

ДИФфуЗИЯ КИСЛОРОДА В $TmBa_2Cu_3O_{6+x}$ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Е.В.Крюков, О.Б.Марвин, Е.А.Семенова, М.А.Теплов, К.М.Еникеев*,
А.В.Клочков*

Казанский государственный университет
420008 Казань, Россия

*Институт органической и физической химии Казанского научного центра РАН
420083 Казань, Россия

Поступила в редакцию 20 мая 1994 г.

Методом ядерного магнитного резонанса тулия-169 изучена динамика упорядочения кислорода в неравновесных образцах $TmBa_2Cu_3O_{6+x}$ при комнатной температуре. Найдено среднее время диффузионного прыжка атома кислорода $O(5) \rightarrow O(1)$ при комнатной температуре $\tau_{RT} \sim 1$ ч, которое соответствует коэффициенту диффузии $D_{RT} \sim 0,5 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2/\text{с}$.

Процесс упорядочения атомов кислорода в неравновесных соединениях 1-2-3 можно условно считать протекающим в три этапа: упорядочение в пределах фрагментов цепей CuO , упорядочение цепей в двумерной периодической структуре (например, типа Орто II) и, наконец, упорядочение плоскостей CuO_x в трехмерной периодической структуре [1]. Самым быстрым должен быть первый этап, поскольку для его завершения требуется всего один диффузионный прыжок атома кислорода из позиции $O(5)$ в "цепочечную" позицию $O(1)$. Среднее время прыжка $\tau \sim r_{51}^2/4D$ (здесь $r_{51} = a_0/\sqrt{2}$ - расстояние $O(5)-O(1)$, $a_0 = 3,85 \text{ \AA}$ - параметр решетки) можно оценить, если известен коэффициент диффузии $D = D_0 \exp(-E_a/kT)$. Полагая энергию активации E_a равной 1,0 эВ (среднее между 0,97 эВ [2], 0,96 эВ [3], 0,99 эВ [4], 1,03 эВ [5] и 1,07 эВ [6]) и используя измеренные при 300 °С коэффициенты диффузии $4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ [2] и $1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ [7], мы находим величину D_0 в пределах от $2,5 \cdot 10^{-4}$ до $6,2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ и среднее время прыжка при комнатной температуре 300 К $\tau_{RT} = a_0^2/8D_{RT}$ от 5 до 13 ч. Естественно было ожидать, что в течение этого первого этапа населенности позиций $O(1)$ и $O(5)$ будут резко меняться. Однако в опытах по дифракции нейтронов на закаленном порошке $YBa_2Cu_3O_{6,41}$ [8] сколько-нибудь серьезных изменений $n_{O(1)}$ и $n_{O(5)}$ замечено не было. Вместе с тем было замечено, что другие структурные параметры (a_0 , b_0 , c_0 , орторомбичность, межатомные расстояния) менялись во время "отжига" при комнатной температуре так же, как и критическая температура, то есть по закону типа

$$T_c(t) = T_c(\infty) - [T_c(\infty) - T_c(0)] \exp(-\sqrt{t/\tau}) \quad (1)$$

с характеристическим временем $\tau_{RT} = 386$ мин [8]. Более поздние эксперименты с образцом $YBa_2Cu_3O_{6,45}$ дали $\tau_{RT} = 572$ мин [3]. Меньшей продолжительности процесс был обнаружен только в экспериментах по рамановскому рассеянию на закаленных монокристаллах $YBa_2Cu_3O_{6,5}$ [9]: было обнаружено, в частности, что форма спектральной линии 490 см^{-1} хорошо "чувствует" процесс упорядочения кислорода в плоскости CuO_x (переход из тетрагональной фазы в орторомбическую), который при комнатной температуре завершается, в основном, в течение первых 60 мин. Ввиду явного противоречия оценок

минимальной величины t_{RT} , полученных разными авторами, необходим был независимый эксперимент.

В данной работе для оценки среднего времени диффузионного прыжка $O(5) \rightarrow O(1)$ использован ядерный магнитный резонанс тулия в $TmBa_2Cu_3O_{6+x}$ (ядерный спин ^{169}Tm $I = 1/2$, естественная распространенность 100%). Ранее было показано [10, 11], что скорость ядерной спин-решеточной релаксации (ЯСРР) при гелиевых температурах пропорциональна квадрату концентрации пар "оконечных" ионов $Cu^{2+}(1)$ в цепях CuO . Поскольку прыжки атомов кислорода из позиций $O(5)$ в цепочечные позиции $O(1)$ приводят к слиянию коротких фрагментов CuO в длинные цепи, это должно немедленно повлечь за собой падение концентрации "оконечных" ионов $Cu^{2+}(1)$ и, как следствие, удлинение времен T_1 ядерной релаксации.

Неравновесные образцы $TmBa_2Cu_3O_{6+x}$ были получены из соединения с $x = 0,95$ (производство НПО "Монокристаллреактив", г.Харьков) путем отжига на воздухе при температуре $700 - 750^\circ C$ в течение суток и последующей закалки в жидком азоте. Отогретый затем до комнатной температуры в потоке гелия и быстро растертый в порошок, каждый образец разделялся на две части, которые немедленно помещались в два криостата и охлаждались до температуры жидкого азота или более низкой. Минимальное время пребывания образцов при комнатной температуре между закалкой и первым охлаждением составляло от 4 до 10 мин. В двух отдельных криостатах проводились независимые измерения 1) ЯСРР тулия при температуре 1,5 К на частоте $\nu = 48$ МГц в поле $H = 2\pi\nu/\gamma_a$, соответствующем ориентации $H \parallel [100]$ (γ_a - эффективное гиромагнитное отношение ядер тулия [10]) и 2) диамагнитной восприимчивости при температурах 77-4,2 К на частоте 1 кГц в отсутствие постоянного поля (измерительное поле $H_1 \sim 1Э$). Содержание кислорода в наших образцах ($x = 0,4$ и $0,7$) мы оценивали по предельному значению T_c onset после длительного "старения", используя имеющуюся зависимость T_c onset(x) для соединений, выдержанных при комнатной температуре в течение более 1,5 лет [11]. В каждом последующем цикле "старения" образцы поднимались в теплую зону криостата, оставались там в атмосфере гелия заданное время, после чего вновь быстро охлаждались.

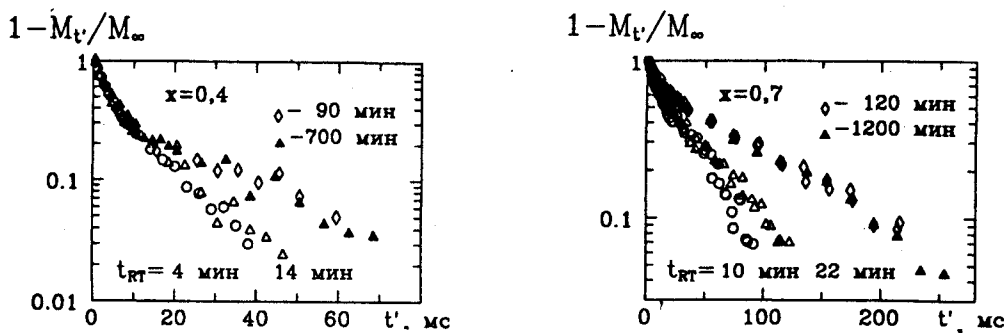


Рис.1. Восстановление продольной намагниченности ядер тулия ($1 - M_{t'}/M_{\infty}$) в образцах $TmBa_2Cu_3O_{6+x}$ спустя время t' после воздействия пары импульсов $\pi/2 - \pi$: $T = 1,5$ К, $\nu = 48$ МГц, $H = 9,1$ кЭ ($H \parallel a$, см. [10]), t_{RT} - время "старения" закаленного образца при комнатной температуре

Релаксационные измерения ясно показывают (рис.1), что ЯСРР тулия в обоих образцах заметно замедляется, в основном, в течение первого часа "старения". Детальному обсуждению формы кривой восстановления продольной ядерной намагниченности тулия $(1 - M_t'/M_\infty)$ после воздействия на спин-систему радиочастотных импульсов будет посвящена отдельная работа [12]. Здесь же отметим только, что после пары $\pi/2 - \pi$ -импульсов в образце с $x = 0,4$ $1 - M_t'/M_\infty = \exp[-3\sqrt{t'/T_1}]$, а в образце с $x = 0,7$ (с меньшим содержанием парамагнитных центров $\text{Cu}^{2+}(1)$) наиболее подходящим для описания релаксации на ранних стадиях "старения" оказался двухэкспоненциальный закон

$$1 - M_t'/M_\infty = (1 - \lambda) \exp(-t'/T_{1s}) + \lambda \exp(-t'/T_{1l}). \quad (2)$$

Важно подчеркнуть, что с ростом времени старения t_{RT} при комнатной температуре параметры релаксации (T_{1s} , T_{1l} , λ в образце с $x = 0,7$, см. рис.2а, и T_1 в образце с $x = 0,4$, см. рис.2д) вначале резко меняются, а по истечении ~ 1 часа сохраняются приблизительно неизменными до тех пор, пока образец находится в гелиевой атмосфере. В то же время зависимость критической температуры от времени отжига при комнатной температуре (рис.2б и 2е) описывается, как и в работах [3,8], законом (1). В образце с $x = 0,7$ время τ_{RT} равно $\tau = 610$ мин. Приблизительно так же, как $T_c(t)$, возрастает при старении этого образца и объем сверхпроводящей фракции V_{sc} (рис.2с). Вместе с тем, в образце с $x = 0,4$ процесс упорядочения кислорода протекает явно медленнее: $\tau_{RT} = 6200 - 7500$ мин (рис.2е, ф). Таким образом, эксперимент позволяет различить два характерных параметра, а именно, время $\tau_1 \approx 60$ мин, которое, по-видимому, не зависит от содержания кислорода, и время τ_2 , которое по крайней мере на порядок превосходит τ_1 и явно растет с увеличением кислородного дефицита. Поскольку диффузия вдоль кристаллографического направления [001] должна протекать чрезвычайно медленно ($D_c/D_{ab} \sim 10^{-4}$ даже при 400°C [13]), мы не можем отнести параметр τ_2 к процессу образования трехмерной структуры Орто II, а вынуждены приписать его двумерному упорядочению "полных" (Cu-O-Cu) и "пустых" (Cu-V-Cu) цепей (V - кислородная вакансия). Но тогда τ_1 может претендовать только на роль характерного времени прыжка $\text{O}(5) \rightarrow \text{O}(1)$. Как показывают наши измерения, этот быстрый процесс резко увеличивает время ядерной релаксации T_1 , то есть уменьшает концентрацию парамагнитных центров - акцепторов (рис.2а, д), но практически не влияет на сверхпроводящие параметры (рис.2б, е). Разумеется, одиночные прыжки $\text{O}(5) \rightarrow \text{O}(1)$ не в состоянии сильно сократить и неоднородное уширение резонансного спектра тулия (рис.3), обусловленное локальными искажениями кристаллического электрического поля на ионах Tm^{3+} из-за дефектов кристаллической структуры [14]. Как видно из рис.2ф и 3, "однородность" спектра (в качестве меры ее взята обратная полуширина $\Delta H_{0,8}^{-1}$) возрастает в ходе низкотемпературного отжига образца, как и $T_c(t_{RT})$, с характерным временем τ_2 .

Зная время τ_1 , мы можем оценить величину коэффициента диффузии кислорода при комнатной температуре: $D \approx a_0^2/8\tau_1 = 0,5 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2/\text{с}$. Эта величина приблизительно на порядок больше ожидаемой, что наводит на мысль о возможном влиянии носителей тока (дырок) на диффузию кислорода [15]. Заметим, что наши эксперименты, по-существу, подтверждают результаты моделирования процессов упорядочения плоской кислородной подрешетки 1-2-3

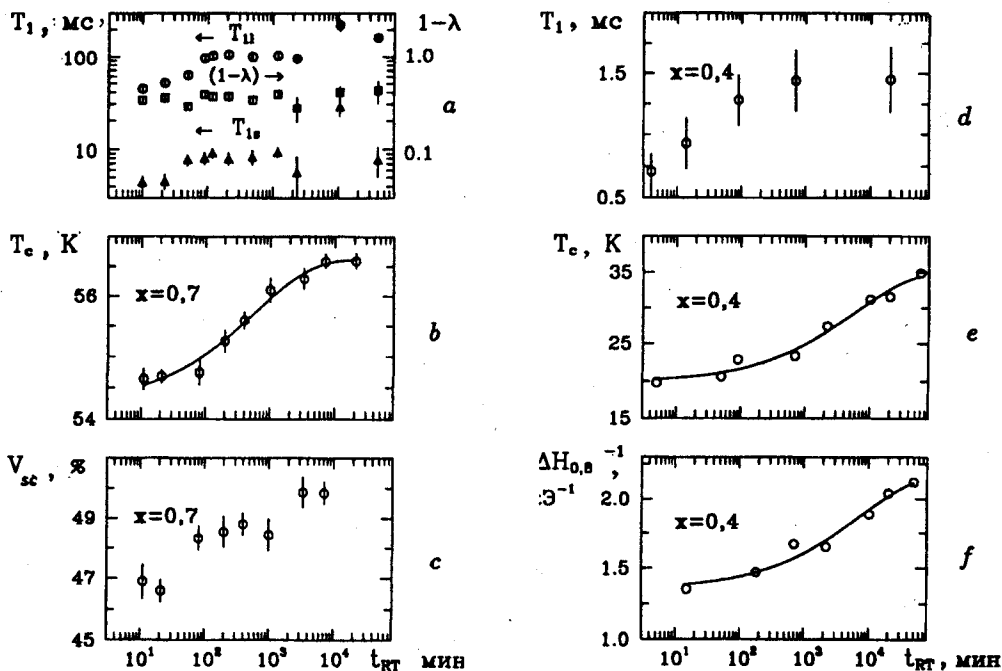


Рис.2. Зависимость параметров ЯМР ^{169}Tm при $T = 1,5\text{ K}$ и сверхпроводящих параметров образцов $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ от времени старения при комнатной температуре: *a* – параметры ядерной релаксации (2), светлые точки – старение в атмосфере гелия, черные – на воздухе; *b* – критическая температура (середина перехода), сплошная линия – ф-ла (1) с параметрами: $T_c(0) = 54,2\text{ K}$, $T_c(\infty) = 56,6\text{ K}$, $\tau = 610\text{ мин}$; *c* – относительная доля сверхпроводника; *d* – время ядерной релаксации; *e* – критическая температура (начало перехода), сплошная линия – ф-ла (1) с параметрами $T_c(0) = 19,8\text{ K}$; $T_c(\infty) = 35,1\text{ K}$; $\tau = 6200\text{ мин}$; *f* – обратная полуширина спектра ЯМР тулия на уровне 0,8 (см. рис.3), сплошная линия: $(1/\Delta H)_t = (1/\Delta H)_\infty - [(1/\Delta H)_\infty - (1/\Delta H)_0] \exp(-\sqrt{t/\tau})$, $1/(\Delta H)_0 = 1,35\text{ кЭ}^{-1}$, $1/(\Delta H)_\infty = 2,18\text{ кЭ}^{-1}$, $\tau = 7500\text{ мин}$

[16] и дают характерные времена образования "первичной твидовой структуры Орто I" (τ_1) и "вторичной твидовой структуры Орто II" (τ_2). Любопытно было бы оценить параметр τ_3 – время образования объемной структуры Орто II, но наши данные не позволяют этого сделать. Если же отождествить τ_3 с временем $\sim 500\text{ ч}$, наблюдавшимся ранее при температуре 51° C [17], и экстраполировать его на комнатную температуру, считая по-прежнему $E_a = 1,0\text{ эВ}$, мы получим $\tau_3 = 1\text{ год}$, что не противоречит нашим наблюдениям за долговременным дрейфом скоростей ядерной релаксации тулия в образцах TmBCO [10].

Эффект замедления ЯСРР в течение первого часа старения образца при комнатной температуре отчетливо виден и на ядрах ^{89}Y . Предварительные эксперименты с образцом $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$, выполненные на спектрометре Bruker MSL-400 на частоте $19,6\text{ МГц}$ при температуре 195 K , дали следующие результаты: после 10-минутного отжига при комнатной температуре время ЯСРР $^{89}\text{T}_1$ оказалось равным 25 с , а после 50-минутного отжига – приблизительно вдвое больше, причем релаксация характеризовалась обыкновенной экспонен-

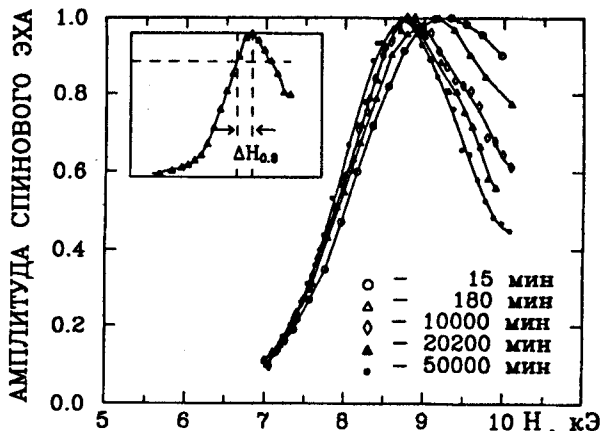


Рис.3. Спектры импульсного ЯМР тулия в образцах $TmBa_2Cu_3O_{6.4}$ различного возраста t_{RT} : $T = 1,5 K$, $\nu = 46,7 MГц$, длительность $\pi/2$ импульса 3 мкс; вставка - к определению неоднородной полуширины спектра $\Delta H_{0,8}$

той $\exp(-t'/^{89}T_1)$. Эти результаты в совокупности с данными ЯСРР тулия означают, что при анализе ЯСРР иттрия и вообще всех ядер, входящих в состав кислород-дефицитных образцов 1-2-3 [18], следует учитывать возможность ядерной релаксации через локальные парамагнитные центры меди или медно-кислородные комплексы [10, 11].

Уже после окончания этого исследования, нам стало известно о результатах прямых измерений диффузии в YBCO [19] хорошо согласующихся с нашей оценкой D .

Работа выполнялась в рамках проекта 91001 Российской научно-технической программы "Высокотемпературная сверхпроводимость".

1. J.Reyes-Gasga, T.Krekels, G.Van Tendeloo et al., Sol. Stat. Comm. **70**, 269 (1989).
2. S.J.Rothman, J.L.Routbort, and J.E.Baker, Phys. Rev. B **40**, 8852 (1989); S.J.Rothman, J.L.Routbort, U.Welp, and J.E.Baker, Phys. Rev. B **44**, 2362 (1991).
3. B.W.Veal, A.P.Paulikas, Hoydoo You et al., Phys. Rev. B **42**, 6305 (1990).
4. M.S.Islam and R.C.Baetzold, J. Mater. Chem. **4**, 299 (1994).
5. X.M.Xie, T.G.Chen, and Z.L.Wu, Phys. Rev. B **40**, 4549 (1989).
6. J.L.Tallon and M.P.Staines, J. Appl. Phys. **68**, 3998 (1990).
7. C.Krauns and H.-U.Krebs, Z.Phys. B: Cond. Matter **92**, 43 (1993).
8. J.D.Jorgensen, Shiyou Pei, P.Lightfoot et al., Physica C **167**, 571 (1990).
9. V.G.Hadjiev, C.Thomsen, J.Kircher, and M.Cardona, Phys. Rev. B **47**, 9148 (1993).
10. О.Н.Бахарев, А.Г.Володин, А.В.Дуглав и др., Письма в ЖЭТФ **58**, 630 (1993).
11. O.N.Bakharev, A.V.Dooglav, A.V.Egorov et al., In: "Phase Separation in Cuprate Superconductors" (eds. E.Sigmund and K.A.Muller), Springer-Verlag, 1994, pp.257-269.
12. O.N.Bakharev, H.B.Brom, J.Witteveen et al., (to be published).
13. S.I.Bredikhin, G.A.Emel'chenko, V.Sh.Shechtman et al., Physica C **179**, 286 (1991).
14. Л.К.Аминов, М.А.Теплов, УФН **147**, 49 (1985).
15. V.J.Emery and S.A.Kivelson, Physica C **209**, 597 (1993).
16. S.Semenovskaya and A.G.Khachaturyan, Phys. Rev. B **46**, 6511 (1992).
17. S.Yang, H.Claus, B.W.Veal et al., Physica C **193**, 243 (1992).
18. M.Takigawa, W.L.Hults, and J.L.Smith, Phys. Rev. Lett. **71**, 2650 (1993).
19. R.Mogilevsky, R.Levi-Setti, B.Pashmakov et al., Phys. Rev. B **49**, 6420 (1994).