

СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И СДВИГ НАЙТА НА ПРОТОНАХ В ДОПИРОВАННОЙ ВОДОРОДОМ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ СИСТЕМЕ $\text{H}_{0.2}\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$

Р.Г.Мустафин, Н.М.Сулейманов¹⁾, Н.Друлис²⁾, А.Д.Шенгелая*²⁾

Казанский физико-технический институт КНЦ РАН
420029 Казань, Россия

* *W. Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research
Polish Academy of Sciences
50-950 Wrocław, Poland*

Поступила в редакцию 22 декабря 1995 г.

После переработки 12 февраля 1996 г.

Проведены измерения скорости спин-решеточной релаксации и сдвига Найта на протонах в допированных водородом сверхпроводящих образцах $\text{H}_{0.2}\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ в интервале температур 4.2–300 К. Обнаружено аномальное поведение скорости спин-решеточной релаксации в области низких температур $T \sim 20$ К. Построена модель, объясняющая возникновение в объеме сверхпроводника областей, обедненных носителями, основанная на образовании зарядового дефекта – протона.

PACS: 74.72.-h

Водородное допирование представляет собой эффективный инструмент локального воздействия на физические свойства ВТСП материалов [1]. Простейшая электронная структура, малая масса и большая величина магнитного момента протона определяют возможность анализа реакции вещества на внедрение водорода на микроскопическом уровне и позволяют использовать эффективные методы магнитного резонанса, в частности метод ЯМР. Наряду с этим, в связи с попытками практического использования высокотемпературных сверхпроводников важное значение приобретает возможность модификации свойств этих материалов путем водородного допирования.

В работах [2–5] было показано, что введение водорода в высокотемпературные сверхпроводники приводит к возникновению в их объеме несверхпроводящих микроскопических областей. Было также установлено, что эти области играют роль дополнительных центров пиннинга и приводят к возрастанию плотности критического тока [6]. В этой связи возникает ряд вопросов, и прежде всего вопрос о взаимодействии водородного центра с носителями тока и вопрос о микроскопической природе образования несверхпроводящих областей. Для ответа на эти вопросы нами были проведены исследования наводороженных образцов сверхпроводящей керамики $\text{H}_{0.2}\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ методом ЯМР на протонах.

Исходные образцы $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ были приготовлены по стандартной технологии твердофазного синтеза. Наводороживание осуществлялось прямым взаимодействием газообразного водорода с исходными образцами при температуре 160 °С и давлении водорода 600 мм.рт.ст. с использованием вольюметрического

¹⁾ e-mail: suleiman@ksc.tat.iasnet.com

²⁾ N.Drulis, A.D.Shengelaya.

метода. Оптимальные параметры процесса наводороживания были определены ранее в работе [5] с использованием термогравиметрического метода. Концентрация водорода определялась по изменению давления в реакционной ячейке с известным объемом. Таким образом были получены образцы $\text{H}_{0.2}\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$. Проведенный рентгеноструктурный анализ наводороженных образцов показал, что образцы являются однофазными и имеют характерную для исходной лантан-стронциевой керамики тетрагональную структуру.

Из измерений радиочастотной восприимчивости была определена температура сверхпроводящего перехода исходных ($T_c = 30\text{ К}$) и наводороженных ($T_c = 32\text{ К}$) образцов (начало перехода). Заметим, что природа небольшого возрастания T при введении водорода в металлооксиды ($\text{H}_x\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ с $x > 0.15$ [7], $\text{H}_x\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [8]) остается пока неясной.

Измерения ЯМР на ядрах ^1H проводились на импульсном спектрометре СХР-100 на частоте 41 МГц в диапазоне температур 4.2–300 К с использованием методики спинового эха (последовательность $90^\circ - 180^\circ - \text{сигнал эха}$). Линия ЯМР протонов получалась фурье-преобразованием хвоста сигнала эха.

Во всем исследованном интервале температур наблюдалась одиночная линия ЯМР протонов. На рис.1 приведена температурная зависимость сдвига линии ΔF относительно сигнала от протонов в воде. Можно сказать, что в пределах ошибки эксперимента линия не сдвигается при изменении температуры.

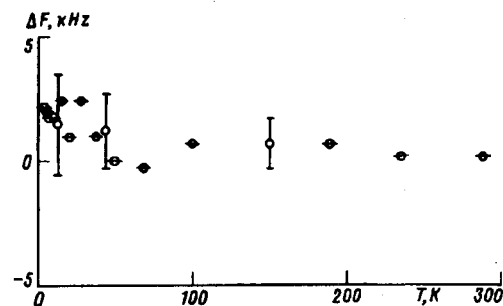


Рис.1. Температурная зависимость сдвига линии ЯМР ΔF на протонах в сверхпроводящих образцах $\text{H}_{0.2}\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$

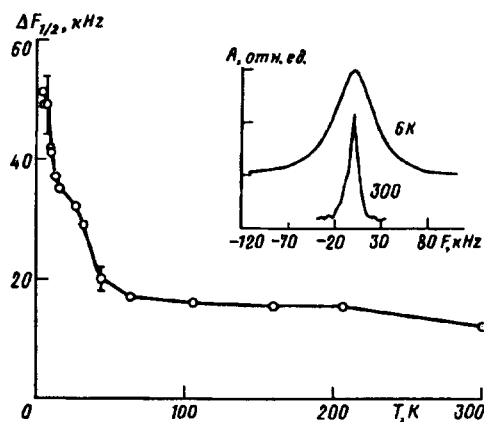


Рис.2. Температурная зависимость ширины (на полувысоте) линии ЯМР $\Delta F_{1/2}$ на протонах в сверхпроводящих образцах $\text{H}_{0.2}\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$. Линия проведена для удобства восприятия. На вставке приведена линия ЯМР при температурах $T = 300\text{ К}$ и $T = 6\text{ К}$

В интервале температур 40–300 К ширина линии ЯМР (на полувысоте) $\Delta F_{1/2} = 16\text{ кГц}$ не зависела от температуры (рис.2). При $T < 40\text{ К}$ наблюдается уширение линии, которая при $T = 4.2\text{ К}$ достигает величины $\Delta F_{1/2} = 50\text{ кГц}$. При этом форма линии (см. вставку на рис.2) почти не изменяется. Как видно из рис.2, уширение (на величину порядка 35 КГц или 10 Э в полевых единицах) происходит вблизи перехода образца в сверхпроводящее состояние. Причиной такого поведения ширины линии может быть тот факт, что при

переходе в сверхпроводящее состояние в образце возникает вихревая решетка, которая создает неоднородное распределение магнитного поля в образце [9].

Измерения скорости спин-решеточной релаксации T_1^{-1} протонов были проведены методом насыщения последовательностью 90° импульсов с последующим (спустя время t) измерением амплитуды эха $A(t)$. На вставке рис.3 приведена характерная для исследованного температурного интервала зависимость величины $\{A_0 - A(t)\}$ от времени t (где A_0 - амплитуда эха в отсутствие насыщения). Как видно, наблюдалась экспоненциальная зависимость вида $\{A_0 - A(t)\} \sim \exp(-t/T_1)$. Лишь в самом начале, на коротких временах ($t < 0.02$ с), наблюдалось отклонение от одноэкспоненциальной зависимости, которое, скорее всего, связано с наличием малого числа парамагнитных центров Cu^{2+} , которые могут образовываться в дефектных местах плоскости CuO_2 . Взаимодействие парамагнитных центров с близкорасположенными протонами приводит к более быстрой и неэкспоненциальной релаксации последних по сравнению с экспоненциальной релаксацией основной массы протонов. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации T_1^{-1} , определенная из экспоненциальной зависимости, показана на рис.3.

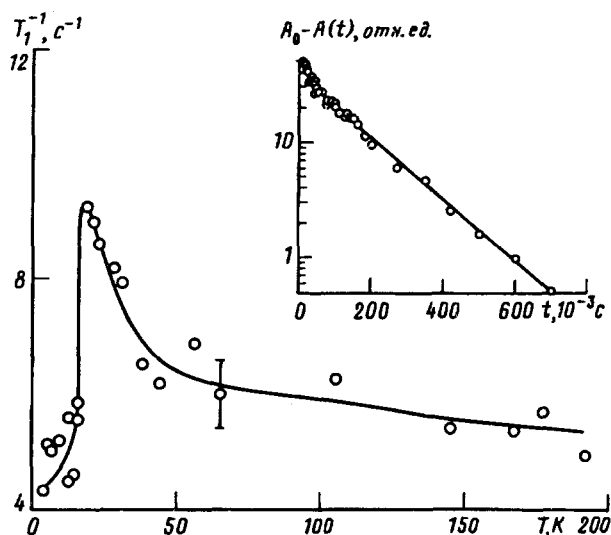


Рис.3. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации T_1^{-1} протонов в сверхпроводящих образцах $\text{Ho}_{0.2}\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$. Линия проведена для удобства восприятия. На вставке приведена зависимость величины $\{A_0 - A(t)\}$ от времени t , где A - амплитуда эха в отсутствие насыщения, $A(t)$ - амплитуда эха спустя время t после насыщающей последовательности. Прямая соответствует экспоненциальной зависимости $\{A_0 - A(t)\} = 36 \exp(-0.0061t)$

При высоких ($T > 40$ К) температурах скорость спин-решеточной релаксации $T_1^{-1} = 6 \pm 0.5 \text{ с}^{-1}$ почти постоянна. Интересной особенностью полученных результатов является наблюдение в области низких температур вблизи температуры сверхпроводящего перехода возрастания скорости продольной релаксации, которая достигала своего максимального значения $T_1^{-1} = 9 \pm 0.5 \text{ с}^{-1}$ при $T = 20$ К, после чего при дальнейшем понижении температуры скорость релаксации резко падала до величины $T_1^{-1} = 4 \pm 0.5 \text{ с}^{-1}$.

Как известно, в проводящих системах сдвиг линии ЯМР и скорость спин-решеточной релаксации определяются плотностью носителей на ядре. Так, ядра кислорода плоскости CuO_2 , которые напрямую контактируют с носителями, показывают большую величину сдвига Найта ($^{17}\text{K} \approx 0.1\%$), уменьшающуюся при сверхпроводящем переходе [10]. В нашем случае наблюдается малая величина сдвига линии ($^{17}\text{K} < 0.003\%$), которая не меняется при сверхпроводящем переходе. Во-вторых, наблюдается весьма малая величина скорости спин-решеточной релаксации T_1^{-1} протонов. Исходя из наблюдаемой в образцах лантан-стронциевой керамики без водорода скорости спин-решеточной релаксации ядер кислорода в плоскости CuO_2 $^{17}T_1^{-1} \approx 10 \text{ c}^{-1}$ ($T = 100 \text{ K}$) [10], мы оценили ожидаемую скорость релаксации протонов в предположении одинаковой связи этих ядер с носителями тока: $^{17}T_1^{-1} \approx (^{17}\gamma/^{17}\gamma)^2 \cdot (^{17}T_1^{-1}) \approx 5 \cdot 10 \text{ c}^{-1}$. Как видно, полученная величина на два порядка больше экспериментально наблюдаемой величины скорости спин-решеточной релаксации протонов.

Таким образом, полученные данные по величинам сдвига Найта и скорости спин-решеточной релаксации протонов указывают на малую плотность носителей в области локализации протонов. Тем более удивителен наблюдаемый при температурах сверхпроводящего перехода рост скорости релаксации T_1^{-1} (см. рис.3), поскольку на ядрах кислорода и меди аналогичный подскок не наблюдается. В этой связи возникает вопрос: какой механизм ответствен за возникновение вблизи протона областей, обедненных носителями, и какова причина подскока T_1^{-1} ? Для ответа на этот вопрос рассмотрим, что происходит при введении водорода в решетку сверхпроводника.

1. Результаты исследований показывают, что при введении водорода в дырочные сверхпроводники электрон водорода переходит в зону проводимости и заполняет свободные состояния в ней [1–5].

2. В результате перехода электрона в зону проводимости в решетке образуется положительно заряженный протон. Кулоновское отталкивание протона и положительно заряженных дырок приведет к уменьшению плотности носителей в окрестности локализации протона. При этом эффекты экранировки в ВТСП системах усилены (по сравнению с нормальными металлами) малой плотностью носителей и двумерным характером проводимости в металлооксидах, что приводит к росту области экранирования зарядового дефекта. Для протонов (заряд $Q = +1$) в $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ и при плотности носителей $x = 0.2$ /на элементарную ячейку можно оценить область экранировки $Q/x \approx 5$ элементарных ячеек.

3. Фактически, в сверхпроводнике вокруг внедренных в решетку протонов возникают обедненные носителями несверхпроводящие области размерами нескольких элементарных ячеек. В данной ситуации можно рассмотреть две возможные причины наблюдаемого при $T \approx 20 \text{ K}$ скачка скорости релаксации.

Во-первых, в обедненной носителями области, которая возникает вокруг иона H^+ , антиферромагнитные корреляции в системе медных электронных моментов могут иметь величины, характерные для исходного соединения La_2CuO_4 . Соответственно пик скорости релаксации при $T \approx 20 \text{ K}$ (рис.3) можно связать с возникновением при данных температурах магнитного порядка в CuO_2 плоскости. В работе [4] показано, что в системе $\text{H}_{0.8}\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ в областях с большой концентрацией протонов возникают антиферромагнитно упорядоченные области, в которых скорость протонной релаксации $T_1^{-1} \sim 10^2 \text{ c}^{-1}$, а ширина линии $\Delta F_{1/2} \sim 10^6 \text{ c}^{-1}$. Как видно, наблюдаемые нами скорости ре-

лаксации и ширины линий (см. рис.2, 3) существенно меньше тех, которые наблюдались в работе [4] в антиферромагнитно упорядоченных областях.

Как было найдено в системе $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ при слабом уровне допирования $x < 0.08$ [11–13], в области низких температур $T \sim 20$ К были обнаружены аномалии в ядерной релаксации, которые были приписаны низкотемпературному спин-стекольному переходу. В наводороженных образцах $\text{H}_{0.2}\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ в результате эффектов экранировки плотность носителей в окрестности локализации протонов уменьшена. Поэтому физические свойства этих областей могут быть подобны свойствам лантан-стронциевых образцов с малым уровнем допирования. В этой связи наблюдаемая аномалия в скорости спин-решеточной релаксации (рис.3) может быть обусловлена образованием состояния типа спинового стекла в окрестности локализации протонов.

Во-вторых, поскольку исследованные нами образцы являются сверхпроводящими с $T_c \approx 32$ К, при переходе в сверхпроводящее состояние может также наблюдаться подскок скорости ядерной релаксации (так называемый хебель-сликтеровский подскок [14]). Если связать наблюдаемый на протонах подскок скорости релаксации (рис.3) с особенностями, возникающими при сверхпроводящем переходе, то при этом возникает вопрос: чем отличается внедренный в структуру протон от ядер матрицы? По нашему мнению, различие может заключаться в перенормировке (в результате эффектов экранировки) энергетического спектра носителей, с которыми контактирует протон. В результате перенормировки изменится относительный вклад в релаксацию протонов носителей с различными энергиями (различными волновыми векторами). Это может привести к уменьшению анизотропии сверхпроводящей щели и сделать наблюдаемым хебель-сликтеровский подскок на протонах.

Кроме того, различие внедренных в решетку протонов от ядер матрицы может быть связано с идеями работы [15], в которой показано, что при сильном кулоновском отталкивании двух квазичастиц с противоположными спинами на одном узле хебель-сликтеровский подскок для ядер матрицы отсутствует. Как было показано выше, благодаря эффектам экранировки контактный механизм взаимодействия протонов с носителями подавлен. При этом оставшиеся дальнедействующие механизмы взаимодействия протона с носителями могут привести к наблюдаемому в эксперименте хебель-сликтеровскому подскоку скорости релаксации T_1^{-1} (рис.3).

Таким образом, в работе исследована спин-решеточная релаксация и сдвиг Найта на протонах в допированной водородом сверхпроводящей системе $\text{H}_{0.2}\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$. Обнаружен подскок скорости спин-решеточной релаксации в области низких температур вблизи температуры сверхпроводящего перехода. На основе качественного рассмотрения полученных результатов построена модель образования водородного центра в исследованной системе, основанная на том, что введение водорода в структуру приводит к образованию зарядового дефекта – протона. Носители тока – дырки экранируют данный дефект, что приводит к образованию в объеме сверхпроводника микроскопических областей, в которых плотность носителей уменьшена. Наблюдаемый подскок скорости спин-решеточной релаксации может быть обусловлен как усилением обменных связей в медь-кислородных плоскостях и образованием состояния типа спинового стекла, так и хебель-сликтеровским подскоком скорости спин-решеточной релаксации при переходе образца в сверхпроводящее состояние. Отметим, что аналогичный подскок наблюдался на системах $\text{H}_n\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [16]

и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}\text{F}_y$ [17], которые также можно рассматривать как системы с зарядовыми дефектами. В связи с полученными результатами в настоящее время проводятся измерения мюонной спиновой релаксации на наводороженных образцах лантан-стронциевой керамики.

-
1. Е.К.Шалкова, Ю.М.Байков, Т.А.Ушакова, СФХТ **5**, 24 (1992).
 2. Ch.Niedermayer, H.Glueler, R.Simon et al., Phys. Rev. **B40**, 11386 (1989).
 3. S.D.Goren, C.Korn, V.Volterra et al., Phys. Rev. **B46**, 14142 (1992).
 4. J.Gross and M.Mehring, Physica C **203**, 1 (1992).
 5. N.M.Suleimanov, H.Drulis, G.Chadzynski et al., JETP Lett. **51**, 422 (1990).
 6. H.Drulis, J.Klamut, A.Zygmunt et al., Solid. State Commun. **84**, 1069 (1992).
 7. A.Shengelaya, H.Drulis, J.Klamut et al., Physica C **226**, 147 (1994).
 8. J.J.Reilly, M.Suenaga, J.R.Johnson et al., Phys. Rev. **B36**, 5694 (1987).
 9. M.Mehring, F.Hentsch, H.J.Mattausch and A.Simon, Solid. State Commun. **75**, 753 (1990).
 10. M.Takigawa, A.P.Reyes, P.C.Hammel et al., Phys. Rev. **43**, 247 (1991).
 11. B.J.Sternlieb, G.M.Luke, Y.J.Uemura et al., Phys. Rev. **B41**, 8866 (1990).
 12. J.H.Cho, F.Borsa, D.C.Johnston, and D.R.Torgeson, Phys. Rev. **B46**, 3176 (1992).
 13. F.C.Chou, F.Borsa, J.H.Cho et al., Phys. Rev. Lett. **71**, 2323 (1993).
 14. L.C.Nebel and C.P.Slichter, Phys. Rev. **125**, 159(1962).
 15. Ю.В.Копцев, Л.Р.Тагиров, Письма в ЖЭТФ **49**, 437 (1989).
 16. H.Niki, H.Nentona, S.Tomiyoshi et al., Solid State Commun. **75**, 657 (1990).
 17. Е.Ф.Куковицкий, Л.И.Медведев, Р.Г.Мустафин, Г.Б.Тейтельбаум, Письма в ЖЭТФ **50**, 424 (1989).