

ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ЯМР МЕДИ В $YBa_2Cu_3O_{6,0+x}$

В.В.Сериков, А.М.Богданович, С.В.Верховский,

*Ю.И.Жданов, Б.А.Алексашин, К.Н.Михалев,
В.Л.Кожевников¹⁾, С.М.Чешицкий¹⁾*

В спектрах ядерного квадрупольного резонанса меди в позиции Cu2 соединений $YBa_2Cu_3O_{6,0+x}$ ($x = 0,0 \div 0,95$) обнаружена тонкая структура, по-видимому, отражающая влияние на резонансную частоту степени заполнения атомами кислорода преимущественно позиций O4. Перераспределение интенсивностей отдельных линий с увеличением x указывает на рост количества кислородных O4 пар атомов при переходе в область сверхпроводящих составов.

По мере увеличения содержания кислорода в соединении $YBa_2Cu_3O_{6,0+x}$ имеет место переход из тетрагональной фазы (пространственная группа D_{4h}^1) в орторомбическую (D_{2h}^1)^{1, 2}. При $x \approx 1$ наблюдается максимальное значение температуры сверхпроводящего перехода T_c . Считается, что этот переход связан с преимущественным заполнением кислородом позиций O4, образующих цепочки атомов Cu1 – O, в то время как позиции O1, O2, O3 (обозначения позиций даны для орторомбической фазы¹) по данным нейтронографического анализа максимально заполнены во всей области x -фазовой диаграммы. Исследование ядерного квадрупольного резонанса, ЯКР, при $x = 0,0$ и $0,95$ ³ показало, что частота сигнала зависит от концентрации кислорода вследствие изменения компонент тензора градиента электрического поля (ГЭП), величина которого определяется распределением зарядовой плотности вблизи атома меди. Целью данной работы явилось исследование спектров ЯКР в ряду соединений $YBa_2Cu_3O_{6,0+x}$ ($x = 0,00 \div 0,95$) для выяснения особенностей заполнения позиций O4.

Образцы с различной кислородной нестехиометрией получены из фазы $YBa_2Cu_3O_{6,95}$ путем восстановительной термообработки в циркуляционной ячейке с контролируемым давлением кислорода p_O . После изотермической выдержки при $T = 800^\circ\text{C}$ и заданном равновесном значении $p_O(x)$ температуру образца понижали со скоростью 1 град/мин, одновременно изменяя в соответствии с p – T – x -диаграммой давление кислорода над образцом, обеспечивая тем самым постоянство состава при охлаждении. Полученные образцы по данным нейтронографического и рентгеноструктурного анализа однофазные. Спектры ЯКР регистрировались методом спиновой эха на спектрометре ИСШ-2-13 при $T = 78$ К в интервале $18 \div 35$ МГц. Длительность 90° -импульса $\tau_{\text{и}} = 3$ мкс, интервал между импульсами, формирующими эхо $40 \div 50$ мкс.

В предыдущей работе³ для состава $x = 0,95$ было показано: сигнал ЯКР ^{63}Cu на частоте $\nu = 22,05$ МГц образуют атомы меди, находящиеся в позициях Cu1, а линия ЯКР $\nu = 31,45$ МГц соответствует позициям Cu2, что согласуется с выводами^{4, 5}. При уменьшении концентрации кислорода в цепочках Cu1 – O4 спектр ЯКР в области частот $28 \div 32$ МГц усложняется (рис. 1). Он состоит из трех эквидистантных линий примерно равной ширины $\delta\nu = 200 \div 300$ КГц. Резонансные частоты линий в пределах погрешности определения не изменяются. Наблюдается перераспределение интенсивностей линий – с уменьшением x происходит рост интенсивности низкочастотной линии ($\nu = 30,35$ МГц), интенсивность средней линии максимальна для $x = 0,36$. Наблюдаемый сдвиг линий ЯКР $\Delta\nu_O / \nu_O \approx 0,02$ отражает изменение величины ГЭП на исследуемом ядре атома меди. Поскольку образцы однофазны, а позиции O1, O2, O3 заполнены можно полагать, что эквидистантная структура спектров связана с зарядовым возмущением величины ГЭП позиций Cu2 атомами кислорода, которые заполняют позиции O4, ближайšie к резонансному атому меди Cu2 (рис. 2). В

¹⁾ Институт химии, Уральское отделение Академии наук СССР.

этом случае интенсивность отдельных линий спектра определяется вероятностью заполнения позиций O4 атомами кислорода и каждой линии можно приписать конкретные конфигурации O4 – Cu1 – O4: I – частота 30,35 МГц соответствует отсутствию атомов кислорода в позициях O4; II – 30,9 МГц – один атом кислорода и III – 31,45 МГц – атомами кислорода заполнены обе позиции O4 ближнего окружения атома меди Cu2. На рис. 3 приведена концентрационная зависимость относительной интенсивности I линии III, пропорциональной вероятности образования кислородных O4-пар в ближайшем окружении атомов Cu2. Ее значение при $x = 6,2 \div 6,7$ существенно больше рассчитанного в предположении статистического распределения атомов кислорода по узлам O4. Для биномиального распределения $I \sim x^2$. По-видимому, это связано с меньшей устойчивостью конфигурации II, с одним атомом кислорода в линейной цепочке Cu1 – O4. На этом же рисунке приведена концентрационная зависимость T_c , полученная для данных образцов, поведение которой близко к опубликованной в ². Сравнение зависимостей $I(x)$ и $T_c(x)$ позволяет сделать вывод, что сверхпроводящее состояние в ряду $YBa_2Cu_3O_{6,0+x}$ возникает в области резкого роста количества кислородных пар в ближайшем окружении атомов меди Cu1.

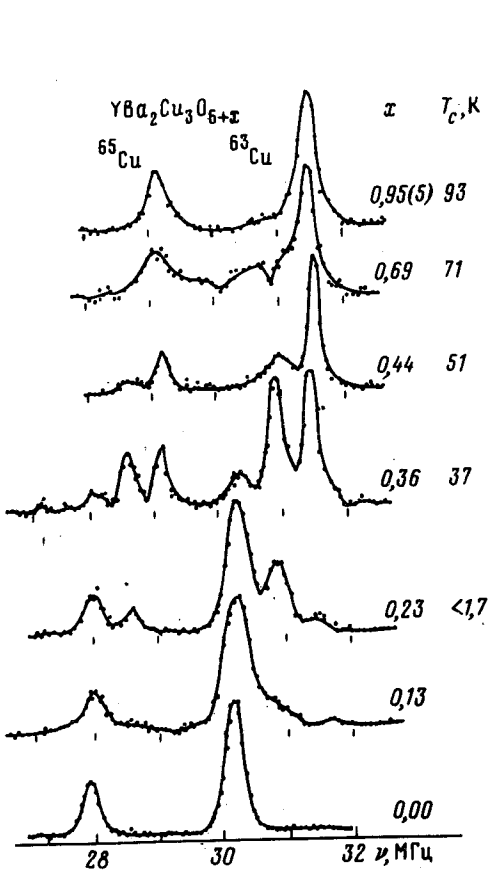


Рис. 1

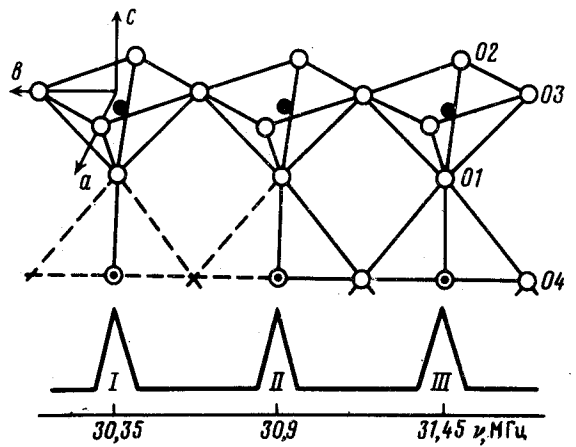


Рис. 2

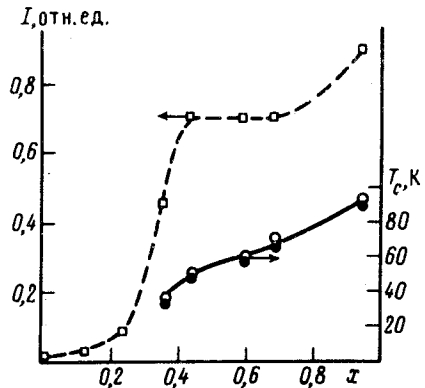


Рис. 3

Рис. 1. Спектры ядерного квадрупольного резонанса меди позиций Cu2 при $T = 78$ К в образцах $YBa_2Cu_3O_{6,0+x}$

Рис. 2. Различные конфигурации кислородного окружения атомов меди Cu1 и их соотношение с наблюдаемыми линиями спектра ЯКР меди в $YBa_2Cu_3O_{6,0+x}$: ● – Cu2, ⊙ – Cu1, ○ – O-позиции

Рис. 3. Концентрационные зависимости относительной интенсивности I линии ЯКР ($\nu_Q = 31,45$ МГц) (□) и температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c (○ – по измерениям удельного сопротивления, ● – по измерениям индуктивным методом) в соединении $YBa_2Cu_3O_{6,0+x}$

При подготовке работы к печати нам стало известно о работе ⁶, где сообщается о наличии для $x = 0,15$ зеемановского расщепления линии ЯКР на частоте 30,2 МГц, имеющей существенно большую чем в наших образцах ширину $\delta\nu \approx 1$ МГц. Это расщепление связывается автором с наведенными дипольными полями от антиферромагнитно упорядоченных магнитных моментов на позициях Cu2. Линия $\delta\nu = 30,2$ МГц была приписана позициям (1, рис. 2) с приблизительно аксиальным тензором ГЭП. Мы не наблюдали подобного расщепления ни на одном из несверхпроводящих составов, что согласуется с данными нейтронографических исследований, в которых попытки обнаружить магнитные пики рассеяния на образце $x = 0,0$ не привели к положительному результату. Авторы признательны В.И.Воронину за сообщение результатов нейтронографического анализа до их публикации.

Литература

1. Beno M.A. et al. Appl. Phys. Lett., 1987, 51, 367.
2. Cava R.J. et al. Phys. Rev. B, 1987, 36, 5719.
3. Верховский С.В., Жданов Ю.И., Алексакин Б.А. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 375.
4. Mali M., Brinkmann D. et al. Phys. Lett., 1987, A124, 112.
5. Kitaoka Y., Hiramatsu S., Ishida K. et al. Preprint, 1987.
6. Lütgemeier H., Proc. Int. Conf. HTS and M²S, Interlaken, Switzerland 1988, A35.

Поступила в редакцию

25 апреля 1988 г.

После переработки

23 марта 1988 г.

Институт физики металлов

Уральское отделение Академии наук СССР