

Низкочастотная спиновая динамика в бесконечно-слоистом антиферромагнетике SrCuO_2 по данным ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$

К. Н. Михалев, С. О. Ребрин, А. П. Геращенко, Т. В. Дьячкова*

Институт физики металлов Уральского отделения РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

* Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 25 августа 2004 г.

Измерены времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации $^{63,65}\text{Cu}$ в бесконечно-слоистом антиферромагнетике SrCuO_2 в упорядоченном состоянии в интервале температур 4.2–361 К. Показано, что в области низких температур ($T \leq 250$ К) оба релаксационных процесса имеют одну и ту же природу и основной вклад в скорость релаксации связан с диффузией небольшого количества дырочных носителей с энергией активации ~ 42 мэВ. В области высоких температур ($T > 250$ К) происходит перераспределение вкладов в скорость поперечной релаксации, и она, в основном, определяется косвенным взаимодействием.

PACS: 75.50.Ee, 76.60.–k

Значительная часть высокотемпературных сверхпроводников была получена из исходных антиферромагнитных соединений, таких как La_2CuO_4 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ и $\text{Ca}(\text{Sr})\text{CuO}_2$, путем гетеровалентного замещения или изменением степени окисления. Все эти соединения являются квазидвумерными гейзенберговскими антиферромагнетиками (АМ) ($S = 1/2$) и представляют интерес как модельные системы с анизотропным взаимодействием, так и в плане изучения возможной связи между магнетизмом и сверхпроводимостью, в связи с чем интенсивно изучаются в последнее время [1–3].

Бесконечно-слоистый АМ SrCuO_2 (SCO) является исходным при синтезе целой серии электронно-допированных сверхпроводников $\text{Sr}_{1-x}\text{Re}_x\text{CuO}_2$ (где $\text{Re} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \dots$) с рекордным значением температуры сверхпроводящего перехода для этого класса соединений ($T_c \sim 40$ К). В то же время, этот оксид характеризуется наиболее простой структурной формулой и кристаллической структурой: апикальный кислород между медными плоскостями отсутствует. Следует отметить также, что SCO наименее изучен из всех подобных оксидов. Действительно, дальний магнитный порядок в этом соединении впервые обнаружен в [4], когда были получены первые спектры ЯМР в локальном поле, и подтвержден позже в [5]. Магнитные свойства этого соединения исследованы совсем недавно [6], в этой же работе впервые определено значение температуры Нелля ($T_N = 442$ К) этого соединения и сделаны оценки обменных интегралов, что позволило отнести этот оксид к квази-двумерным (2D) АМ, как и его предшественники.

Метод ЯМР, часто применяемый при исследовании таких соединений, очень эффективен и позволяет в значительной степени заменить магнитную нейтронографию, а в ряде случаев [1, 3] даже уточнить данные, полученные ранее методом дифракции нейтронов. Это связано с тем, что ядерный магнитный момент через константу сверхтонкого взаимодействия связан с электронным спиновым моментом, и, записывая спектры ЯМР во внутреннем локальном поле в упорядоченном состоянии, можно получить величину сверхтонкого поля, пропорциональную подрешеточной намагниченности. В то же время, измеряя релаксационные характеристики в упорядоченном состоянии, можно анализировать параметры низкочастотных спиновых корреляций [7].

Следует отметить, что работ по изучению спиновой динамики методом ЯМР в исходных 2D АМ в упорядоченном состоянии крайне мало. В одной из немногих, выполненной на бесконечно-слоистом АМ $\text{Sr}_{0.15}\text{Ca}_{0.85}\text{CuO}_2$ (SCCO) [8], показано, что скорость релаксации как спин-спиновой, так и спин-решеточной, в основном определяется не спектром спиновых волн, как ранее предполагалось [7, 9], а совсем другими механизмами, связанными с диффузией дырок. Однако SCCO – менее удобное соединение для исследования спиновой динамики, так как ширина линии центрального перехода в этом соединении существенно больше, чем в SCO, что затрудняет измерение времен релаксации. В то же время, в SCCO существует дополнительный композиционный беспорядок в слоях $\text{Ca}(\text{Sr})$ [6], который может влиять на механизм диффузии дырок. Таким образом, поведение релаксационных харак-

теристик в SCO может значительно отличаться от SCCO.

В этой работе мы представляем температурные зависимости скоростей спин-решеточной и спин-спиновой релаксаций в упорядоченном состоянии в бесконечно-слоином АМ SrCuO₂. Анализ релаксационных характеристик на двух изотопах меди ⁶³Cu, ⁶⁵Cu ($I = 3/2$) с разными гиромагнитными отношениями и с разными значениями квадрупольных моментов ядер позволил нам определить основные вклады в скорость релаксации во всем исследуемом диапазоне температур.

Особенности синтеза бесконечно-слоиного оксида SrCuO₂ с тетрагональной структурой подробно описаны в [6]. Рентгеноструктурный анализ показал, что синтезированный образец является однофазным с параметрами элементарной ячейки $a = 3.9266(4)$ Å, $c = 3.4331(5)$ Å.

ЯМР измерения были проведены на импульсном фазокогерентном спектрометре. Времена релаксации спин-спиновой (T_2) и спин-решеточной (T_1) измерялись на частотах, соответствующих на каждой температуре максимуму линии центрального перехода ($1/2 \leftrightarrow -1/2$) ядер меди (⁶³Cu, ⁶⁵Cu). Для реализации максимальной амплитуды радиочастотного поля H_1 в катушке с образцом и, соответственно, для уменьшения длительности импульса $\pi/2$ мы сделали диаметр радиочастотной катушки минимальным (2.5 мм). Время спин-спиновой релаксации T_2 измерялось с использованием импульсной последовательности $\pi/2 - \tau - \pi$ - эхо. Анализировалась интегральная интенсивность спинового эха, пропорциональная ядерной намагниченности M . Затухание эха описывается функцией $M(\tau) = M_0 \exp(-2\tau/T_2)$. Время спин-решеточной релаксации измерялось инвертирующей последовательностью: $\pi - t - \pi/2 - \tau - \pi$ - эхо. Интегральная интенсивность спинового эха в этом случае хорошо описывалась следующим выражением: $1 - M(t)/M_0 = 0.9 \exp(-6t/T_1) + 0.1 \exp(-t/T_1)$ [10], что позволило получить значение T_1 в каждой температурной точке.

Характерный спектр ЯМР меди при комнатной температуре представлен на рис.1. Шесть линий в спектре возникают от двух разных изотопов меди ⁶³Cu, ⁶⁵Cu. Для каждого изотопа спектр состоит из трех линий: центральный переход ($1/2 \leftrightarrow -1/2$) и два квадрупольных сателлита: переходы ($\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$). Расстояние между сателлитами определяет квадрупольную частоту ν_Q , которая пропорциональна главной компоненте тензора ГЭП V_{ZZ} . Поведение V_{ZZ} и позиции максимума линии центрального перехода подробно обсуждаются в [6],

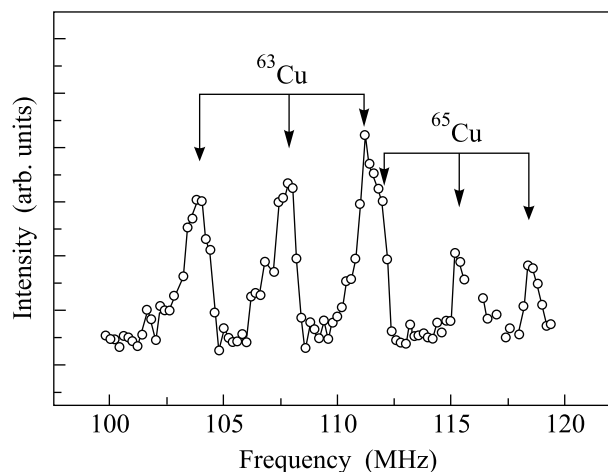


Рис.1. Пример спектров ЯМР ^{63,65}Cu в SrCuO₂ в локальном поле при $T = 295$ К. Измерения времен релаксации проводилось на частотах, соответствующих линиям центрального перехода ($1/2 \leftrightarrow -1/2$) для обоих изотопов меди

и в этой статье нет необходимости к этому возвращаться.

На рис.2 показана зависимость амплитуды спинового эха от удвоенной задержки второго импульса. Ясно видно, что эта зависимость удовлетвори-

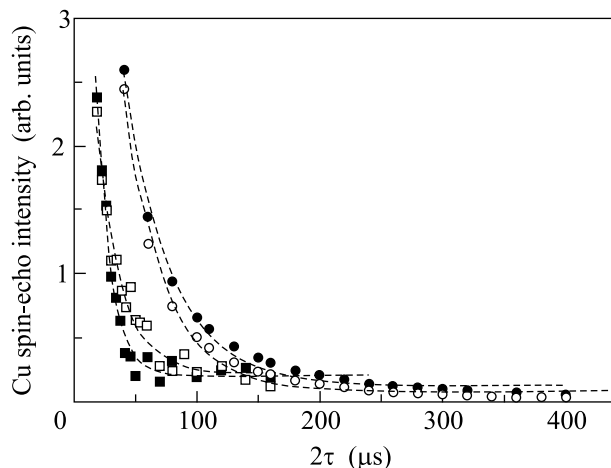


Рис.2. Зависимость интегральной интенсивности спинового эха ⁶³Cu, ⁶⁵Cu в SrCuO₂ от удвоенного временного интервала между импульсами для температур 4.2 К (■ – ⁶³Cu, □ – ⁶⁵Cu), 295 К (● – ⁶³Cu, ○ – ⁶⁵Cu). Штриховые линии – обработка зависимостей методом наименьших квадратов в одноэкспоненциальном приближении (см. текст статьи)

тельно описывается одной экспонентой, как для низких, так и для высоких температур. В то же время для разных изотопов меди намагниченность затухает по-разному. В области низких температур быстрее

уменьшается $M(\tau)$ для ^{65}Cu , а в области высоких – для ^{63}Cu .

Подобный характер затухания приводит к разному поведению скоростей поперечной релаксации для двух изотопов меди (рис.3). Температурную зависимость T_2^{-1} можно разбить на два участка: область

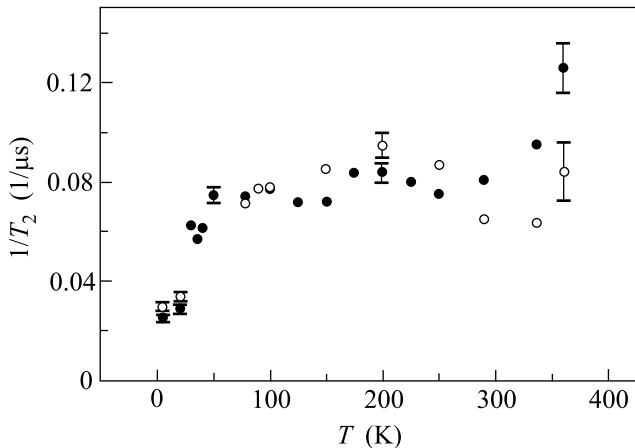


Рис.3. Температурная зависимость скорости спин-спиновой релаксации для двух изотопов меди: ^{63}Cu (●) и ^{65}Cu (○) в SrCuO_2 .

низких температур (4.2–50 К), где скорость спин-спиновой релаксации возрастает с повышением температуры, и область высоких температур (50–361) К, где эта величина практически не зависит от температуры до 300 К и возрастает при дальнейшем повышении температуры при приближении к T_N . В этом смысле (если мы возьмем данные для ^{63}Cu) эти данные очень близки к полученным для изоструктурного SCCO [8]. Однако если мы рассмотрим поведение скорости релаксации на разных изотопах, то данные принципиально отличаются в области температур $T \leq 250$ К.

В этой области в нашем случае $^{63}T_2^{-1} < ^{65}T_2^{-1}$, а для SCCO [8], наоборот, $^{63}T_2^{-1} > ^{65}T_2^{-1}$. В области высоких температур ($T > 250$ К) соотношение между скоростями релаксации на двух изотопах совпадает с данными [8].

Скорость спин-спиновой релаксации мы можем представить в виде суммы двух вкладов:

$$1/T_2 = 1/T_{2R} + 1/T_{2I}. \quad (1)$$

Здесь $1/T_{2R}$ – вклад Редфильда, который обусловлен флуктуациями взаимодействия ядерного спина с решеткой [11], а $1/T_{2I}$ – вклад, связанный с косвенным взаимодействием ядерных спинов. Вклад, связанный с прямым диполь-дипольным взаимодействием [11], оказывается очень малым, по нашим оценкам не бо-

лее 3% от наблюдаемого значения скорости релаксации, поэтому мы его в дальнейшем учитывать не будем.

Если в (1) доминирует первый член, то следует ожидать следующего отношения между временами спин-спиновой релаксации [8, 11]: $^{65}T_{2R}/^{63}T_{2R} = \gamma_{63}^2/\gamma_{65}^2 = 0.87$. Здесь γ_{63} , γ_{65} – соответствующие гиромагнитные отношения. Именно такое соотношение (с точностью до погрешности) наблюдается в нашем случае в низкотемпературной области (4.2 К, 20 К). В этом случае следует ожидать, что этот же механизм определяет и поведение спин-решеточной релаксации. Если же в (1) доминирует второй член, то должно быть другое соотношение [12, 13]: $^nT_2^{-1} \sim \gamma_n^2 C^{0.5}$. Здесь C – природное содержание изотопа. Такое соотношение у нас наблюдается в области высоких температур.

Поведение скорости спин-решеточной релаксации (рис.4) немонотонное. Если в области температур $T > 150$ К эта величина слабо меняется с изменением

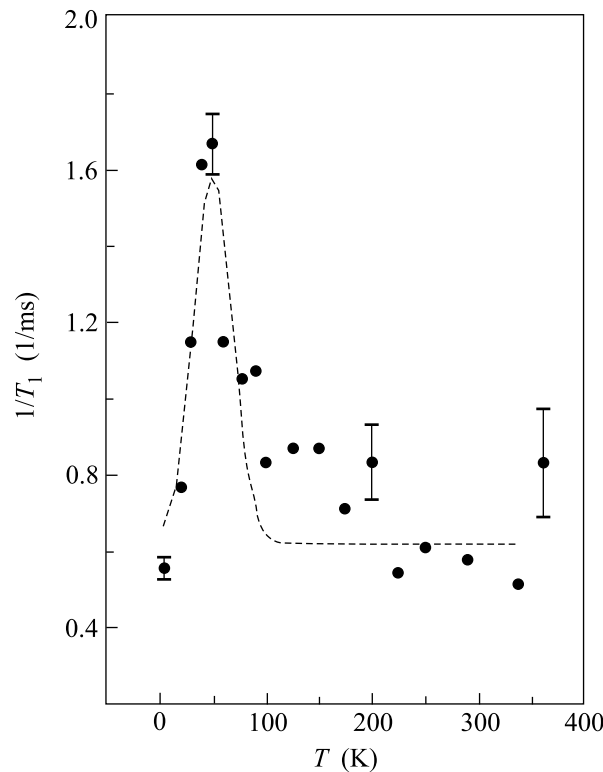


Рис.4. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации ^{63}Cu в SrCuO_2 . Штриховая линия – обработка экспериментальных данных в модели БПШ (выражение (2) в тексте статьи)

температуры (с учетом погрешности), то в области низких температур она проходит через хорошо выраженный максимум при $T \sim 50$ К. Так как точно

такой же максимум наблюдался в изоструктурном соединении SCCO [8], то наиболее вероятно связать его с диффузией небольшого числа дырочных носителей, образовавшихся в результате синтеза в плоскостях CuO_2 бесконечно-слоистого SCO.

Для количественного описания поведения скорости спин-решеточной релаксации в SCO мы воспользуемся моделью Бломбергена, Парселла, Паунда (БПП) [14] и запишем полуэмпирическое выражение для T_1^{-1} :

$$\frac{1}{T_1} = R_P + 2\gamma^2 h_{\perp}^2 \int_0^{\infty} G_{E_0, \Delta E}(E) \frac{\tau(E)}{1 + \omega^2 \tau^2(E)} dE. \quad (2)$$

Здесь $G_{E_0, \Delta E}(E)$ – гауссова функция распределения энергии активации, τ – время корреляции, по закону Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp(E_0/kT)$, где E_0 – энергия активации; ω – частота ЯМР, $h_{\perp} = h_x = h_y$ – средняя амплитуда флуктуирующего поля в направлении, перпендикулярном локальному полю, R_P – не зависящий от температуры вклад в скорость спин-решеточной релаксации. После подгонки выражения (2) к экспериментальной зависимости мы получили: $\tau_0 \sim 1.3 \cdot 10^{-13}$ с – характерное время для электрон-электронных корреляций, $E = 42$ мэВ, $\Delta E = 14$ мэВ, $R_P = 620(250) \text{ с}^{-1}$. Все параметры, получившиеся в результате подгонки, достаточно близки к результатам для LSCO [8], что и следовало ожидать для изоструктурных соединений с близкой концентрацией дырок. Следует, однако, отметить, что большая величина энергии активации, полученная в нашем случае, свидетельствует о большей степени локализации носителей в SCO. Температурно-независимый вклад R_P наблюдается в большинстве случаев в $T_1^{-1}(T)$ в слабодопированных купратах [8, 15]. Возможная природа этого вклада – парамагнитная релаксация, вызванная локализованными моментами в дефектной структуре фазы высокого давления SCO. Концентрация дырок (c) в данном случае прямо пропорциональна амплитуде пика в температурной зависимости скорости спин-решеточной релаксации. Для оценок порядка этой величины возьмем данные для одного из образцов SCCO [8], амплитуда пика в $T_1^{-1}(T)$ которого близка к амплитуде для SCO: $c \sim 10^{-4}$.

Поведение скорости поперечной релаксации в области низких температур, как мы показали выше, определяется тем же самым механизмом, что и поведение спин-решеточной релаксации, то есть прямо связано с диффузией небольшого количества дырок в CuO_2 -плоскостях. Однако выражение для T_2^{-1} в

модели БПП отличается от соответствующего выражения для T_1^{-1} [11]:

$$\frac{1}{T_2} = \left[h_z^2 \tau + h_{\perp}^2 \frac{\tau}{1 + \omega_0^2 \tau^2} \right]. \quad (3)$$

Здесь h_z – средняя амплитуда флуктуирующего поля вдоль направления локального поля.

В этом случае для высоких температур ($T > \sim 50$ К) следует ожидать температурно-независимого поведения этой величины, а при понижении температуры в области $T < 50$ К – уменьшения значения скорости спин-спиновой релаксации. Именно такая зависимость $T_2^{-1}(T)$ и наблюдается (рис.3). Это обстоятельство служит дополнительным аргументом в пользу выбранной модели. Разница в абсолютных значениях величин T_1^{-1} и T_2^{-1} объясняется возможной анизотропией флуктуации сверхтонких полей: $h_z \gg h_{\perp}$.

Таким образом, мы показали, что в бесконечно-слоистом антиферромагнетике SrCuO_2 существует небольшое количество дырок, движение которых в плоскостях CuO_2 и определяет, в основном, поведение скоростей релаксации в области низких температур. В то же время поведение скорости спин-спиновой релаксации в области высоких температур ($T > 250$ К) определяется косвенным взаимодействием, аналогично поведению этой величины в изоструктурном соединении $\text{Sr}_{0.15}\text{Ca}_{0.85}\text{CuO}_2$.

Авторы выражают глубокую признательность С. В. Верховскому за ценные замечания при обсуждении полученных результатов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты # 03-02-16673, # 02-03-32380).

1. A. Lombardi, M. Mali, J. Roos et al., Phys. Rev. **B54**, 93 (1996).
2. T. Imai, C. P. Slichter, K. Yoshimura et al., Rhys. Rev. Lett. **70**, 1002 (1993).
3. D. Brinkman, J. Alloys Compound. **326**, 7 (2001).
4. K. Ishida, Y. Tokunaga, Y. Kitaoka et al., J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 329 (1995).
5. K. Mikhalev, K. Kumagai, Y. Furukawa et al., Physica **C304**, 165 (1998).
6. K. Mikhalev, S. Verkhovskii, A. Gerashenko et al., Phys. Rev. **B69**, 132415 (2004).
7. Е. А. Туров, М. П. Петров, *Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках*. М.: Наука, 1969.
8. F. Raffa, M. Mali, J. Roos et al., Phys. Rev. **B58**, 2724 (1998).

9. S. Chakravarty, M. P. Gelfand, P. Kopietz et al., Phys. Rev. **B43**, 2796 (1991).
10. A. Narat, Phys. Rev. **162**, 320 (1967).
11. Ч. Сликтер, *Основы теории магнитного резонанса*, М.: Мир, 1981.
12. С.Н. Pennington, D.J. Durand, C.P. Slichter et al., Phys. Rev. **B39**, 274 (1989).
13. Y. Itoh, H. Yasuoka, Y. Fujiwara et al., Physica **C185-189**, 1223 (1991).
14. N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound. Phys. Rev **73**, 679 (1948).
15. K.R. Thurber, A. W. Hunt, T. Imai et al., Phys. Rev. Lett. **79**, 171 (1997).