирующее действие случайно ориентированных моментов вызывает разрушение магнитного порядка [3]. В результате интенсивность сигнала  $A$  растет, а сигнала  $B$  – уменьшается. В первом случае сигнал дают ядра  $^{19}\text{F}$  из областей, где дальний порядок разрушен и возникает сверхпроводимость, а во втором – ядра из областей, не переходящих в сверхпроводящую фазу.

4. Можно было бы ожидать, что как и сдвиг Найта, релаксация ядер фтора тоже определяется магнетизмом празеодима и зависит от заселенности его возбужденных магнитных уровней. Однако в рамках известной из экспериментов по нейтронному рассеянию [4] структуры уровней энергии (расстояние до первого возбужденного магнитного уровня иона  $\text{Pr}^{+3}$   $\Delta = 180\text{K}$ ) описать температурную зависимость  $T_1^{-1}$  (рис.2а) не удалось. Это позволяет считать, что релаксация ядер  $^{19}\text{F}$  обусловлена флуктуирующими полями, на-

веденными магнитными моментами из плоскостей  $\text{CuO}_2$ . При этом скорость спин-решеточной релаксации

$$T_1^{-1} = kT \sum_q A_q^2 \text{Im} \chi(q, \omega_n) / \omega_n, \quad (1)$$

где  $\chi(q, \omega_n)$  – поперечная относительно внешнего поля магнитная восприимчивость,  $q$  – волновой вектор,  $\omega_n$  – частота ЯМР,  $A_q$  – константа сверхтонкой связи [5-7]. В нашем случае возможные позиции фтора (в  $\text{Pr}_2\text{O}_2$  и  $\text{CuO}_2$  плоскостях) симметричны относительно ионов меди. Поэтому, если магнитные моменты последних антиферромагнитно скоррелированы, то вклады в локальное поле на фторе, соответствующие волновому вектору  $Q = (\pi/a, \pi/a)$ , компенсируются и антиферромагнитного усиления релаксации не происходит. Поэтому (по крайней мере при  $T > T^*$ ) основной вклад в  $T_1^{-1}$  обусловлен однородной восприимчивостью  $\chi(0)$  и  $(T_1 T)^{-1} \sim \chi(0)/\Gamma$  (рис.3), где  $\Gamma$  – характерная скорость электронной спиновой релаксации, соответствующая нулевому волновому вектору.

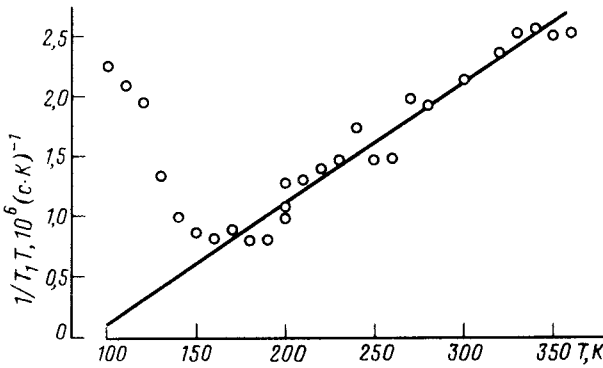


Рис.3. Температурная зависимость восприимчивости  $\text{CuO}_2$  плоскости  $\chi/\Gamma \sim (T_1 T)^{-1}$ , демонстрирующая линейный спад при высоких температурах  $(T_1 T)^{-1} = C(T + \theta)$ ,  $C = 10^4 (\text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-2})$ ,  $\theta = -90 \text{ К}$

Высокая скорость поперечной релаксации  $T_2^{-1}$  (рис.2b) и характер ее температурной зависимости указывают на то, что она связана с косвенным взаимодействием [8] ядерных спинов фтора через магнитные моменты ионов меди из  $\text{CuO}_2$  плоскостей. Поперечная релаксация определяется временем спиновой диффузии на расстояние порядка размера антиферромагнитно скоррелированных областей ( $l_{AF}$ ), который связан с антиферромагнитной восприимчивостью  $\chi_{AF}(Q)$ . При этом имеем  $T_2^{-1} \sim l_{AF}^2 \chi_{AF}(Q)$ .

	1-2-3(0 <sub>7</sub> )	1-2-3(0 <sub>6,63</sub> )	La-Sr <sub>0,15</sub>	Pr <sub>2</sub> CuO <sub>4-x</sub> F <sub>x</sub>
$T_c(\text{K})$	90	60	40	22
$\theta(\text{K})$	113	-30	-38	-90

Сравнение полученных формул с экспериментальными кривыми позволяет обсудить поведение восприимчивостей  $\chi(0)$  и  $\chi_{AF}(Q)$ . При  $T > T^*$  эти восприимчивости ведут себя так же, как в случае дырочных сверхпроводников:  $\chi(0)$  уменьшается с понижением температуры ( $\Gamma$  слабо зависит от температуры). Возрастание  $(T_1 T)^{-1}$  вблизи  $T^*$  (см. рис.3) связано с установлением дальнего порядка в ориентации AF областей во внешнем магнитном поле. Из

анализа рис.2b следует, что при  $T > T^*$  антиферромагнитная восприимчивость  $\chi_{AF}(Q)$  растет при уменьшении температуры  $\sim (T + \theta)^{-1}$  с  $\theta = -90$  К. Подобное поведение восприимчивости характерно и для дырочных сверхпроводников. Причем, с уменьшением  $T_c$  происходит рост температуры  $\theta$  (см. таблицу) [7], но, в отличие от других систем, для  $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  мы имеем  $|\theta| > T_c$  и при температурах порядка  $\theta$  происходит магнитное упорядочение. Правда, как отмечено выше, оно имеет возвратный характер и при дальнейшем понижении температуры упорядочение разрушается дальнедействующими магнитными дефектами [3]. При сверхпроводящем переходе происходит уменьшение числа нормальных квазичастиц, что приводит к спаду скоростей релаксации  $T_{1A}^{-1}$  и  $T_{2A}^{-1}$  (см. рис.2a, b), но в отличие от дырочных сверхпроводников спад скорости релаксации происходит до уровня, сравнимого со скоростью в нормальном состоянии. Отсюда следует, что даже при  $T < T_c$  магнитная восприимчивость сравнима с соответствующей величиной в нормальной фазе, что может быть обусловлено наличием незамороженных спиновых степеней свободы.

5. Таким образом, кардинальным отличием  $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  от дырочных сверхпроводников является более сильное проявление антиферромагнитных свойств. В частности, в нормальной фазе соединений сверхпроводящего состава во внешнем магнитном поле при температурах  $T \sim T^* \sim \theta$  возможен возвратный переход в состояние с магнитным порядком в  $\text{CuO}_2$  плоскости, которое разрушается при температурах  $T^{**} \geq T_c$ .

Авторы признательны Г.Г.Халиуллину за полезные обсуждения.

Работа поддерживается Научным Советом по высокотемпературной сверхпроводимости и выполнена в рамках проекта №91151.

- 
1. A.C.W.P.James, S.M.Zahurak, and D.W.Murphy, *Nature* **338**, 240 (1989); A.Krol, Y.L.Soo, Z.H.Ming et al. *Phys. Rev.* **B46**, 443 (1992).
  2. C.L.Seaman et al., *Physica C* **159**, 391 (1989).
  3. L.I.Glazman and A.S.Ioselevich, *Z. Phys.* **B80**, 113 (1990). М.А.Иванов, В.М.Локтев, Ю.Г.Погорелов, *ЖЭТФ*, **101**, 596 (1992).
  4. P.Allenspach et al., *Z. Phys.* **B77**, 185 (1989).
  5. A.J.Millis, H.Monien, and D.Pines, *Phys. Rev.* **B42**, 167 (1990).
  6. H.Monien, D.Pines, and M.Takigawa, *Phys. Rev.* **B43**, 258 (1991).
  7. H.Monien, P.Monthoux, and D.Pines, *Phys. Rev.* **B43**, 275 (1991).
  8. C.H.Pennington and C.P.Slichter, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 381 (1991).