

ЯДЕРНЫЙ КВАДРУПОЛЬНЫЙ РЕЗОНАНС МЕДИ В КЕРАМИКЕ $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

С. Н. Попов, П. П. Сырников, В. В. Леманов,
Е. В. Чарная, П. Ю. Ефценко, А. А. Кулеилов

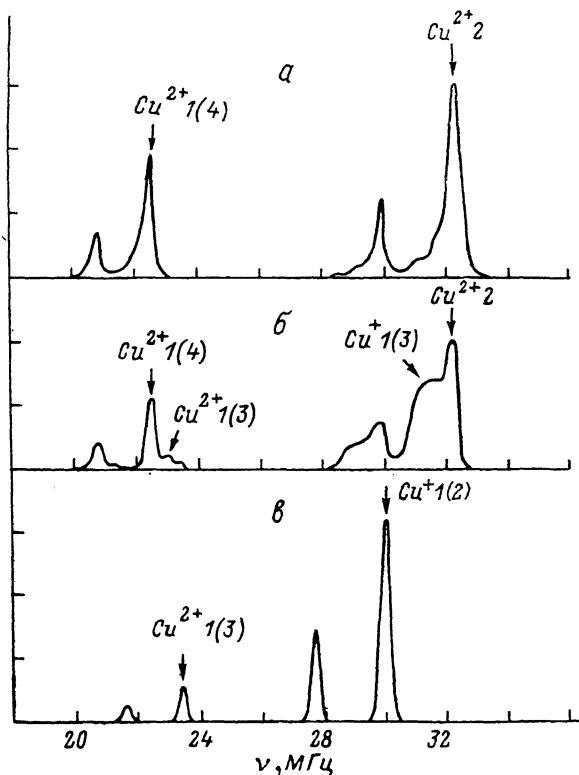
Метод ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР), позволяющий получать информацию о внутрикристаллических полях, сразу после открытия высокотемпературной сверхпроводимости был применен для исследования сверхпроводящей керамики. Большая часть результатов была получена для ядер ^{63}Cu и ^{65}Cu в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ и родственных материалах [1-9]. Как правило, в ромбической фазе (при $y > 6.5$) наблюдались две пары линий, соответствующие двум изотопам меди, в области частот 20 и 30 МГц, а в тетрагональной фазе ($y < 6.5$) — две пары линий в области 20 и 30 МГц и две линии ЯМР, расщепленные квадрупольным взаимодействием, в области частот 70—110 МГц [1-5, 7]. Первоначально линии около 20 МГц приписывались планарной меди $\text{Cu}1$, а линии в районе 30 МГц — цепочечной меди $\text{Cu}2$ [1, 2]. Такое предположение основывалось на сравнении интенсивностей сигналов ЯКР для калиброванного спектрометра и на теоретических расчетах спектра ЯКР. В дальнейшем интерпретация спектров ЯКР существенным образом изменилась, и в настоящее время считается установленным [4-6], что сигналы ЯКР в области 30 МГц обусловлены планарной медью для ромбической фазы и цепочечной медью в двукратном кислородном окружении для тетрагональной фазы в соответствии с расчетами фактора анизотропии и измерениями времен спин-спиновой и спин-решеточной релаксаций, а сигналы в области 20 МГц — цепочечной медью в кислородном окружении большей кратности.

Нами проводились исследования спектров ЯКР ^{63}Cu и ^{65}Cu в керамике $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, данные по ЯКР и ЯМР для которой, насколько нам известно, в литературе отсутствуют. Измерения производились при температуре 160 К на импульсном спектрометре ИС-2 методом двухимпульсного эха в диапазоне частот 16—34 МГц. Длительность первого импульса 2 мкс, интервал в паре импульсов 50—70 мкс. Образцы для исследований приготавливались следующим образом. Прессованные под давлением и отожженные на воздухе при температуре 900 °С однофазные таблетки керамики измельчались в порошок с размером частиц 50—100 мкм. Затем образцы выдерживались в течение 48 ч при температуре 900 °С в атмосфере кислорода, медленно охлаждались до температуры 300 (образец 1) и 550 °С (образец 2), выдерживались при этих температурах в течение 70 ч, закаливались до комнатной температуры и запаивались в откачанные стеклянные ампулы. Образец 3, исходным материалом для которого служил порошок образца 1, выдерживался в течение 30 ч при температуре 900 °С в атмосфере аргона и закаливался до температуры жидкого азота. Согласно литературным данным [10], таким режимам соответствуют значения y : 6.9 (образец 1), 6.8 (образец 2) и 6.1 (образец 3).

Вид полученных нами спектров ЯКР представлен на рисунке. Как и в работах [1-5, 7], в наших образцах наблюдались две пары линий, соответствующие изотопам ^{63}Cu и ^{65}Cu , с частотами, примерно на 1 МГц превышающими частоты ЯКР в керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ при той же температуре [1] и практически совпадающими с частотами ЯКР в соединениях с Gd и Sm при температуре 1.3 К [5]. Из этого рисунка видно существенное изменение спектра в зависимости от содержания кислорода, аналогичное полученному в работе [5] для соединений с Gd и Sm, но с тем отличием, что в исследованных нами спектрах при уменьшении содержания кислорода (образец 2) на фоне уширения линий на частоте около 30 МГц отчетливо просматривается тонкая структура, тогда как в ра-

боте [5] линии ЯКР для близкой концентрации кислорода размыты в интервале 26—34 МГц.

Согласно существующим в настоящее время представлениям [1-6], следует приписать линии на частотах около 30 МГц в тетрагональном образце 3 ($y=6.1$) однозарядной цепочечной меди Cu^+1 в двукратном кислородном окружении, т. е. меди, рядом с которой есть кислород только в направлении оси c , тогда как вдоль осей a и b находятся кислородные вакансии. По аналогии с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ можно ожидать, что сигналы от пла-



Спектры ЯКР ^{63}Cu и ^{65}Cu в керамике $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с содержанием кислорода $y=6.9$ (а), 6.8 (б), 6.1 (в) при $T=160$ К.

Для упрощения рисунка состояния ионов меди даны только для линий ^{63}Cu . В скобках указаны кратности кислородного окружения.

нарной меди $\text{Cu}^{2+}2$ должны наблюдаться в более высокочастотной области как сигналы ЯМР во внутренних магнитных полях, возникающих при магнитном упорядочении, поскольку для данного образца температура, при которой производились измерения, меньше температуры Нееля. Линии около 20 МГц, на наш взгляд, следует приписать не цепочечной меди в четырехкратном окружении кислорода (2 атома кислорода вдоль оси c и 2 в цепочках), как это делается, например, в [5], а цепочечной меди, имеющей 3 иона кислорода в ближайшем окружении — два вдоль оси c и один вдоль оси a или b . При увеличении y от значения 6.0, соответствующего полному отсутствию кислорода в цепочках, введение одного атома кислорода в цепочку приводит к изменению валентности двух соседних ионов меди в цепочках [11], переходящих из состояния Cu^+1 в состояние $\text{Cu}^{2+}1$. Если значение y близко к 6.0, ионы $\text{Cu}^{2+}1$ будут, очевидно, находиться в трехкратном кислородном окружении. При дальнейшем заполнении кислородных вакансий некоторое количество ионов $\text{Cu}^{2+}1$ может оказаться также в четырехкратном кислородном окружении или в окружении большей кратности, однако при $6.0 < y < 6.5$ число таких ионов меди незначительно. Тем не менее можно предположить, что именно такие

ионы Cu^{2+1} в четырехкратном окружении определяли третью пару сигналов ЯКР в области 20 МГц, наблюдавшуюся в работе [6].

В образце 1 ($y=6.9$) линии в области 20 МГц обусловлены ионами Cu^{2+1} в четырехкратном кислородном окружении, а линии в области 30 МГц — ионами Cu^{2+2} . Для объяснения вида спектра ЯКР в образце 2 ($y=6.8$) учтем, что в результате удаления одного атома кислорода из цепочек [11] при уменьшении y в ромбической фазе один ион Cu^{2+1} оказывается в трехкратном кислородном окружении, а один из остающихся в решетке электронов переводит еще один ион Cu^{2+1} в Cu^{+1} , находящийся также в трехкратном окружении. Второй же электрон компенсирует одну дырку на кислороде в плоскости Cu_2 . Ионы Cu^{2+1} в трехкратном окружении должны индуцировать сигнал ЯКР на частоте, близкой к частоте ЯКР Cu^{2+1} в образце 3 ($y=6.1$). Это дает основание приписать правое крыло линий ЯКР в области 20 МГц для образца 2 ионам Cu^{2+1} в трехкратном окружении. Сигнал же от ионов Cu^{+1} в трехкратном кислородном окружении, по-видимому, накладывается на сигнал от Cu^{2+2} , т. е. находится вблизи частоты ЯКР Cu^{+1} в двукратном окружении для тетрагонального образца. В таком случае на частоте ЯКР сильнее сказывается заряд иона меди, а не кратность ближайшего кислородного окружения.

Отметим, что режим обработки керамики существенно сказывается и на амплитуде сигналов ЯКР. Так, уже упомянутый предварительный отжиг образцов при 900 °С в атмосфере кислорода при неизменных остальных стадиях термообработки приводил к значительному увеличению амплитуды сигналов ЯКР. Вопросы влияния режимов обработки ВТСП керамики на характеристики ЯКР нуждаются в дальнейшем изучении.

Список литературы

- [1] Furo I., Jánossy A., Mihály L., Bánki P., Bakanyi I., Heinmaa I., Joon E., Lipmaa E. // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 36. N 10. P. 5690—5693.
- [2] Warren W. W. Jr., Walstedt R. E., Brenner G. F., Cava R. J., Rupp L. W., Batlogg B. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 59. N 16. P. 1860—1863.
- [3] Yamada Y., Ishida K., Kitaoka Y., Asayama K., Tagaki H., Iwabuchi H., Uchida Sh. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1988. V. 57. N 8. P. 2663—2665.
- [4] Yasuoka H., Shimizu T., Ueda Y., Kosuge K. // *J. Phys. Soc. J. Jpn.* 1988. V. 57. N 8. P. 2659—2662.
- [5] Kohori Y., Shibai H., Oda Y., Kohara T., Kitaoka Y., Asayama K. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1988. V. 57. N 9. P. 2912—2915.
- [6] Matsumura M., Jamagata H., Yamada Y., Ishida K., Kitaoka Y., Asayama K., Takagi H., Iwabuchi H., Uchida Sh. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1988. V. 57. N 10. P. 3297—3300.
- [7] Shimizu T., Yasuoka H., Imai T., Tsuda T., Takabatake T., Nakazawa Y., Ischikawa M. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1988. V. 57. N 7. P. 2494—2505.
- [8] Сериков В. В., Богданович А. М., Верховский С. В., Жданов Ю. И., Александров Б. А., Михалев К. Н., Кожевников В. Л., Чешняцкий С. М. // *Письма в ЖЭТФ*. 1988. Т. 47. № 9. С. 451—453.
- [9] Kohori Y., Shibai H., Oda Y., Kitaoka Y., Kohara T., Asayama K. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1988. V. 57. N 9. P. 2905—2907.
- [10] Kishio K., Shimoyama J., Hasegawa T., Kitazawa K., Fueki K. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1987. V. 26. N 7. P. L1228—L1230.
- [11] Tanquada J. M., Heald S. M., Moodenbaugh A. R., Xu Y. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 38. N 13. P. 8893—8899.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
23 ноября 1989 г.