

## ОСОБЕННОСТИ СПИНОВЫХ ФЛУКТУАЦИЙ И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8-\delta}$ ПО ДАННЫМ ЯМР $^{63}Cu$ , $^{17}O$

А. П. Геращенко\*, К. Н. Михалев, С. В. Верховский,  
 Ю. В. Пискунов, А. В. Ананьев, К. А. Окулова

Институт физики металлов  
 Уральского отделения Российской академии наук  
 620219, Екатеринбург, Россия

А. Ю. Якубовский, Л. Д. Шустов  
 Российский научный центр «Курчатовский институт»  
 123182, Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 ноября 1998 г.

Для соединения  $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8-\delta}$  ( $T_c = 112$  К) получены данные о сдвигах линий ЯМР, скорости спин-решеточной релаксации ядер  $^{63}Cu$ ,  $^{17}O$  и скорости спин-спиновой релаксации  $^{63}Cu$  в нормальном и сверхпроводящем состояниях. Из анализа температурных зависимостей сдвига Найта оценены значения сверхтонких констант на атомах меди и кислорода в плоскости  $CuO_2$ . В рамках модели антиферромагнитной ферми-жидкости обсуждается температурное поведение длинноволновой и коротковолновой частей динамической спиновой восприимчивости. Анализируется возможная связь характеристик спектра спиновых флуктуаций с температурой сверхпроводящего перехода для исследуемого оксида.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования высокотемпературной сверхпроводимости, выполненные за прошедшее десятилетие, выявили ряд особенностей электронных свойств ВТСП-купратов, отсутствующих в низкотемпературных сверхпроводниках. Установлено, что температура сверхпроводящего перехода достигается при некоторой оптимальной концентрации дырок  $n_h^{opt}$  в слое  $CuO_2$  [1]. Анализ градиента электрического поля на атомах  $Cu$  и  $O$  в медных слоях, выполненный для металлооксидов [2–5], выявил тесную связь  $T_c$  как с общей концентрацией дырок в медных плоскостях, так и с относительной заселенностью валентных орбиталей атомов  $Cu(3d_{x^2-y^2})$  и  $O(2p_\sigma)$ . Уменьшение заселенности  $n_{3d_{x^2-y^2}}$  орбитали  $3d_{x^2-y^2}$  при одновременном росте  $n_{2p_\sigma}$  сопровождается увеличением критической температуры для слабодопированных купратов с концентрацией носителей меньшей  $n_h^{opt}$ . Оценки одночастичной плотности состояний, полученные из данных сдвигов линий ЯМР  $^{89}Y$  [6], не позволяют получить разумного объяснения высоких значений  $T_c$  с привлечением фононного механизма куперовского спаривания.

В экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов и ядерной спин-решеточной релаксации  $^{63}Cu$ ,  $^{17}O$  в металлической фазе ВТСП-оксидов обнаружено наличие силь-

\*E-mail: Gerashenko@ifm.ural.ru

ных антиферромагнитных ( $q = Q_{AF} = \{\pi/a, \pi/a\}$ ) спиновых корреляций почти локализованных электронов орбиталей  $3d_{x^2-y^2}$  соседних атомов меди. Учет особенностей спектра спиновых флуктуаций в слое представляется важным при описании основного состояния зоны проводимости и при анализе возможных нефононных каналов сверхпроводящего спаривания. В работах [7–9] обсуждалась возможность спаривания носителей в слое  $\text{CuO}_2$  за счет виртуального обмена антиферромагнитными парамагнонами в предположении, что носители тока вблизи поверхности Ферми испытывают притяжение, которое эффективно в слое толщиной, пропорциональной характерной энергии спиновых флуктуаций  $\Gamma_{Q_{AF}}$ . В этом случае предэкспоненциальный множитель в формуле БКШ для  $T_c$  может быть представлен в виде произведения  $\Gamma_{Q_{AF}} \xi^2 (1 - n_h)$ , где  $\xi$  — корреляционная длина спиновых флуктуаций,  $n_h$  — концентрация дырок в слое  $\text{CuO}_2$ .

Оценки спин-флуктуационных параметров по данным экспериментов ЯМР в настоящее время ведутся в основном с использованием модели почти антиферромагнитной ферми-жидкости. Измерения скорости спин-решеточной релаксации ( $T_1^{-1}$ ) на ядрах  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{17}\text{O}$  и вклада косвенного спин-спинового взаимодействия в затухание поперечной ядерной намагниченности  $^{63}\text{Cu}$  ( $^{63}T_{2g}$ ) дают возможность изучать поведение динамической спиновой восприимчивости в области малых частот. В работах [3, 4] из анализа данных для  $T_1^{-1}$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$  ( $T_c = 94$  К),  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  ( $T_c = 115$  К) было установлено, что рост температуры сверхпроводящего перехода сопровождается смещением спектра спиновых флуктуаций в область больших энергий, что свидетельствует в пользу спин-флуктуационной природы сверхпроводимости в этих металлооксидах.

Настоящая работа посвящена анализу данных ЯМР  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{17}\text{O}$  в ориентированном магнитном поле образце  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  ( $T_c = 112$  К) с целью получения сведений об изменениях с температурой характерной энергии, корреляционной длины и других параметров спектра спиновых флуктуаций в этом соединении.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.

Измерения ЯМР были выполнены на однофазном керамическом образце  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  с  $T_c = 112$  К, в дальнейшем Т12212. Подробное описание процедуры синтеза и изотопного замещения  $^{17}\text{O}$ - $^{16}\text{O}$  приведено в [10].

Температура перехода в сверхпроводящее состояние определялась по появлению диамагнитного отклика при измерении магнитной восприимчивости на переменном токе. Для Т12212 значение  $T_c = 112$  К соответствует максимуму на фазовой диаграмме  $T_c(n_h)$  с оптимальной концентрацией носителей  $n_h^{opt}$  в слое  $\text{CuO}_2$ . Поликристаллический образец был перемешан с эпоксидной смолой и ориентирован в магнитном поле 9 Тл.

Исследования ЯМР проводились на импульсном спектрометре ЯМР в диапазоне температур 10–300 К. Измерения для ядер  $^{63}\text{Cu}$  выполнены в магнитном поле  $B_0 = 9$  Тл, для ядер  $^{17}\text{O}$  в поле  $B_0 = 8$  Тл. Метод записи спектров ЯМР состоял в возбуждении сигнала солид-эхо с последующим комплексным фурье-преобразованием второй половины эха. Для устранения искажений спектров за счет переходного процесса в резонансном контуре применялась последовательность с циклическим (0–180°) альтернированием фазы первого РЧ импульса. При записи спектров с шириной, превышающей полосу частот, возбуждаемую РЧ импульсом, использовалось суммирование массива фурье-сигналов, накопленных на различных равноотстоящих частотах спектрометра.

Подобным образом были получены спектры ЯКР  $^{63}\text{Cu}$ . Значение квадрупольной частоты  $\nu_Q$  определялось по максимуму линии ЯКР.

Компоненты  $K_{\alpha\alpha}$  тензора магнитных сдвигов линий ЯМР  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{17}\text{O}$  определяли по положению пиков линий ЯМР перехода  $m = 1/2 \rightarrow -1/2$  с учетом квадрупольных поправок  $\nu_{ab,c}$  к сдвигу резонансной частоты до второго порядка теории возмущений.

Сдвиги линий определялись относительно положения  $\nu_0$  линий ЯМР  $^{63}\text{Cu}$  в металлической меди ( $^{63}K(\text{Cu}_{мет}) = 0.23\%$ ) и  $^{17}\text{O}$  в  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Сдвиги линий ЯМР, сверхтонкие поля на ядрах $^{63}\text{Cu}$ , $^{17}\text{O}$ и однородный вклад в спиновую восприимчивость $\chi_s$ ( $q = 0$ )

##### 3.1.1 Сдвиг линии ЯМР $^{63}\text{Cu}$

Температурная зависимость магнитного сдвига  $^{63}\text{K}$  (рис. 1), включающего орбитальный сдвиг  $^{63}K_{orb}$  и спиновый вклад  $^{63}K_s(T)$ , получена из общего сдвига линии ЯМР  $^{63}\text{Cu}$  ( $I = 3/2$ ) после вычитания квадрупольных поправок, вычисленных для случая аксиальной симметрии тензора градиента электрического поля [11]:

$$\nu_{ab} = \frac{1}{16} \left[ I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \frac{\nu_Q^2}{\nu_0}, \quad \nu_c = 0. \quad (1)$$

В пределах погрешности измерения значение квадрупольной частоты  $\nu_Q = 17.35(20)$  МГц не зависело от температуры во всей области температур 10–300 К.

В области нормального состояния компоненты ЯМР-сдвигов монотонно уменьшаются при понижении температуры. Для  $^{63}K_{ab}$  имеет место более сильная температурная зависимость, чем для  $^{63}K_c$ . При переходе в сверхпроводящее состояние величина сдвига резко уменьшается. Подобное поведение сдвига на ядрах Cu является типичным для всех изученных сверхпроводящих оксидов и обусловлено вымораживанием спинового вклада (сдвига Найта), пропорционального однородной спиновой восприимчивости.

При температуре ниже  $T_c$  появляется дополнительный диамагнитный вклад  $K_{dia}$  в сдвиг ЯМР, обусловленный распределением магнитных полей внутри образца за счет

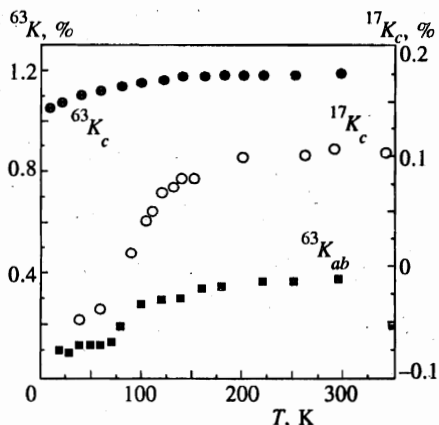


Рис. 1. Температурные зависимости магнитных сдвигов ( $a, b, c$  — главные оси кристалла)

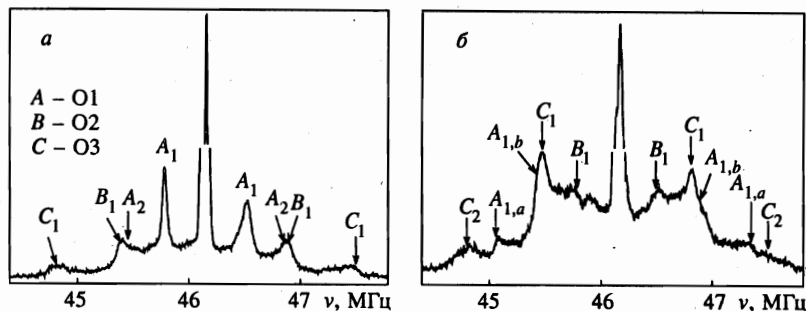


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^{17}\text{O}$  при температуре  $T = 120$  К для ориентаций  $\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{c}$  (а) и  $\mathbf{B}_0 \perp \mathbf{c}$  (б)

вихревой структуры магнитного поля. По нашим оценкам для магнитного поля 9 Тл и при температуре 10 К значение  $K_{ab, dia} < 0.005\%$ , что меньше погрешности определения величины сдвига. При определении спинового вклада  $K_{ab, s}$  в сдвиг линий ЯМР мы положили, что  $K_{ab, s} = 0$  при  $T = 10$  К. Из этого предположения в соответствии с рис. 1 следует, что орбитальный вклад  $K_{ab, orb} = 0.1\%$ . Его значение принято неизменным во всей области температур нормального и сверхпроводящего состояний. В этом случае разность  $K_{ab}(T = T_c) - K_{ab}(T = 10 \text{ К})$  определяет значение спинового вклада  $K_{ab, s}$ .

### 3.1.2. Сдвиг линии ЯМР $^{17}\text{O}$

На рис. 2 представлены спектры ЯМР  $^{17}\text{O}$  ( $I = 5/2$ ) ориентированного образца Tl2212, записанные в широком диапазоне частот, включающем линии ЯМР всех переходов. Спектры получены при температуре 120 К для случая, когда ось  $\mathbf{c}$  кристаллитов ориентирована параллельно (а) и перпендикулярно (б) направлению  $\mathbf{B}_0$ . Их вид подобен спектрам, приводимым для магнитно-ориентированных порошков таллиевых керамик (Tl2201) [12] с одной плоскостью  $\text{CuO}_2$ . Мы сохранили те же самые обозначения спутных линий кислорода, соответствующих различным позициям, что и в предыдущей работе по Tl2212 [10]. Дальнейшее обсуждение спектров ЯМР  $^{17}\text{O}$  будет касаться линий, обнаруживающих сильно зависящий от температуры положительный сдвиг и относящихся к атомам кислорода в слоях  $\text{CuO}_2$  (позиция O1).

Для определения значений квадрупольных частот  $\nu_Q$  и параметра асимметрии  $\eta$  тензора градиента электрического поля мы использовали положение особенностей спутных линий переходов  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$  при различных ориентациях внешнего магнитного поля  $\mathbf{B}_0$  относительно оси  $\mathbf{c}$  кристаллитов. Так, например, пик  $A_1$  позиции, для которой главная ось тензора градиента электрического поля лежит в плоскости  $ab$ , в поле  $\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{c}$  должен соответствовать частоте  $\nu_1$ , определяемой выражением [11]

$$\nu_1 = \nu_0(1 + K_y) - \frac{\nu_Q}{2}(1 + \eta) + \frac{5\nu_Q^2}{16\nu_0} \left[ 1 + \frac{2}{3}\eta + \frac{1}{9}\eta^2 \right]. \quad (2)$$

В случае  $\mathbf{B}_0 \perp \mathbf{c}$  возникают пик  $A_{1b}$  для кристаллитов с главной осью тензора градиента электрического поля, перпендикулярной  $\mathbf{B}_0$ :

$$\nu_2 = \nu_0(1 + K_x) + \frac{\nu_Q}{2}(1 - \eta) + \frac{5\nu_Q^2}{16\nu_0} \left[ 1 - \frac{2}{3}\eta + \frac{1}{9}\eta^2 \right], \quad (3)$$

и пик  $A_{1a}$  для кристаллитов с главной осью тензора градиента электрического поля, параллельной  $\mathbf{V}_0$ :

$$\nu_3 = \nu_0(1 + K_z) - \nu_Q + \frac{5\nu_Q^2}{36\nu_0} \eta^2. \quad (4)$$

При анализе сдвигов линий ЯМР  $^{17}\text{K}$  предполагалось, что симметрия тензора близка к аксиальной:  $^{17}K_x = ^{17}K_y$ . Для исследуемого соединения мы получили значения  $^{17}\nu_Q = 1.09$  МГц,  $\eta = 0.33$ , не зависящие от температуры. Параметры тензора градиента электрического поля близки к приводимым для позиций атомов О в Y123, Tl2201, Tl2212. Компоненты тензора магнитных сдвигов линий  $^{17}\text{K}$  определяли по положению пика линии ЯМР перехода  $1/2 \leftrightarrow -1/2$ , принимая во внимание квадрупольную поправку  $\nu_c$  к сдвигу резонансной частоты  $\nu_0$  [11] атомов кислорода в цепочках Cu–O–Cu вдоль оси с кристалла:

$$\nu = \frac{(3 + \eta)^2}{144} \left[ I(I + 1) - \frac{3}{4} \right] \frac{\nu_Q^2}{\nu_0}. \quad (5)$$

На рис. 1 приведена температурная зависимость компоненты  $^{17}K_c$  тензора магнитного сдвига линий ЯМР, соответствующая позиции O1. Значение  $^{17}K_c$  с понижением температуры монотонно уменьшается с ростом крутизны изменения сдвига по мере приближения к  $T_c$ .

### 3.1.3. Константы магнитного сверхтонкого взаимодействия и орбитальный сдвиг

Для определения сверхтонких констант на атомах меди и кислорода использовались параметрические зависимости  $^{63}K_c(^{63}K_{ab})$  и  $^{17}K_c(^{63}K_{ab})$ , которые строились с использованием данных для нормального состояния выше 100 К, чтобы исключить влияние диамагнитного вклада, влияние которого при температурах ниже  $T_c$  начинает заметно возрастать. В соответствии с гамильтонианом Мила—Райса [13], предложенного для описания магнитных сверхтонких взаимодействий атомов в слое  $\text{CuO}_2$ , сдвиг Найта на атомах меди и кислорода пропорционален однородной спиновой восприимчивости  $\chi_s(q=0) \equiv \chi_0$  слоя:

$$^{63}K_{ab,c} = (A_{ab,c} + 4B)\chi_0, \quad (6)$$

$$^{17}K_c = 2C_c\chi_0. \quad (7)$$

Анизотропная константа  $A_{\alpha\alpha}$  учитывает суммарный вклад магнитного сверхтонкого взаимодействия спина ядра  $^{63}\text{Cu}$  с почти локализованным электронным спином орбитали  $3d_{x^2-y^2}$ . Вклад косвенного взаимодействия Cu–O–Cu от четырех ближайших соседей атомов Cu учитывается сверхтонкой константой  $B$ , которая предполагается в [13] изотропной величиной. Наконец, эффект ковалентности орбиталей  $\text{Cu}_{3d_{x^2-y^2}}$  и  $\text{O}_{2p\sigma}$  учитывается константой  $C$ , значение которой зависит от направления магнитного поля относительно кристаллографических осей. Для дальнейшего анализа мы предполагаем, что значения  $A_{\alpha\alpha}$  в исследуемом соединении такие же, как и в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [13], и равны  $A_{ab} = 37$  кЭ/ $\mu_B$ ,  $A_c = -165$  кЭ/ $\mu_B$ . В соответствии с (6), (7) из наклона зависимостей  $^{63}K_c(^{63}K_{ab})$  и  $^{17}K_c(^{63}K_{ab})$  получены значения  $B = 71$  кЭ/ $\mu_B$ ,  $C_c = 73$  кЭ/ $\mu_B$ .

Оценки сверхтонких констант совпадают с данными для  $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  [4] (в дальнейшем Ti2223) и несколько превышают значения, приводимые для изоструктурного соединения Bi2212 в [14].

Учитывая, что  ${}^{63}K_{ab,orb} = 0.1\%$ , из параметрических зависимостей следуют значения  ${}^{63}K_{c,orb} = 1.08\%$ ,  ${}^{17}K_{c,orb} = -0.02\%$ . Величина орбитального сдвига  ${}^{63}K_{ab,orb}$  определяется ван-флековской восприимчивостью атомов Cu. Уменьшение  ${}^{63}K_{ab,orb}$  по сравнению с  ${}^{63}K_{ab,orb} = 1.25\%$  (Y123) может свидетельствовать о дополнительном смещении относительно  $E_F$  вниз по энергии положения заполненных орбиталей  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  в  $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ .

### 3.1.4. Главное значение тензора градиента электрического поля для ${}^{63}\text{Cu}$ и ${}^{17}\text{O}$ и заселенности орбиталей атомов Cu, O в Ti2212

Значения квадрупольной частоты  $\nu_Q$  для кислорода и меди в исследуемом соединении,  ${}^{63}\nu_Q = 17.3(2)$  МГц и  ${}^{17}\nu_Q = 1.09(5)$  МГц, близки к значениям для Ti2223 ( $T_c = 115$  К) [2], соответственно  ${}^{63}\nu_Q = 17.3$  МГц и  ${}^{17}\nu_Q = 1.15$  МГц.

В работе [15] показано, что градиент электрического поля  $V_{\alpha\alpha}$  на атомах меди и кислорода в слоях  $\text{CuO}_2$  в основном формируется за счет вклада электронов частично заполненных орбиталей атомов с симметрией, отличной от сферической. В этом случае значение квадрупольной частоты

$${}^{63}\nu_Q = \frac{3e^2Q}{2I(2I-1)} V_{cc}$$

будет пропорционально заселенности орбитали  $3d_{x^2-y^2}$  меди, а изменение квадрупольной частоты ядер  ${}^{17}\text{O}$  будет определяться приращением заселенности орбитали:  $O_{2p\sigma}$ .  $\Delta\nu_Q \sim \Delta n_{2p\sigma}$ . В рамках этой схемы в работе [2] проанализировано распределение заряда для некоторых сверхпроводящих купратов. Авторы работы установили, что рост температуры сверхпроводящего перехода сопровождается уменьшением заселенностей орбиталей  $3d_{x^2-y^2}$  меди и увеличением  $n_{2p\sigma}$ . Полученные для Ti2212 экспериментальные значения  $\nu_Q$  подтверждают это эмпирическое правило: равным квадрупольным частотам  ${}^{63}\nu_Q$  в Ti2212 и Ti2223 соответствуют близкие значения  $T_c$ , а большему значению  $\nu_Q$  для кислорода в Ti2223 (или большей дырочной концентрации  $n_{2p\sigma}$ ) соответствует большее значение  $T_c$ . Рост заселенности кислородных орбиталей может означать увеличение веса менее локализованных состояний  $O_{2p\sigma}$  в волновой функции, описывающей состояние дырочных носителей зоны проводимости в ряду Y123-Ti2212-Ti2223.

## 3.2. Магнитная релаксация ядер ${}^{63}\text{Cu}$ , ${}^{17}\text{O}$ и характеристики спектра спиновых флуктуаций в слое $\text{CuO}_2$

### 3.2.1. Скорость спин-решеточной релаксации ядер ${}^{63}\text{Cu}$ и ${}^{17}\text{O}$

На рис. 3 представлены температурные зависимости величин  ${}^{63}(T_1T)^{-1}$  и  ${}^{17}(T_1T)^{-1}$  для ориентаций внешнего магнитного поля  $\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{B}_0 \perp \mathbf{c}$ .

При измерении  $T_1$  для  ${}^{63}\text{Cu}$  регистрировалось изменение интегральной интенсивности спектра ЯМР,  $y(t)$ , измеренной в пределах ширины линии. Экспериментальный массив обрабатывался методом наименьших квадратов по формуле

$$y(t) = A + B \exp(-t/T_1) + C_2 \exp(-6t/T_1), \quad (8)$$

где  $A, B, C$  и  $T_1$  — варьируемые параметры.

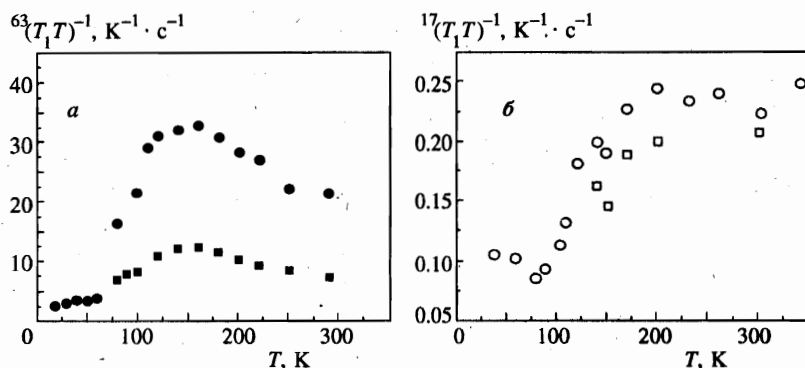


Рис. 3. Температурные зависимости величин  $^{63}(T_1 T)^{-1}$  (а) и  $^{17}(T_1 T)^{-1}$  (б) при ориентациях магнитного поля  $\mathbf{B}_0 \perp \mathbf{c}$  (квадраты);  $\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{c}$  (кружки)

Температурные зависимости величины  $^{63}(T_1 T)^{-1}$  при ориентациях внешнего магнитного поля  $\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$  имеют характерный максимум при  $T = 150$  К.

Для измерения  $T_1$  ядер  $^{17}\text{O}$  ( $I = 5/2$ ) использовалась методика выравнивания населенностей энергетических уровней с различными магнитными квантовыми числами  $m$ . На образец, находящийся в магнитном поле, воздействуют серией радиочастотных импульсов, частота заполнения которых изменяется в пределах полной ширины спектра по определенному периодическому закону, и через время  $t$  измеряют амплитуду спинового эха. Из решения системы релаксационных уравнений для населенностей уровней следует, что в случае выравнивания населенностей неэквидистантных энергетических уровней намагниченность  $M_z(t)$  ведет себя как одноэкспоненциальная функция времени. Использование описанной методики существенно уменьшило погрешность определения  $^{17}T_1$ . Для разделения вкладов в результирующий сигнал эха атомов  $^{17}\text{O}$  из других слоев при измерении  $T_1$  регистрировалось изменение интенсивности сигнала поглощения, соответствующего линии ЯМР позиции О1 в слое  $\text{CuO}_2$ . Результаты эксперимента обрабатывались по формуле (8). Коэффициент  $C$  при «медленной» экспоненте достигал значения 0.8, свидетельствуя о зависимости функции восстановления намагниченности близкой к одноэкспоненциальной.

Температурная зависимость величины  $^{17}(T_1 T)^{-1}$  при ориентации внешнего магнитного поля  $\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{c}$  монотонно уменьшается в нормальном состоянии с дальнейшим резким падением в сверхпроводящей области. Для выявления анизотропии скорости спин-решеточной релаксации были проведены измерения при ориентации внешнего магнитного поля  $\mathbf{B}_0 \perp \mathbf{c}$ . Обнаружено, что коэффициент анизотропии  $^{17}r = (T_1)_{ab}/(T_1)_c = 1.3$ .

### 3.2.2. Скорость спин-спиновой релаксации ядер меди

На рис. 4 представлена температурная зависимость величины  $^{63}T_{2g}^{-1}$  при ориентации внешнего магнитного поля  $\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{c}$ .

При измерении  $T_{2g}$   $^{63}\text{Cu}$  также регистрировалось изменение интенсивности линии спектра ЯМР. Экспериментальный массив обрабатывался методом наименьших квад-

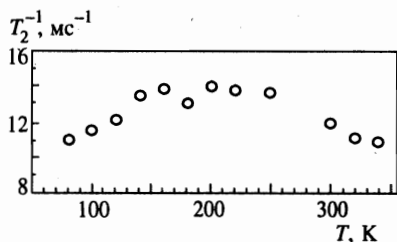


Рис. 4. Температурная зависимость величины  ${}^{63}T_{2g}^{-1}$  при ориентации магнитного поля  $\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{c}$

ратов по формуле

$$y(t) = A \exp \left\{ -0.5 \left( \frac{t}{T_{2g}} \right)^2 - \frac{t}{T_{2L}} \right\}, \tag{9}$$

где  $t$  — время между первым импульсом и сигналом спинового эха,

$$1/T_{2L} = 3(1/T_1)_c + (1/T_1)_{ab}. \tag{10}$$

Значение гауссовского вклада  $T_{2g}^{-1}$  в скорость спин-спиновой релаксации для внешнего магнитного поля  $\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{c}$  медленно возрастает при понижении температуры, достигает максимума при  $T = 160$  К и затем уменьшается. Полученная температурная зависимость подобна приведенной для Tl2223 ( $T_c = 115$  К) [4].

3.2.3. *Оценки параметров спектра спиновых флуктуаций в модели антиферромагнитной ферми-жидкости*

Миллис, Моньен и Пайнс [16] предложили феноменологическую модель антиферромагнитной ферми-жидкости для описания спиновых корреляций в слое  $\text{CuO}_2$ . В этой модели значение динамической спиновой восприимчивости  $\chi_s(q, \omega)$  в центре ( $q = 0$ ) и на границе ( $q = Q_{AF}$ ) зоны Бриллюэна связаны между собой. Это позволило обсуждать в рамках одной спиновой степени свободы данные ЯМР разных атомов. Соответствующую мнимую часть восприимчивости в пределе малых частот записывают в виде

$$\chi''(q, \omega \rightarrow 0) = \frac{\pi \chi_0 \omega}{\Gamma_0} \frac{1 + \beta(\xi/a)^4}{[1 + \xi^2(q - Q_{AF})^2]^2}. \tag{11}$$

Здесь  $\xi$  — магнитная корреляционная длина,  $\Gamma_0$  — характерная энергия спиновых флуктуаций при  $q = 0$ ,  $a$  — параметр решетки,  $\beta$  — параметр, учитывающий рост интенсивности флуктуаций при  $q = Q_{AF} = \{\pi, \pi\}$  относительно ее значения в центре зоны Бриллюэна. Выражение (11) получено с использованием следующих условий связи для значения параметров спиновых флуктуаций при  $q = 0$  и  $q = Q_{AF}$ :

$$\chi_Q = \chi_s \beta^{1/2} (\xi/a)^2, \tag{12}$$

$$\Gamma_Q = (\Gamma_0 / \beta^{1/2}) (\xi/a)^2 \pi. \tag{13}$$

Для исследуемого соединения мы получили анизотропию скорости спин-решеточной релаксации  ${}^{63}r = {}^{63}(1/T_1)_{ab} / {}^{63}(1/T_1)_c$ . Эта величина приблизительно постоянна во



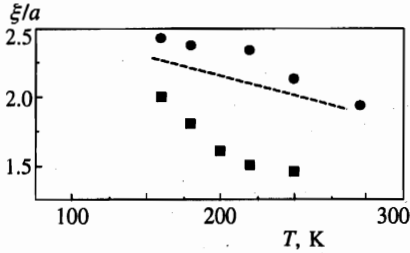


Рис. 5. Температурные зависимости величины  $\xi/a$  для соединений Tl2212 (кружки), Tl2223 (квадраты) и Y123 (штрихи)

всем температурном диапазоне и равна  ${}^{63}r = 2.65(0.3)$ . Полученное значение больше  ${}^{63}r \approx 1.8$  для Tl2223 [3, 4] и меньше  ${}^{63}r = 3.7$  для Y123 [17, 18]. В пределе  $\xi \gg a$  величина  ${}^{63}r$  определяется комбинацией сверхтонких полей [19].

Температурно-независимое поведение коэффициента анизотропии  ${}^{63}r$  может свидетельствовать в пользу применимости приближения больших значений корреляционных длин  $\xi$ .

Как было показано в [20], гауссовская составляющая  ${}^{63}T_{2g}^{-1}$  скорости спин-спиновой релаксации на меди в ориентации  $\mathbf{B}_0 \parallel c$  несет информацию о зависящей от волнового вектора действительной части спиновой восприимчивости. Для  $\xi > a$  вклад флуктуаций при  $q = Q_{AF}$  в  $T_{2g}^{-1}$  является доминирующим [19]:

$$\left(\frac{1}{T_{2g}}\right)^2 = \frac{0.69({}^{69}\gamma\eta)^4 (Ac - 4B)^4}{32\pi\eta k_B} \beta\chi_0^2 \left(\frac{\xi}{a}\right)^2 \quad (14)$$

( $\gamma$  — гиромагнитное отношение). Удобно записать (14) в другом виде:

$$\left(\frac{1}{T_{2g}}\right)^2 = \frac{0.69({}^{69}\gamma\eta)^2 (Ac - 4B)^2}{16\pi\eta k_B} \left[ \frac{2}{{}^{63}(T_1 T)_{ab}} - \frac{1}{{}^{63}(T_1 T)_c} \right] \chi_0 \eta \Gamma_0. \quad (15)$$

Используя (15) и значения однородной спиновой восприимчивости  $\chi_0$ , получим оценки характерной энергии  $\eta\Gamma_0(T)$  спиновых флуктуаций. Ее значение существенно превышает  $\eta\Gamma_0 = 1.2$  эВ для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [21] и сравнимо с данными для Tl2223 в области температур больше 180 К. Величина  $\eta\Gamma_0$  сохраняет приблизительное постоянство в широком диапазоне температур ( $\eta\Gamma_0 = 2.91$  эВ). Подобное не зависящее от температуры поведение наблюдалось в соединении  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . В отличие от этого для Tl2223 обнаружено значительное уменьшение с температурой величины  $\eta\Gamma_0$  для области нормального состояния. Существенный рост  $\eta\Gamma_0$  свидетельствует о смещении спектра флуктуаций в высокочастотную область в соединении Tl2212, имеющем большее значение  $T_c$  в сравнении с Y123.

Для определения корреляционной длины с использованием соотношения (14) необходимо знать значение  $\beta$ , которое учитывает рост интенсивности флуктуаций при  $q = Q_{AF} = \{\pi, \pi\}$  относительно его значения в центре зоны Бриллюэна. В частности, в ранних работах, в основном для соединений  $\text{YBaCuO}$ , значение  $\beta$  принималось равным  $\pi^2 \approx 10$ . В [3, 4] приводится значение  $\beta = 60$ . В данной работе мы приняли  $\beta = 60$ , что соответствует значению для родственного по структуре и сверхпроводящим свойствам соединения  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-d}$ .

Значения длины корреляции антиферромагнитных спиновых флуктуаций приведены на рис. 5 в единицах параметра  $a$ , равного расстоянию между соседними атомами Cu. Зависимость  $\xi/a$  от температуры для Tl2212 очень близка к аналогичной для

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [21]. Интересно отметить, что вблизи  $T_c$  значение  $\xi/a$  для  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  приближается к полученному для  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  в данной работе.

Монту и Пайнс [8] показали, что если куперовское спаривание осуществляется за счет виртуального обмена антиферромагнитными парамагнонами, то взаимодействие между электронами в паре будет пропорционально энергии спиновых флуктуаций. В этом случае для температуры сверхпроводящего перехода было предложено следующее выражение:

$$T_c = \frac{\Gamma_0}{\pi\beta^{0.5}} 0.79(1 - n_h) \exp\left(-\frac{1}{\lambda}\right). \quad (16)$$

Здесь  $\lambda$  — безразмерная константа связи (для данной системы  $0.42 < \lambda < 0.48$ ),  $n_h$  — концентрация дырок в слое. Предэкспоненциальный множитель  $\Gamma_0/\pi\beta^{0.5}$  в (16) для исследованного соединения в полтора раза превышает аналогичное значение для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  при  $T = 220$  К, что вполне сопоставимо с большим значением  $T_c$  в  $\text{Tl2212}$  при учете возможной разницы других величин ( $\lambda, n_h$ ). Полученные оценки параметров спектра спиновых флуктуаций, на наш взгляд, свидетельствуют в пользу нефононного механизма сверхпроводимости, обсуждаемого для  $\text{YBaCuO}$  в [8].

В металлах с широкой зоной проводимости скорость релаксации пропорциональна температуре. Это объясняется тем, что в пределе малых времен корреляции электронного движения,  $\omega_0\tau_e \ll 1$ , плотность состояний спиновых возбуждений в области частот ЯМР  $\omega_0$  постоянна, а их число пропорционально температуре. Пространственные дисперсии спиновой восприимчивости  $\chi(q)$  и затухания квазичастиц  $\Gamma_q$  слабо выражены. Их значения определяются плотностью состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ . В парамагнитном состоянии величина  $\chi''(q, \omega)/\omega$  имеет частотную зависимость лоренцевского типа:

$$\chi(q) \approx \chi(q=0) \equiv \chi_0 = 2\mu_B^2 N(E_F), \quad \Gamma_q \approx \Gamma \propto N^{-1}(E_F).$$

В этом случае выражение для скорости релаксации принимает следующий вид:

$$^{17}W = \gamma^2 \eta k_B T C^2 \sum_q \frac{\chi''(q, \omega_0)}{\omega_0} \approx \gamma^2 k_B T C^2 \sum_q \frac{\pi \chi(q)}{\Gamma_q} \approx 2\gamma^2 \hbar k_B T C^2 N^2(E_F). \quad (17)$$

Обычно при анализе процессов релаксации в нормальных металлах для оценки  $K_s$  используют соотношение Корринги:

$$K_s^2 T T_1 = \frac{4\pi\mu_B^2}{\hbar\gamma^2 k_B} \equiv \text{const}. \quad (18)$$

Феноменологическая модель почти антиферромагнитной ферми-жидкости приводит к соотношению между временем спин-решеточной релаксации  $T_1$  и сдвигом Найта  $K_s$ , отличному от закона Корринги, а именно:

$$K_s T_1 T = \text{const}. \quad (19)$$

Набор экспериментальных данных по сдвигу Найта и скорости спин-решеточной релаксации хорошо аппроксимируется зависимостью

$$^{17}K_s^{0.95 \pm 0.2} T T_1 = \text{const}.$$

Полученный результат позволяет сделать вывод о том, что электронные возбуждения в медных слоях  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  лучше анализировать в модели, учитывающей наличие сильных спиновых корреляций между атомами меди в плоскостях  $\text{CuO}_2$ .

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены данные ЯМР  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{17}\text{O}$  для областей нормального и сверхпроводящего состояний ориентированного купрата  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ . Из анализа квадрупольных частот  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{17}\text{O}$  получены сведения о перераспределении заряда в медных плоскостях по сравнению с другими ВТСП-оксидами. Полученные данные подтверждают обнаруженную корреляцию между ростом температуры сверхпроводящего перехода в ВТСП и усилением ковалентной связи медь-кислород.

Из анализа скоростей спин-спиновой и спин-решеточной релаксаций в модели Миллиса, Моньена и Пайнса выявлен существенный рост характерной энергии спиновых флуктуаций по сравнению с Y123, в то время как магнитная корреляционная длина существенно не меняется при увеличении температуры сверхпроводящего перехода. Таким образом, по данным ЯМР рост  $T_c$  в соединении  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  сопровождается увеличением энергии спиновых флуктуаций, что является серьезным аргументом в пользу механизма сверхпроводимости, непосредственно связанного со спиновыми флуктуациями в медных слоях.

Работа выполнена в рамках Государственных программ РФ фундаментальных исследований в области физики конденсированного состояния: направление «Сверхпроводимость» (проект № 961223) и поддержки ведущих научных школ (проект 96-15-96515).

## Литература

1. C. Berthier, M. Horvatic, P. Carretta et al., *Physica C* **235**, 67 (1994).
2. G. Zheng, Y. Kitaoka, K. Ishida et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 2524 (1995).
3. G. Zheng, Y. Kitaoka, K. Asayama et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 3184 (1995).
4. G. Zheng, Y. Kitaoka, K. Asayama et al., *Physica C* **260**, 197 (1996).
5. K. Magishi, Y. Kitaoka, G. Zheng et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 4561 (1995).
6. H. Alloul, *J. Appl. Phys.* **69**, 247 (1991).
7. P. Monthoux, A. V. Balatsky, and D. Pines, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3488 (1991).
8. P. Monthoux and D. Pines, *Phys. Rev. B* **49**, 4261 (1994).
9. T. Moriya, Y. Takahashi, and K. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 290 (1990).
10. A. Trokiner, K. Mikhalev, A. Yakubovskii et al., *Physica C* **252**, 204 (1995).
11. R. B. Greel and S. L. Segel, *J. Chem. Phys.* **60**, 2310 (1972).
12. S. Kambe, H. Yasuoka, A. Hayashi, and Y. Ueda, Technical Report of ISSP., ser. A № 2551 (1992).
13. F. Mila and T. M. Rice, *Physica C* **157**, 561 (1989).
14. K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Asayama et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 1104 (1994).
15. K. Schwarz, C. A. Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **42**, 2051 (1990).
16. A. J. Millis, H. Monien, and D. Pines, *Phys. Rev. B* **42**, 167 (1990).
17. R. E. Walstedt, W. W. Warren, R. F. Bell, and G. P. Espinosa, *Phys. Rev. B* **40**, 2572 (1989).
18. S. E. Barrett, J. A. Martindale, D. J. Durand et al., *Phys. Rev. Lett.* **66**, 108 (1991).
19. V. Barzykin and D. Pines, *Phys. Rev. B* **49**, 1554 (1994).
20. C. H. Pennington and C. P. Slichter, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 381 (1991).
21. D. Thelen and D. Pines, *Phys. Rev. B* **49**, 3528 (1994).