

УМЕНЬШЕНИЕ СКОРОСТИ ПОПЕРЕЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ЯДЕР Cu

В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ПРИ $T < T_c$

О.Н.Бахарев, Р.Ш.Жданов, А.В.Егоров, М.В.Еремин,
В.В.Налетов, М.С.Тагиров, М.А.Теплов

Методом импульсного ЯКР измерена однородная ширина линий ^{63}Cu в керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($y \approx 0,1$) при температурах от 10 до 200 К. Наблюдаемое при $T < T_c$ сужение линий ЯКР атомов меди, расположенных в плоскостях $\text{Cu}-\text{O}$, связывается с образованием дырочных пар $\text{Cu}^{3+}-\text{Cu}^{3+}$ за счет антиферромагнитного суперобменного взаимодействия.

Известно ¹, что в структуре $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ атомы меди занимают кристаллографические позиции Cu1 и Cu2: первые формируют цепи $\text{Cu}-\text{O}$, вытянутые вдоль оси b , а вторые лежат в плоскостях $\text{Cu}-\text{O}$, перпендикулярных оси c . Однако до настоящего времени не было ясно, в какой степени эти два типа атомов причастны к явлению сверхпроводимости. Результаты измерений однородной ширины линий ЯКР ^{63}Cu , выполненных в данной работе, показывают, что в сверхпроводящее состояние переходит только система атомов Cu2.

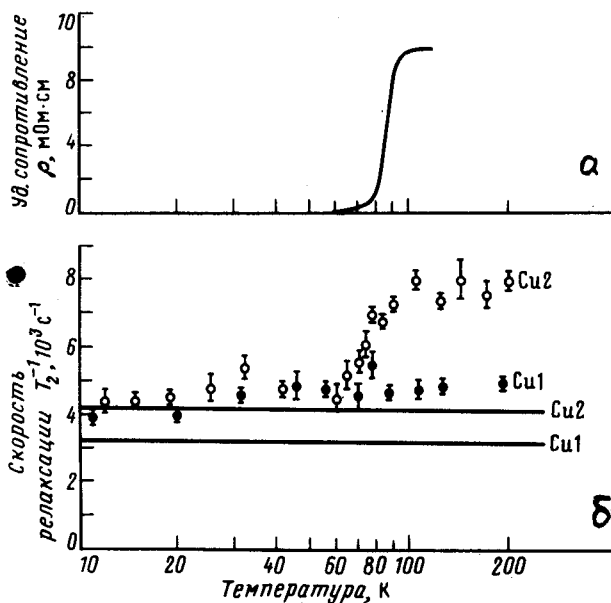


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (а) и однородной ширины линии ЯКР ^{63}Cu в двух кристаллографических позициях (б); прямые линии – вклад в однородную ширину линий ЯКР за счет магнитного диполь-дипольного взаимодействия ядер ^{63}Cu

Синтез керамических образцов производился в течение 60 часов на воздухе при температуре 950°C , в качестве исходных материалов брались окислы CuO , BaO и Y_2O_3 . Эксперименты были выполнены с использованием когерентного импульсного релаксометра ЯКР, сопряженного с цифровым многоканальным накопителем. Контроль температуры осуществлялся по платиновому термометру сопротивления. В интервале температур от 10 до 200 К частоты ЯКР ^{63}Cu в позициях Cu1 и Cu2 изменялись, соответственно, в пределах 22,0 – 22,1 МГц и 31,6 – 31,3 МГц ². Форма неоднородно уширенных линий ЯКР оценивалась по измерениям амплитуды квадрупольного эхо как функции частоты. Эксперименты показали отсутствие какой-либо зависимости неоднородного уширения от температуры. По-видимому, огромная (до 0,8 МГц для Cu2) неоднородная ширина линий обусловлена, в основном, разбросом градиента электрического поля-(ГЭП) на ядрах меди из-за дефектов кристаллической структуры.

Однородная ширина линий ($1/T_2$) оценивалась по спаду сигнала эхо при увеличении интервала τ между зондирующими РЧ импульсами: $A_{2\tau} = A_0 \exp(-2\tau/T_2)^n$. Измерения показали, что для обеих позиций меди величина n лежит в пределах 1,3 – 1,7, т. е. однородно-уширенные линии ЯКР имеют форму промежуточную между гауссовой ($n = 2$) и лоренцевой ($n = 1$). Для удобства сравнения с расчетом результаты измерений были обработаны в предположении $n = 2$. Эти данные приведены на рис. 1; прямые линии на том же рисунке представляют расчетные значения $1/T_2 = (M_2/2)^{1/2}$. При расчете M_2 – второго момента линии ЯКР, уширенной за счет магнитного диполь-дипольного взаимодействия одинаковых спинов ^{63}Cu , было сделано упрощающее допущение³, что ГЭП на ядрах меди имеет осевую симметрию. В действительности это допущение оправдано только в отношении атомов Cu_2 , для которых параметр асимметрии ГЭП достаточно мал ($\eta = 0,14^2$). Как видно из рис. 1б, в сверхпроводящей фазе линии ЯКР Cu_1 и Cu_2 имеют приблизительно одинаковую однородную ширину, которая вполне объясняется диполь-дипольным взаимодействием ядерных магнитных моментов меди. При переходе вещества в нормальное состояние однородная ширина линии ЯКР Cu_1 остается неизменной, тогда как ширина линии ЯКР Cu_2 возрастает почти вдвое. Последнее обстоятельство дает основание утверждать, что сверхпроводимость материала связана с атомами Cu_2 .

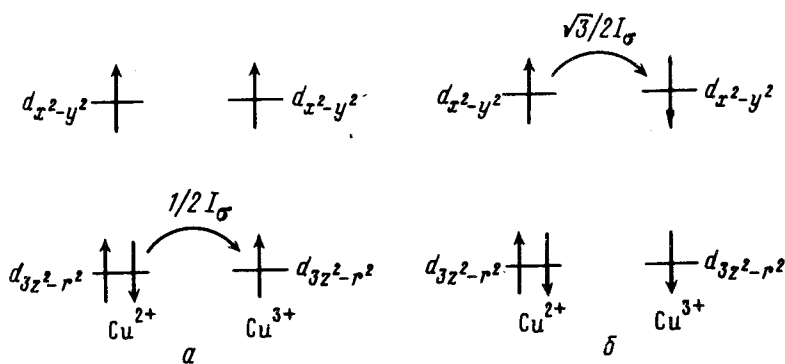


Рис. 2. а – Схема двойного обмена, приводящего к параллельной ориентации спинов Cu^{2+} и Cu^{3+} ; б – схема перескока электрона от иона Cu^{2+} к иону Cu^{3+} , приводящая к антипараллельному упорядочению спинов

Результаты описанного эксперимента можно качественно интерпретировать на основе следующей модели. Дырочная проводимость в нормальной фазе осуществляется из-за миграции дырок, связанных с ионами Cu^{3+} ($S = 1$), по плоскостям суперобменно-связанных ионов Cu^{2+} ($S = 1/2$), которые находятся в состоянии $d_{x^2-y^2}$. Специфическая особенность обменного взаимодействия ионов Cu^{2+} и Cu^{3+} состоит в том, что энергия двойного обмена⁴ по состояниям $d_{3z^2-r^2}$ сравнима по порядку величины со связью антиферромагнитного характера через полузаполненные состояния $d_{x^2-y^2}$ ионов Cu^{2+} и Cu^{3+} (см рис. 2). Расчет обменного взаимодействия в паре $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{3+}$ показывает, что энергия состояния с суммарным спином $S = 3/2$ равна $\pm \frac{1}{2} I_\sigma$, где I_σ – интеграл переноса электрона по σ – связям иона O^{2-} . Энергия же состояний с суммарным спином $S = 1/2$ определяется решением кубического уравнения

$$(\Delta - \epsilon) \left(\epsilon^2 - \frac{1}{16} I_\sigma^2 \right) + \frac{9}{8} I_\sigma^2 \epsilon = 0, \quad (1)$$

где Δ – энергия возбужденной конфигурации пары (рис. 2б) относительно основной (рис. 2а). Легко видеть, что при реальных значениях $\Delta \sim I_\sigma$ основное состояние с $S = 1/2$

также имеет энергию порядка $-1/2 I_{\sigma}$ и, следовательно, динамические антиферромагнитные корреляции в плоскости $\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-}$ не препятствуют миграции иона Cu^{3+} . Эти же корреляции обеспечивают спаривание дырочных носителей тока в сверхпроводящей фазе; возможная конфигурация такой пары изображена на рис. 3. Следует заметить, что предлагаемая модель близка к модели, описанной в работе ⁵.

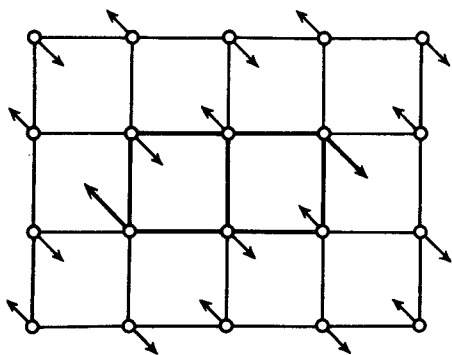


Рис. 3. Возможная конфигурация немагнитной ($S = 0$) дырочной пары $\text{Cu}^{3+} - \text{Cu}^{3+}$ в антиферромагнитной плоскости ионов Cu^{2+} ; длинные стрелки — Cu^{3+} ($S = 1$), короткие — Cu^{2+} ($S = 1/2$). Позиции ионов O^{2-} опущены

Флуктуации сверхтонкого магнитного поля на ядрах меди, обязанные быстрым движением дырок (Cu^{3+}), дают дополнительный вклад в ширину линии ЯКР $\text{Cu}2$. Пользуясь измеренной величиной скачка в скорости поперечной релаксации ядер $\text{Cu}2$ ($3,5 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$), можно с помощью соотношения ⁶

$$1/T_2 = (A/\hbar)^2 \tau_c \quad (2)$$

справедливого в случае быстрых флуктуаций ($\omega^2 \tau_c^2 \ll 1$, ω — частота ЯКР), оценить время корреляции τ_c . Полагая константу сверхтонкой структуры равной $A = -6,43 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ (как для ионов Cu^{3+} в Al_2O_3 ⁷), находим $\tau_c \approx 2 \cdot 10^{-15} \text{ с}$. С другой стороны, на основе соотношения неопределенности $\tau \sim \hbar / \Delta E$ можно произвести грубую оценку времени перескока дырки. Полагая $\Delta E = (\sqrt{3}/2) I_{\sigma} = 3000 \text{ см}^{-1}$ (см. ⁸), опыты имеем $\tau_c \approx 2 \cdot 10^{-15} \text{ с}$. При переходе в сверхпроводящее состояние дополнительный вклад в однородную ширину линии ЯКР $\text{Cu}2$ исчезает вследствие объединения дырок Cu^{3+} в пары с нулевым суммарным спином.

Авторы выражают благодарность А.С.Боровику-Романову за интерес к работе, Н.В.Заварицкому и С.В.Петрову — за помощь в освоении методики приготовления образцов.

Литература

1. Le Page Y. et al. Phys. Rev. B, 1987, 36, 3617.
2. Mali M. et al. Phys. Lett. A, 1987, 124, 112.
3. Abragam A., Kambe K. Phys. Rev., 1953, 91, 894.
4. Anderson P.W., Hasegawa H. Phys. Rev., 1955, 100, 675.
5. Cyrot M. Sol. St. Comm., 1987, 63, 1015.
6. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1963.
7. Альшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972.
8. Еремин М.В. ФТТ, 1983, 25, 1754.