

АНОМАЛИИ ЭЛЕКТРОННОЙ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ Gd^{3+} В $YBa_2Cu_4O_8$ И $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ВБЛИЗИ 200 К

В.А.Ацаркин¹⁾, Г.А.Васнева, В.В.Демидов, М.Гутманн⁺²⁾, Г.Беттгер^{*2)}

Институт радиотехники и электроники РАН
103907 Москва, Россия

⁺Laboratory for Neutron Scattering, ETH Zürich & Paul Scherer Institute
5232 Villigen PSI, Switzerland

^{*}Laboratory for Crystallography, ETH Zentrum
8092 Zürich, Switzerland

Поступила в редакцию 22 марта 1999 г.

В высокотемпературных сверхпроводниках составов $YBa_2Cu_4O_8$ и $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, легированных Gd, обнаружен резкий излом температурной зависимости скорости электронной спин-решеточной релаксации вблизи 200 К. Эффект сопоставляется с открытием спиновой щели и микроскопическим фазовым расслоением.

PACS: 74.72.-h, 76.30.-v,

Одной из загадок физики высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) остается природа так называемой спиновой щели, которая открывается в энергетическом спектре "недодопированных" оксидных ВТСП при температурах $T^* \approx 150-200$ К (то есть значительно выше температуры сверхпроводящего перехода T_c) и проявляется, в частности, в экспоненциальном уменьшении скорости ядерной спин-решеточной релаксации и сдвига Найта при охлаждении (см., например, [1]). Для понимания природы этого явления представляется крайне важным отыскать какие-либо аномалии в поведении ВТСП материалов вблизи T^* . Поиски таких особенностей интенсивно ведутся последние годы. Так, например, в работе [2] в качестве объекта исследования была выбрана система $YBa_2Cu_4O_8$ (1248), содержащая по сравнению с широко распространенным материалом $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ (123) дополнительный слой CuO и отличающаяся высокой стабильностью и определенностью в распределении кислорода по узлам решетки. Для ряда спектральных и релаксационных характеристик ЯМР и ЯКР на ядрах ^{87}Y , ^{63}Cu и ^{17}O авторам [2] действительно удалось обнаружить некоторые аномалии вблизи 180 – 200 К. Это было расценено как свидетельство "электронного кроссовера", связанного с открытием спиновой щели и, возможно, возникновением волн зарядовой плотности [3]. Однако все эти особенности (небольшие скачки и изменения наклона температурных зависимостей) лишь незначительно превосходят экспериментальную погрешность, так что поиск новых эффектов такого рода остается актуальным. В нашей работе мы сообщаем о новой аномалии вблизи 200 К, которая обнаружена в температурной зависимости скорости электронной спин-решеточной релаксации ионов Gd^{3+} , введенных в решетку оксидных ВТСП типа 1248 и 123 в качестве спинового зонда.

Измерения проводились на образцах $Y_{0.99}Gd_{0.01}Ba_2Cu_4O_8$ и $Y_{0.99}Gd_{0.01}Ba_2Cu_3O_{6+x}$. Образцы 123 приготовлены в Институте монокристаллов (Харьков, Украина) стандартным методом твердофазного синтеза. Их

¹⁾ e-mail: atsarkin@mail.cplire.ru

²⁾ M.Gutmann, G.Böttger.

характеристики: $x = 0.59$ и 0.95 ; $T_c = 90$ К и 56 К, соответственно. Образец 1248 ($T_c = 84$ К) приготовлен в ЕТН (Цюрих) по следующей технологии [4]. Прокаленные при 900°C оксиды Gd_2O_3 , Y_2O_3 , CuO и нитрат $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, взятые в стехиометрическом соотношении, растворялись в концентрированной (65%) HNO_3 с последующей полимеризацией с помощью добавления этиленгликоля и лимонной кислоты. Образовавшийся после выпаривания жидкости гель высушивался при 120°C и прокаливался при 700°C . Для получения однофазного образца требуемого состава полученный исходный порошок спекался в потоке кислорода при 820°C в течение 60 ч. Рентгеновское исследование подтвердило однофазность всех образцов 123 и 1248.

Исследуемые образцы в виде измельченного порошка погружались в эпоксидную смолу и ориентировались вдоль оси c в магнитном поле 2 Тл. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировались на стандартном спектрометре ER-200 фирмы "Брукер", в диапазоне волн 3.2 см. Размеры частиц порошка (порядка 10 мкм) были много меньше глубины скин-слоя, что обеспечивало отсутствие дайсоновских искажений формы линий.

Основным методом исследования в данной работе было измерение времени T_1 электронной спин-решеточной релаксации ионов Gd^{3+} . Малые значения T_1 (10^{-7} – 10^{-9} с), наряду со значительной шириной линий ЭПР (сотни Гс), исключают использование стандартных методов измерения времени релаксации при исследовании ВТСП материалов. Поэтому в данной работе был применен оригинальный модуляционный метод с регистрацией продольной (по отношению к внешнему магнитному полю \mathbf{B}) спиновой намагниченности образца:

$$M_z(t) = U \cos(\Omega t) + V \sin(\Omega t), \quad (1)$$

где U и V – синфазная и квадратурная составляющие продольного релаксационного отклика по отношению к амплитудной модуляции микроволновой мощности, производимой на частоте Ω . Этот метод, позволяющий измерять времена T_1 вплоть до значений 10^{-10} с, успешно применялся для исследования ВТСП и фуллеридов [5–7].

Значения U и V в простейшем случае определяются формулами,

$$U = AM_0\omega_1^2 g(\omega)\Omega T_1/[1 + (\Omega T_1)^2] \quad (2a)$$

$$V = AM_0\omega_1^2 g(\omega)(\Omega T_1)^2/[1 + (\Omega T_1)^2], \quad (26)$$

где A – аппаратный коэффициент пропорциональности; M_0 – статическая спиновая намагниченность; ω_1 – амплитуда СВЧ поля (в частотных единицах); $g(\omega)$ – форм-фактор линии ЭПР. В данной работе применялся в основном фазовый вариант этой техники, при котором время продольной (спин-решеточной) релаксации находится из соотношения

$$\Omega T_1 = V/U. \quad (3)$$

Амплитуды U и V измерялись с помощью синхронного детектирования сигнала M_z , регистрируемого продольной катушкой индуктивности. Частота модуляции в этих экспериментах составляла $\Omega = 10^7 \text{ с}^{-1}$. Подробности описаны в работе [5].

Система 123. На образцах $\text{Y}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ при ориентации поля $\mathbf{B} \parallel c$ и достаточно низких температурах наблюдалась обычная для спина $S = 7/2$ тонкая структура спектра ЭПР с параметрами, соответствующими литературным данным

[8]. При повышении температуры выше 100 К происходит постепенное слияние спектра в одну центральную линию приблизительно лоренцевой формы; как известно [9], это объясняется обменной связью со спиновой системой делокализованных носителей заряда. Заметим, что примененный в данной работе метод регистрации продольной намагниченности не зависит от деталей этого слияния и в любом случае дает время релаксации суммарной z -компоненты электронных спинов [7].

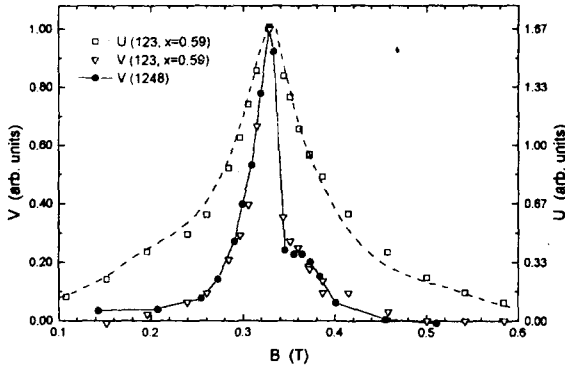


Рис.1. Зависимость релаксационных продольных откликов V (левая шкала) и U (правая шкала) в $Y-Ba-Cu-O:Gd^{3+}$ от внешнего магнитного поля при $T = 78$ К. Данные для образца 1248 отнормированы по максимальному значению V для образца 123. Штриховая кривая – форма ЭПР-поглощения. Сплошная кривая проведена по экспериментальным точкам

Зависимость сигналов U и V от магнитного поля в области резонанса при $T = 78$ К показана на рис.1. Хорошо видно, что формы релаксационных спектров для синфазной и квадратурной компонент намагниченности различны. Если для сигнала U имеет место практическое совпадение с обычным спектром ЭПР поглощения, то полевая зависимость сигнала V представляет собой значительно более узкую асимметричную линию вблизи $g = 2$. Это означает, что в образце присутствуют два типа парамагнитных центров, существенно различающихся по эффективности спин-решеточного взаимодействия. Один тип центров имеет столь короткое время релаксации, что $\Omega T_1 \ll 1$; поэтому, в соответствии с (2), (3), от них наблюдается только синфазная компонента U . Совпадение ее полевой зависимости с линией ЭПР поглощения показывает, что именно эти быстро релаксирующие центры дают основной вклад в наблюдаемый спектр ЭПР. Второй тип центров, напротив, характеризуется относительно медленной спин-решеточной релаксацией. При 78 К для них реализуется условие $\Omega T_1 \gg 1$, поэтому наблюдается только V -компонента. Тот факт, что соответствующая узкая линия практически отсутствует в наблюдаемом спектре ЭПР, говорит об относительно малой концентрации медленно релаксирующих центров, которые проявляются в релаксационном спектре только благодаря большему значению T_1 , см. (2). Согласно оценкам, вклад медленно релаксирующих центров в наблюдаемое ЭПР поглощение составляет в этих образцах около 1%.

Результаты исследования быстро релаксирующей части спектра, которую мы относим к ионам Gd^{3+} в обычной металлической фазе, описаны в [7] и в дальнейшем не рассматриваются подробно. В настоящей работе мы сосредоточимся на медленно релаксирующих центрах, о которых и пойдет речь ниже.

При повышении температуры выше 78 К узкая линия, показанная на рис.1, начинает проявляться и в сигнале U . Разделение сигналов от двух типов центров не представляет труда, поскольку форма быстро релаксирующей компоненты известна из ЭПР. Проводя это разделение и используя формулу (3), мы получили температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации $W = 1/T_1$, показанные

на рис.2. Видно, что в низкотемпературной области результаты для обоих образцов неплохо описываются законом $W \propto T^2$, но вблизи 200 К зависимость меняется, и при дальнейшем повышении температуры экспериментальные точки (для $x = 0.59$) оказываются заметно выше. Заметим, что одновременно происходит аналогичный излом в температурной зависимости времени T_1 и для "быстрых" центров; соответствующие данные [7] также показаны на рис.2. При более высоких температурах чувствительности метода не хватало для надежных измерений из-за малой концентрации "медленных" центров. Гораздо более определенные результаты такого рода были получены на системе 1248, о чем пойдет речь ниже.

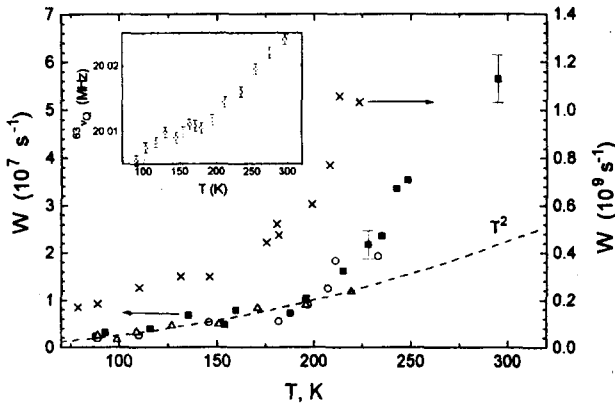


Рис.2. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации для "медленных" центров в Y-Ba-Cu-O:Gd³⁺ (левая шкала): \circ - 123, $x = 0.59$; Δ - 123, $x = 0.95$; \blacksquare - 1248; штриховая кривая - квадратичная зависимость; + - данные [7] для "быстрых" центров в 123, $x = 0.59$ (правая шкала). На вставке: температурная зависимость частоты ЯКР ⁶³Cu(1) в 1248 [2]

Система 1248. Центральная часть спектра ЭПР, полученного на магнитно ориентированном образце Y_{0.99}Gd_{0.01}Ba₂Cu₄O₈ при $B \parallel c$ и $T = 30$ К, показан на рис.3. Спектр выглядит необычно и не соответствует типичной тонкой структуре иона Gd³⁺. Как показал анализ, это объясняется значительным ($\sim 50\%$) вкладом от дополнительных парамагнитных центров, спектр которых практически идентичен медленно релаксирующей составляющей, обнаруженной в образцах 123. Это подтверждается совпадением полевых зависимостей релаксационных сигналов типа V для систем 1248 и 123 (рис.1). Продифференцировав эту зависимость по магнитному полю, мы получили производную соответствующего сигнала ЭПР поглощения, которую затем вычли из наблюдаемого спектра. Как видно из рис.3, такая процедура (при должной подгонке амплитуды) приводит спектр ЭПР к виду, характерному для тонкой структуры Gd³⁺ в системе 1248 [10].

Таким образом, медленно релаксирующие центры, ранее обнаруженные нами в образцах 123, оказались представленными и в системе 1248, причем в значительно большей концентрации. Последнее обстоятельство затруднило исследование релаксации "быстрых" центров в нормальной фазе 1248 (результаты для сверхпроводящей фазы будут опубликованы отдельно), но зато позволило провести более точные измерения T_1 для "медленных" центров вплоть до комнатной температуры (черные квадраты на рис.2). Видно, что вплоть до температур 180–200 К экспериментальные точки ложатся на кривую $W \propto T^2$, а выше 200 К резко уходят вверх, удаляясь от прежней зависимости более чем вдвое. Отметим, что данные, полученные на обоих материалах (123 и 1248), совпадают в пределах погрешности измерений.

Основным результатом данной работы следует считать обнаружение четко выраженной особенности - резкого изменения наклона температурной зависимости T_1

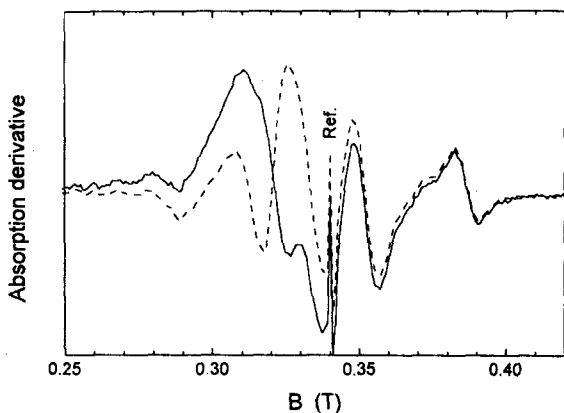


Рис.3. Центральная часть спектра ЭПР $Y_{0.99}Gd_{0.01}Ba_2Cu_4O_8$ при $B \parallel c$, $T = 30$ К. Сплошная линия – до обработки; штриховая кривая – после вычитания сигнала от "медленных" центров

вблизи 190–200 К – в образцах $YBa_2Cu_4O_8 : 1\%Gd^{3+}$ и, видимо, в системе 123 (по крайней мере, при $x = 0.59$). Главный вопрос, возникающий в связи с этим, касается природы медленно релаксирующих центров, демонстрирующих указанную аномалию. Судя по относительно большим значениям T_1 ($10^{-6} - 10^{-7}$ с), а также по типичной для диэлектриков квадратичной температурной зависимости в диапазоне 80 – 200 К, речь идет, скорее всего, о непроводящей фазе (в металлической фазе 123 время T_1 короче на 2 порядка, а его температурная зависимость варьируется от линейного закона Корринги до экспоненты, обусловленной спиновой щелью [5, 7, 11, 12]). Таким образом, поставленный выше вопрос сводится к следующему: является ли обнаруженная непроводящая фаза макроскопической, то есть паразитной и не связанной с исследуемой системой, или же мы столкнулись с проявлениями микроскопического фазового расслоения, которое, по мнению ряда авторов, принципиально присуще решеткам оксидных ВТСП [13, 14]?

Окончательно ответить на этот вопрос в рамках данной работы не представляется возможным. Конечно, наиболее простым и "экономным" был бы вывод о макроскопической паразитной фазе, возникшей в процессе синтеза. Однако такое допущение трудно совместить с наличием сходного скачка в температурном ходе T_1 быстро релаксирующих центров Gd^{3+} [7], принадлежность которых к металлической фазе бесспорна. Еще более убедительным представляется совпадение с положением и характером аномалий в температурных зависимостях сдвига Найта, скоростей ядерной релаксации и частоты ЯКР, описанных в работе Сутера и др. [2]. Для сравнения один из этих результатов приведен на вставке к рис.2. Трудно представить, чтобы наблюдаемый здесь при 180–200 К излом в температурном ходе квадрупольного расщепления $^{63}\nu_Q$ мог быть обусловлен влиянием посторонней фазы, макроскопически отделенной от основной решетки. И, наконец, нельзя игнорировать несомненное совпадение температуры, при которой наблюдаются данные аномалии, с величиной T^* , соответствующей возникновению спиновой щели [1]. Предположением, способным согласовать все эти данные, представляется гипотеза о микроскопическом фазовом расслоении, при котором микро- или мезоскопические слои внутри ВТСП материала различаются по своим проводящим и магнитным свойствам. Подобное электронное расслоение достоверно наблюдалось на ВТСП из семейства La–Sr–Cu–O и активно обсуждается в литературе (см., например, [13, 14]); видимо, оно подтверждается и недавними экспериментами по электронной релаксации Gd^{3+} в системе 123 [7]. В

этом случае обнаруженная в данной работе особенность вблизи 200 К могла бы объясняться фазовым переходом в диэлектрических прослойках или цепях, отделенных от металлической фазы лишь микроскопически и поэтому неизбежно оказывающих некоторое влияние на ядерную и электронную релаксации в последней. При этом ясно, что величина аномалий в диэлектрической фазе, испытывающей фазовый переход, должна быть существенно больше, чем в металлических слоях, ощущающих его лишь косвенно, из-за эффекта близости. Это и наблюдается на эксперименте.

Природа обсуждаемого перехода пока не ясна. Можно, например, сопоставить его с антиферромагнитным упорядочением в CuO , происходящим около 220 К [15], или с гипотетическими волнами зарядовой плотности, возникновение которых в этой же температурной области предсказывается в теоретической работе [3]. Очевидно, что для решения этой проблемы необходимы дальнейшие исследования.

Авторы благодарят А.В.Дуглава, А.В.Савинкова и В.А.Иваньшина за помощь в получении и обследовании образцов. Работа проводилась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 96-02-19719 и 99-02-16024) и INTAS (грант 96-0393).

-
1. D.Brinkmann and M.Mali, NMR Basic Principles and Progress **31**, 171 (1994).
 2. A.Suter, M.Mali, J.Roos et al., Phys. Rev. **B56**, 5542 (1997).
 3. I.Eremin, M.Eremin, S.Varlamov et al., Phys. Rev. **B56**, 11305 (1997).
 4. P.Berastegui, M.Kakihana, M.Yoshimura et al., J. Appl. Phys. **73**, 2424 (1993).
 5. V.A.Atsarkin, V.V.Demidov, and G.A.Vasneva, Phys. Rev. **B52**, 1290 (1995).
 6. V.A.Atsarkin, V.V.Demidov, and G.A.Vasneva, Phys. Rev. **B56**, 9448 (1997).
 7. V.A.Atsarkin, V.V.Demidov, and G.A.Vasneva, Appl. Magn. Reson. **15**, 323 (1998).
 8. S.Pekker, A.Jánossy, and A.Rockenbauer, Physica **C181**, 11 (1991).
 9. S.E.Barnes, Adv. Phys. **30**, 801 (1981).
 10. A.Jánossy, T.Feher, G.Oszlányi, and G.V.M.Williams, Phys. Rev. Lett. **79**, 2726 (1997).
 11. A.Jánossy, J.R.Cooper, L.-C.Brunel, and A.Carrington, Phys. Rev. **B50**, 3442 (1994).
 12. D.Shaltiel, C.Noble, J.Pilbrow et al., Phys. Rev. **B53**, 12430 (1996).
 13. J.M.Tranquada, Physica **C282-287**, 166 (1997).
 14. О.Н.Бахарев, М.В.Еремин, М.А.Теплов, Письма в ЖЭТФ **61**, 499 (1995).
 15. F.Mehran, S.E.Barnes, G.V.Chandrashekar et al., Solid State Commun. **67**, 1187 (1988).