

СПИН-СПИНОВАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ЯДЕР $^{63}\text{Cu}(2)$ И ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ ЦЕНТРЫ $\text{Cu}^{2+}(2)$ В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$

О.А.Аникеенко, М.В.Еремин, Р.Ш.Жданов, В.В.Налетов,
М.П.Родионова, М.А.Теплов

Казанский государственный университет,
420008, Казань

Поступила в редакцию 9 июля 1991 г.

Экспериментально изучена на частотах ЯКР при температуре 4,2 К спин-спиновая релаксация ядер меди в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ и $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ в слабых магнитных полях. Обнаруженные особенности релаксации ядер $^{63}\text{Cu}(2)$ в обоих соединениях объясняются как результат спин-спинового взаимодействия резонирующих ядер $\text{Cu}(2)$ с близкорасположенными локализованными центрами $\text{Cu}^{2+}(2)$. Высказано предположение, что ЯКР меди наблюдается на синглетных состояниях типа Жанга - Райса.

Одной из интересных загадок в ядерном квадрупольном резонансе (ЯКР) меди в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($y = 0 \div 0,1$) остается до настоящего времени ускорение спин-спиновой релаксации ядер $\text{Cu}(2)$ при температуре 35 К, обнаруженное в ряде работ ¹⁻⁶. Наиболее детально температурная зависимость скорости релаксации $T_2^{-1}(T)$, ширины и формы линии ЯКР $\text{Cu}(2)$ была изучена в работе ⁶, где было показано, в частности, что при $T > T_c$ отношение четвертого момента линии ЯКР к квадрату второго момента (M_4/M_2^2) близко к трем (линия имеет гауссову форму), а при $T < T_c$ это отношение оказывается в пределах $6 \div 10$ (линия имеет лоренцеву форму) и достигает значения ~ 10 не только при $T = 35$ К, но и при температурах жидкого гелия. Необычный характер спин-спиновой релаксации ядер $\text{Cu}(2)$ при $T = 4,2$ К, был отмечен также в работе ³, где высказывалось предположение о существовании дополнительного спин-спинового взаимодействия (кроме ядерного диполь-дипольного), заметно усиливающегося при наложении постоянного поля ~ 50 Э и ослабевающего при дальнейшем увеличении поля. В данной статье приводятся результаты экспериментальных исследований на частотах ЯКР полевой зависимости скоростей релаксации T_2^{-1} ядер $^{63}\text{Cu}(1)$ и $^{63}\text{Cu}(2)$ в образцах керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ ($T_c = 93$ К, $\nu_{\text{Cu}1} = 22,0$ МГц, $\nu_{\text{Cu}2} = 31,5$ МГц) и $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ ($T_c = 83$ К, $\nu_{\text{Cu}1} = 22,05$ МГц, $\nu_{\text{Cu}2} = 30,9$ МГц) при температуре 4,2 К и делается вывод о существовании сильного взаимодействия резонирующих ядер $\text{Cu}(2)$ с локализованными в плоскостях CuO_2 центрами Cu^{2+} .

Образцы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}(\text{Y})$ и $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}(\text{Yb})$ были приготовлены по известной методике ⁷, однофазность состава контролировалась методами рентгенофазового анализа, величины T_c определялись по температурной зависимости магнитной восприимчивости. Полная ширина линий ЯКР ^{63}Cu на половине высоты составляла $\Delta\nu_{\text{Cu}1} = 400$ кГц, $\Delta\nu_{\text{Cu}2} = 600$ кГц в образце Y и $\Delta\nu_{\text{Cu}1} = 1,3$ МГц, $\Delta\nu_{\text{Cu}2} = 1,6$ МГц в образце Yb. Измерения времен релаксации T_2 проводились с использованием когерентного импульсного спектрометра лабораторного изготовления, сопряженного с компьютером ДВК-3М. Типичная амплитуда поля H_1 в радиочастотной катушке составляла 150 Э (объем образца $0,2$ см³). Обработка экспериментальных данных проводилась в предположении лоренцевой формы линии. Результаты измерений скоростей T_2^{-1} в полях от 0 до 200 Э приведены на рис. 1а. Отметим наиболее важные особенности релаксации.

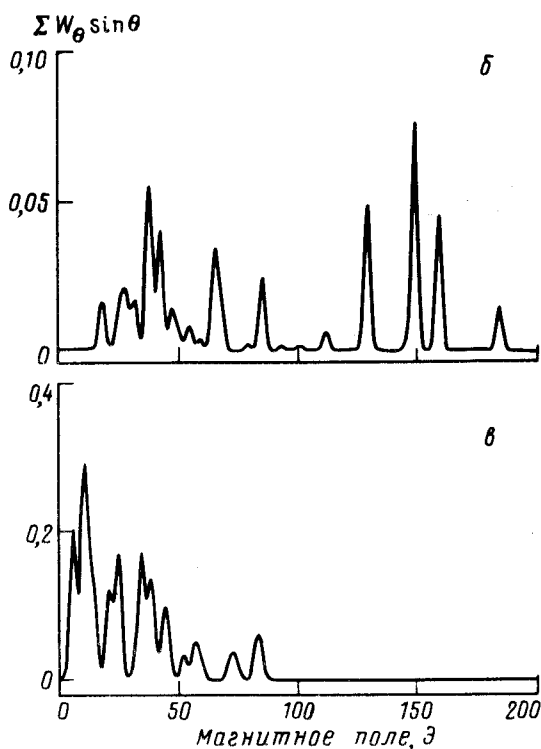
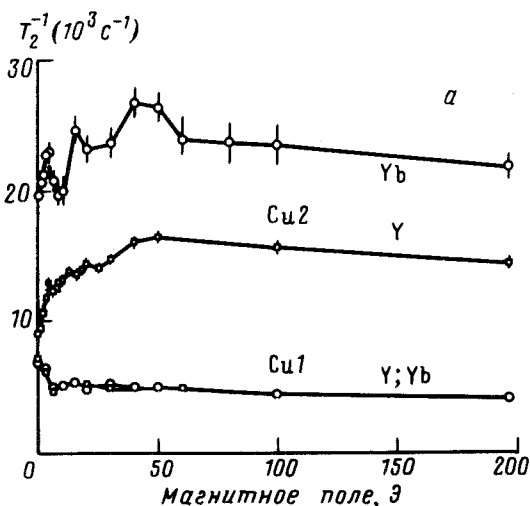


Рис. 1. *a* - Скорости спин-спиновой релаксации ядер меди в $YBaCuO$ и $YbBaCuO$ в слабом магнитном поле при температуре $4,2K$, измеренные на частотах ЯКР; *б, в* - результаты численного моделирования с параметрами (2), (4) суммарной вероятности электронных переходов на частоте $\nu_{Cu2} = 31,2$ МГц в системе электронно-ядерных уровней энергии локализованных центров $^{63}Cu^{2+}$ в порошке $YBaCuO$ (см. текст)

Cu(1). Скорость релаксации в образцах Y и Yb уменьшается при включении поля. Это согласуется с представлением о том, что при расщеплении ядерных дублетов $|\pm 1/2\rangle$, $|\pm 3/2\rangle$ магнитным полем диполь-дипольное взаимодействие ядер меди ослабевает. Замещение диамагнитных ионов Y^{3+} на парамагнитные ионы Yb^{3+} не приводит к заметному возрастанию T_2^{-1} . Это представляется понятным, поскольку межатомные расстояния $R(Yb - Cu1)$ - велики.

Cu(2). Скорость релаксации в образце Y возрастает при включении поля, достигает максимума при $H = 40 - 50$ Э и лишь затем падает. В областях $H \sim 5$ и 15 Э имеются небольшие, но ясно различимые пики. В образце Yb скорость T_2^{-1} в поле $H = 0$ значительно выше, чем в образце Y , что

естественно объясняется сильным спин-спиновым взаимодействием ядер $\text{Cu}(2)$ с близкорасположенными магнитными ионами Yb^{3+} ($g_a = 3,5$; $g_b = 3,7$; $g_c = 3,1$ ⁸). Общий характер зависимости $T_2^{-1}(H)$ в образце Yb сохраняется таким же, как в образце Y (вплоть до того, что остается таким же прирост скорости ($\approx 7 \cdot 10^3 \text{с}^{-1}$) при изменении поля от 0 до 40 Э), пик при $H \sim 5$ Э усиливается.

Совокупность этих данных позволяет нам утверждать, что ядра $\text{Cu}(2)$ связаны сильным спин-спиновым взаимодействием с какими-то парамагнитными центрами. Отсутствие влияния этих центров на релаксацию ядер $\text{Cu}(1)$ и очень сильное (такое же, как у ионов Yb^{3+}) воздействие на ре-

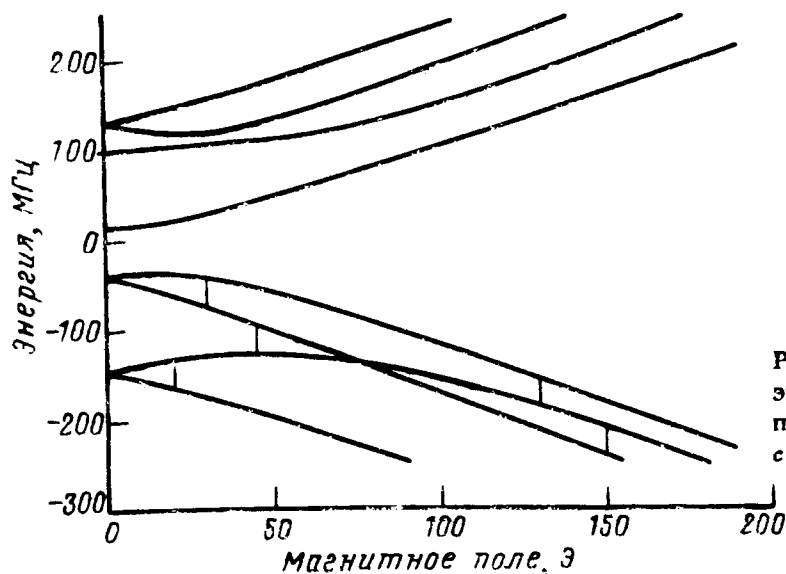


Рис. 2. Электронно-ядерные уровни энергии $^{63}\text{Cu}^{2+}$ при ориентации поля \vec{H} под углом $\theta = 60^\circ$ к оси c кристалла

лаксацию $\text{Cu}(2)$, как нам кажется, однозначно указывают на локализацию этих центров в плоскостях CuO_2 . Мы предполагаем, что такими центрами являются ионы Cu^{2+} , которые расположены в непосредственном соседстве с резонирующими ядрами $\text{Cu}(2)$, принадлежащими сверхпроводящей фазе вещества. Заметим, что аргументы в пользу существования локализованных центров Cu^{2+} в плоскостях CuO_2 высказывались и раньше (см., например, 9,10). Рассмотрим уровни энергии иона Cu^{2+} в слабых полях. Гамильтониан иона $^{63}\text{Cu}^{2+}$ ($S = 1/2$, $I = 3/2$) в поле \vec{H} , составляющем угол θ с осью c кристалла, запишем в виде:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g_{\parallel} \mu_B H \cos \theta S_z + g_{\perp} \mu_B H \sin \theta S_x + A_{\parallel} S_x I_x + \\ & + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) + (h\nu_Q/2)[I_x^2 - I(I+1)/3]. \end{aligned} \quad (1)$$

Выберем типичные для иона Cu^{2+} значения $g_{\parallel} = 2,2$; $g_{\perp} = 2,05$; параметры сверхтонкого взаимодействия заимствуем из работы ¹¹

$$A_{\parallel} = -59,4 \cdot 10^{-4} \text{см}^{-1}, \quad A_{\perp} = 13,9 \cdot 10^{-4} \text{см}^{-1}, \quad (2)$$

а квадрупольную частоту $\nu_Q = -22,87$ МГц - из работы ¹² (знак ν_Q определен расчетным путем ³). На рис. 2 показаны электронно-ядерные уровни энергии для угла $\theta = 60^\circ$, а вертикальными линиями отмечены переходы на частоте $\nu_{\text{Cu}2} = 31,5$ МГц для тех пар состояний ψ_k , ψ_l между которыми имеется большой матричный элемент оператора электронного спина $|\langle \psi_k | S_y | \psi_l \rangle|^2$.

Как видно, электронные переходы, способные обеспечить флип-флоп процесс $S_{\pm}I_{\mp}$ и обмен энергией между ионами $^{63}\text{Cu}^{2+}$ и резонирующими ядрами $^{63}\text{Cu}(2)$, попадают в интересующую нас область магнитных полей. Для того, чтобы промоделировать ситуацию, имеющую место в порошке из случайно ориентированных частиц, выберем девять фиксированных значений θ ($10^\circ, 20^\circ, \dots, 90^\circ$), для каждого из них построим функцию (см. рис. 3а)

$$W_{\theta} \sin \theta = \sum_i | \langle \psi_k(\theta, H_i) | S_y | \psi_l(\theta, H_i) \rangle |^2 g(H - H_i) \sin \theta \quad (3)$$

($g(H - H_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} \exp[-\frac{(H-H_i)^2}{2\Delta^2}]$ - гауссов форм-фактор), а затем суммируем все вероятности, аппроксимируя таким образом интеграл $\int W(\theta) \sin \theta d\theta$ по распределению углов с плотностью вероятности $\sin \theta$. Расчет (рис. 1б и 3а) показывает, что области H , в которых наиболее вероятны электронно-

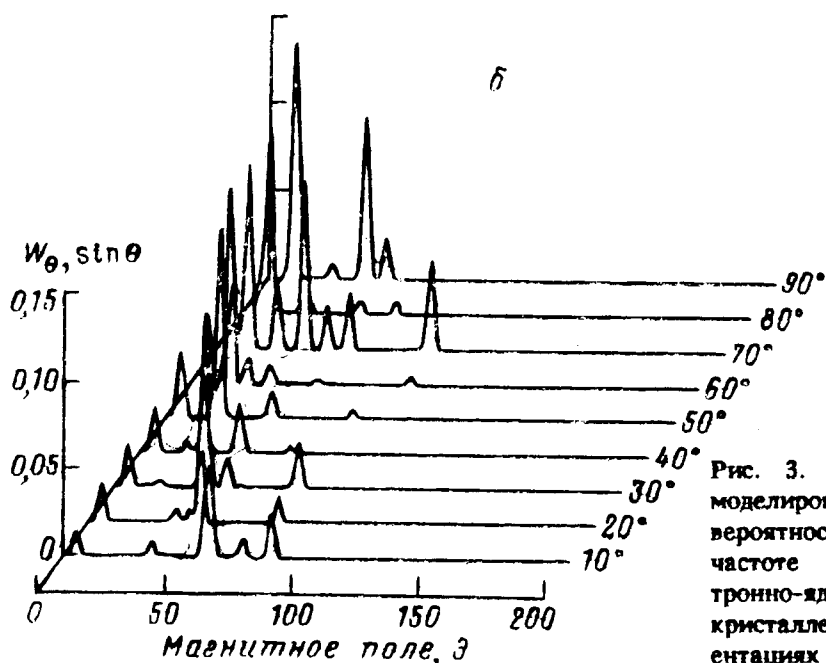
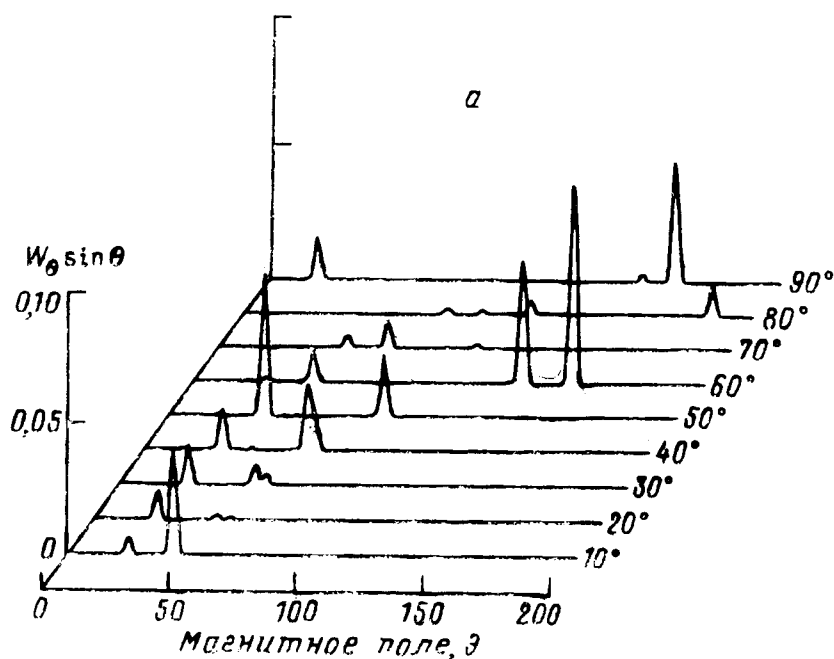


Рис. 3. а, б - результаты численного моделирования с параметрами (2), (4) вероятности электронных переходов на частоте 31,5 МГц в системе электронно-ядерных уровней энергии $^{63}\text{Cu}^{2+}$ в кристалле YBaCuO при различных ориентациях магнитного поля ($\Delta = 1,3 \text{ Э}$)

если τ_1^{-1} превосходит скорость спин-спиновой релаксации τ_2^{-1} локализованных центров Cu^{2+} .

Авторы благодарны Андрееву А.Ф. за обсуждение статьи. Работа поддерживается Научным Советом по проблемам ВТСП и выполняется в рамках проекта N333 Государственной программы "Высокотемпературная сверхпроводимость".

-
1. Бондарь А.В., Рябченко М., Федотов Ю.В., Мотуз А.А. Письма в ЖЭТФ, 1989, 50, 133.
 2. Бахарев О.Н., Жданов Р.Ш., Егоров А.В. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 383.
 3. Завидонов А.Ю. и др. СФХТ, 1990, 3 1561.
 4. Tei M. et al. Z.Naturforsch., 1990, a45, 429.
 5. Kumagai K. et al. J. Phys. Soc. Jpn., 1990, 59, 2336.
 6. Yutaka I. et al. J. Phys. Soc. Jpn., 1990, 59, 3463.
 7. Wada T. et al. J. Ceram. Soc., 1989, 72, 2000.
 8. Еремин М.В. и др. СФХТ, 1991, 4, 629.
 9. Hayashi Y. et al. Physica B, 1990, 165, 1317.
 10. Phillips N.E., Fisher R.A. J. Mag. Mag. Materials (to be published).
 11. Imai T. J. Phys. Soc. Jpn., 1990, 59, 2508.
 12. Yasuoka H. et al. J. Phys. Soc., Jpn., 1988, 57, 2659.
 13. Mehran F. et al. Solid State Comm., 1988, 66, 299.
 14. Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, 1973, М.: Мир.
 15. Aramburu J.A., Moreno M. J. Chem. Phys., 1985, 83, 6071.
 16. Eskes H. et al. Phys. Rev. B, 1990, 41, 288.
 17. Zhang F.C., Rice T.M. Phys. Rev. B, 1988, 37, 3759.
 18. Staudley K.J., Vaughan R.A. Electron spin relaxation phenomena in solids, 1969, London NWI.