

Министерство образования и науки Российской Федерации
МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(государственный университет)
Факультет общей и прикладной физики
Кафедра физики твердого тела

На правах рукописи

Бычина Ольга Николаевна

ЯМР исследование высокотемпературного сверхпроводника
 $Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_{1,9}CuO_{6\pm x}$

010900 — прикладные математика и физика

Выпускная квалификационная работа
бакалавра естественных наук

Научный руководитель —
кандидат физико-математических наук
О.М. Вяселев

Черноголовка — 2013

Содержание

Введение	2
1 Литературный обзор	3
1.1 Основные понятия ЯМР	3
1.2 Методика измерений	7
1.3 ЯМР в сверхпроводниках	8
2 Описание эксперимента	11
2.1 Описание установки	11
2.2 Образец	12
2.3 Экспериментальные методы	13
3 Результаты эксперимента	17
3.1 Резонансный спектр ядер ^{63}Cu , ^{65}Cu	17
3.2 Измерение скорости спин-решеточной релаксации	19
4 Заключение	22
Список литературы	23

Введение

Исследование сверхпроводимости находится в числе наиболее актуальных областей современной физики конденсированного состояния. В том числе это связано с открытием в 1986 году явления высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в соединениях медных оксидов. Несмотря на большие усилия экспериментаторов и теоретиков, природа этого явления остается не вполне изученной.

Одной из особенностей нормального состояния высокотемпературных сверхпроводников является так называемое псевдощелевое состояние, наблюдающееся в области фазовой диаграммы, соответствующей концентрациям носителей заряда меньше оптимальной, которую обычно называют областью "недодопированных" составов. В этом состоянии плотность электронных состояний на поверхности Ферми понижается при охлаждении ниже определённой температуры $T^* > T_c$. Изучение этой особенности считается важным аспектом для решения ключевой проблемы природы высокотемпературной проводимости — взаимосвязи нормальных и сверхпроводящих свойств ВТСП. Методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) впервые была обнаружена псевдощель, он наиболее широко используется для изучения этого явления.

Цель данной работы — изучение свойств нового ВТСП $Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_{1,9}CuO_{6\pm x}$ методами ЯМР. Этот ВТСП с относительно низкой T_c и H_{c2} , и, соответственно, достаточно большим диапазоном наведённого полем нормального состояния, которое исследуется на наличие псевдощели. В указанном соединении были проведены ЯМР измерения найтовского сдвига и скорости спин-решеточной релаксации на ядрах ^{63}Cu в температурном диапазоне 4,2—300К.

1 Литературный обзор

1.1 Основные понятия ЯМР

Ядра многих атомов в основном состоянии имеют отличный от нуля спиновый момент количества движения \mathbf{J} (целый или полуцелый) и коллинеарный с ним магнитный момент $\boldsymbol{\mu} = \gamma\mathbf{J}$ (рис. 1).

После помещения такого ядра в магнитное поле \mathbf{H} , его ориентация перестает быть случайной. Каждое ядро приобретает дополнительную зеемановскую энергию $-\boldsymbol{\mu}\mathbf{H}$. Направим ось z вдоль приложенного постоянного магнитного поля, тогда гамильтониан имеет вид $\mathbf{H} = -\boldsymbol{\mu}\mathbf{H} = -\gamma\hbar H_0 I_z$.

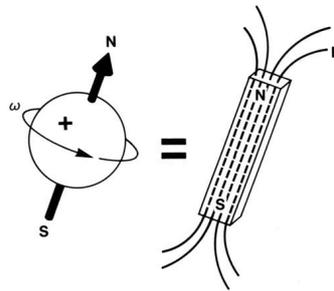


Рис. 1: Заряженные ядра, вращающиеся с частотой $\omega = 2\pi\nu$, создают магнитное поле B . Они эквивалентны магниту, ось которого сонаправлена со спином ядра.

Таким образом возможные значения энергии равны $E = -\gamma\hbar H_0 m$, где $m = I, I - 1, \dots, -I$. Уровни ядер Cu , спин которого $I = 3/2$, эквидистанты и расстояние между ними $\gamma\hbar H_0$ (рис. 2). Для обнаружения такой системы уровней, необходимо включить взаимодействие, которое вызовет переходы между ними.

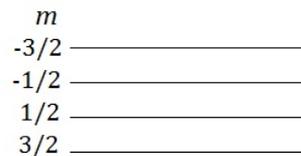


Рис. 2: Уровни энергии для спина $I = 3/2$

В классической теории на магнитный момент $\boldsymbol{\mu}$ в поле \mathbf{H} действует вращательный момент

$$[\boldsymbol{\mu}\mathbf{H}] = \frac{d\mathbf{J}}{dt}. \quad (1)$$

Учитывая, что $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{J}$ получаем

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma[\boldsymbol{\mu}\mathbf{H}]. \quad (2)$$

Как видно из уравнения, если \mathbf{H} не зависит от времени то вектор $\boldsymbol{\mu}$ прецессирует с ларморовской частотой $\omega_0 = \gamma H_0$ описывает конус (рис. 3).

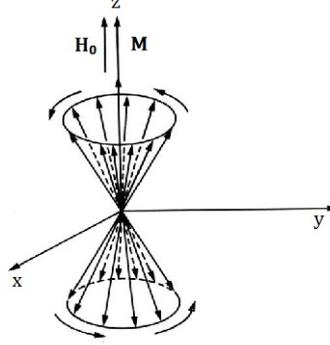


Рис. 3: Прецессия магнитных моментов ядер.

Если предположить некоторый характер зависимости \mathbf{H} от времени, то тогда для решения (2) удобно перейти к вращающейся системе координат. Известно, что если некоторая система координат вращается по отношению к лабораторной с угловой скоростью ω , то производная вектора $\mathbf{A}(t)$ по времени в лабораторной системе координат $\frac{d\mathbf{A}}{dt}$ и производная этого же вектора во вращающейся системе $\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t}$ связаны соотношением:

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} + [\omega\mathbf{A}]. \quad (3)$$

Комбинируя уравнения (2) и (3), получаем:

$$\frac{\partial\mathbf{H}}{\partial t} = \gamma \left[\boldsymbol{\mu} \left(\mathbf{H} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} \right) \right] \quad (4)$$

То есть уравнение движение вектора $\boldsymbol{\mu}$ во вращающейся системе координат будет совпадать с лабораторным, если ввести эффективное поле $\mathbf{H}_{eff} = \mathbf{H} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma}$. Выберем внешнее поле \mathbf{H} , состоящее из постоянного поля $\mathbf{H}_0 = \mathbf{k}H_0 =$ и \mathbf{H}_1 вращающегося вокруг него с ω . Направим вращающуюся ось x вдоль \mathbf{H}_1 , тогда значение эффективного поля определяется выражением

$$\mathbf{H}_{eff} = \left(H_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right) \mathbf{k} + H_1 \mathbf{i}. \quad (5)$$

Магнитный момент прецессирует вокруг направления \mathbf{H}_{eff} с угловой частотой γH_{eff} . Причем значение угла θ между векторами \mathbf{H}_e и \mathbf{H}_0 однозначно определено соотношением

$$\text{tg } \theta = \frac{\omega_1}{\omega_0 - \omega}. \quad (6)$$

Движение момента периодически. Если в момент времени $t = 0$ магнитный момент направлен вдоль оси z , то через время t угол α между ними будет определяться следующим образом

$$\cos \alpha = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos at = 1 - 2 \sin^2 \theta \sin^2 \frac{at}{2}, \quad (7)$$

где $a = -[(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2]^{\frac{1}{2}}$. Если выполнено условие резонанса $\omega = \gamma H_0$, то $\mathbf{H}_{eff} = \mathbf{i}H_1$. В этом случае магнитный момент прецессирует в плоскости (y, z) , перпендикулярно полю \mathbf{H}_1 . Если поле включить на короткий промежуток времени t_ω , то момент повернется на угол $\alpha = \gamma H_1 t_\omega$.

Если в веществе имеется некоторое взаимодействие между ядерными спинами и окружающей средой (так называемой «решеткой»), то происходит обмен энергией между этими системами. Распределение Больцмана:

$$N_\pm \sim e^{-E_\pm/kT} \quad (8)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Равновесные заселенности удовлетворяют соотношению:

$$\frac{N_-^0}{N_+^0} = \frac{W_\uparrow}{W_\downarrow} = e^{-\Delta E/kT} \quad (9)$$

существование незначительной разницы в заселенностях приводит к тому, что в постоянном магнитном поле возникает результирующая макроскопическая намагниченность. Вероятность перехода в единицу времени, следующая из нестационарной теории возмущений, имеет вид

$$W_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar} |(b|V|a)|^2 \delta(E_a - E_b - \hbar\omega) \quad (10)$$

$$\frac{dn}{dt} = N(W_\downarrow - W_\uparrow) - n(W_\uparrow + W_\downarrow) \quad (11)$$

$n(t)$ —относительное отклонение от равновесия. В стационарном состоянии

$$n = \frac{n_0}{1 + 2WT_1} \quad (12)$$

$$\frac{1}{T_1} = (W_\uparrow + W_\downarrow) \quad (13)$$

Скорость поглощения энергии в этом случае определяется следующим образом

$$\frac{dE}{dt} = n_0 \hbar \omega \frac{W}{1 + 2WT_1} \quad (14)$$

Движение ансамбля свободных спинов может быть описано уравнением $\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma[\mathbf{M}\mathbf{H}]$. Стремление намагниченности к равновесному значению $M_z = M_0 = \chi_0 H_0$ в

постоянном поле $H_z = H_0$ описывается уравнением $\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1}$, где T_1 - это время продольной релаксации. Затухание поперечной намагниченности может быть представлено уравнениями: $\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2}$, $\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}$, где T_2 - время поперечной релаксации (связано с магнитными полями, действующими со стороны магнитных моментов одних ядер на магнитные моменты других). Существует широкий ряд механизмов релаксации, порождаемых известными типами ядерных взаимодействий в сочетании с каждым из возможных типов движений (степеней свободы). Большинство из механизмов обусловлено следующими причинами:

- диполь-дипольным взаимодействием магнитных ядер между собой
- флуктуацией локальных полей
- взаимодействием квадрупольных моментов ядер, имеющих спин больше 1/2, с градиентами электрических полей
- мощными магнитными полями, создаваемыми спинами неспаренных электронов парамагнитных примесей в исследуемых образцах

Если внешнее поле состоит из постоянной части и относительно слабой радиочастотной, то поведение вектора макроскопической намагниченности во внешнем магнитном поле можно описать уравнениями Блоха, исходя из вышеперечисленных принципов:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma[\mathbf{MH}]_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (15)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma[\mathbf{MH}]_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (16)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma[\mathbf{MH}]_z - \frac{M_z - M_0}{T_1}. \quad (17)$$

В случае малых переменных полей H_1 , при $M_0 = \chi_0 H_0$ и линейно поляризованном магнитном поле $H_x(t) = H_{x0} \cos \omega t$, $2H_1 = H_{x0}$

$$\chi = \chi' - i\chi'' \quad (18)$$

$$\chi' = \frac{\chi_0}{2} \omega_0 T_2 \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} \quad (19)$$

$$\chi'' = \frac{\chi_0}{2} \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} \quad (20)$$

$$M_x(t) = \chi H_x(t) \quad (21)$$

При заполнении катушки магнитным материалом с магнитной восприимчивостью $\chi(\omega)$ её индуктивность определяется соотношением:

$$L = L_0(1 + 4\pi\chi(\omega)) \quad (22)$$

Тогда между амплитудой переменного магнитного поля, χ'' и поглощаемой мощностью можно установить связь (23), также средняя мощность рассеиваемая на ядрах может быть выражена через вероятности переходов.

$$\bar{P} = \frac{1}{2}\omega H_{x0}^2 \chi'' V = \frac{1}{2}i_0^2 L_0 \omega 4\pi \chi'' \quad (23)$$

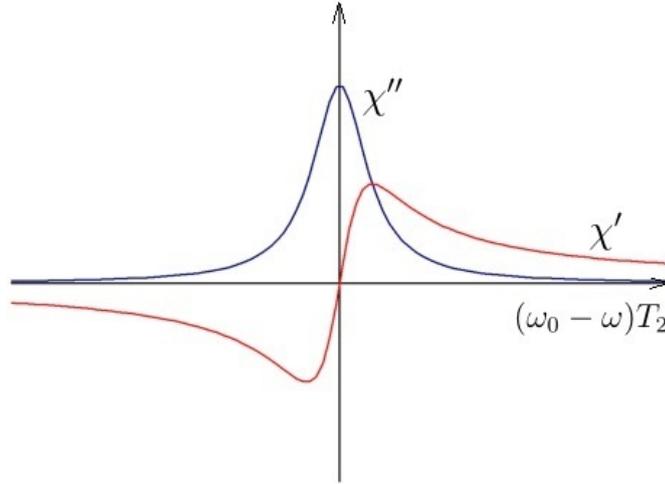


Рис. 4: Зависимость полученных из уравнений Блоха величин χ' и χ'' от $(\omega_0 - \omega)T_2$.

1.2 Методика измерений

Метод спинового эха. Затухание прецессирующей поперечной намагниченности после 90° -импульса, вызванное интерференцией между вкладками от магнитных моментов различных частей образца, прецессирующих с различными ларморовскими частотами, не является необратимым явлением. В поле с общей неоднородностью в пределах образца δH время жизни прецессирующей намагниченности имеет порядок $(\gamma\delta H)^{-1}$. После 180° -импульса, отделенного от первого 90° -импульса интервалом времени τ (который может быть гораздо больше, чем $(\gamma\delta H)^{-1}$), в момент времени 2τ наблюдается сфазирование всех элементарных моментов и восстановление полной поперечной намагниченности, созданной первым импульсом (рис. 5). Эту намагниченность, которая вновь исчезнет за время $\gamma\delta H$ можно восстанавливать в моменты времени $4\tau, 6\tau, \dots, 2n\tau, \dots$ путем наложения последовательных 180° -импульсов в моменты времени $3\tau, 5\tau, \dots, (2n-1)\tau, \dots$ Полностью обратимое поведение намагниченности, описываемое таким способом, связано с предположением о наличии свободных спинов.

В реальном образце на спины действуют внутренние магнитные поля, возникающие в результате связей с соседними ядерными спинами или с электронными спинами, если вещество не является идеально диамагнитным. Кроме того, на квадрупольные моменты

ядер действуют локальные электрические поля. Считая, что эти условия удовлетворяются, рассмотрим последовательность опытов, каждый из которых начинается с поворота равновесной ядерной намагниченности M_0 90° -импульсом, за которым через время τ , различное в каждом опыте, следует 180° -импульс. Амплитуда эха, наблюдаемого в момент времени 2τ

$$A \propto \exp \left[-\frac{2\tau}{T_2} - \frac{2}{3}\tau^3 \gamma^2 G^2 D \right] = \exp \left[-\frac{2\tau}{T_2^*} \right] \quad (24)$$

G — градиент магнитного поля, D — коэффициент диффузии. Если рассматривать последовательность с временем повторения t , то амплитуда сигнала после преобразования Фурье определяется соотношением:

$$A \propto \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \right) e^{-\frac{2\tau}{T_2}} \quad (25)$$

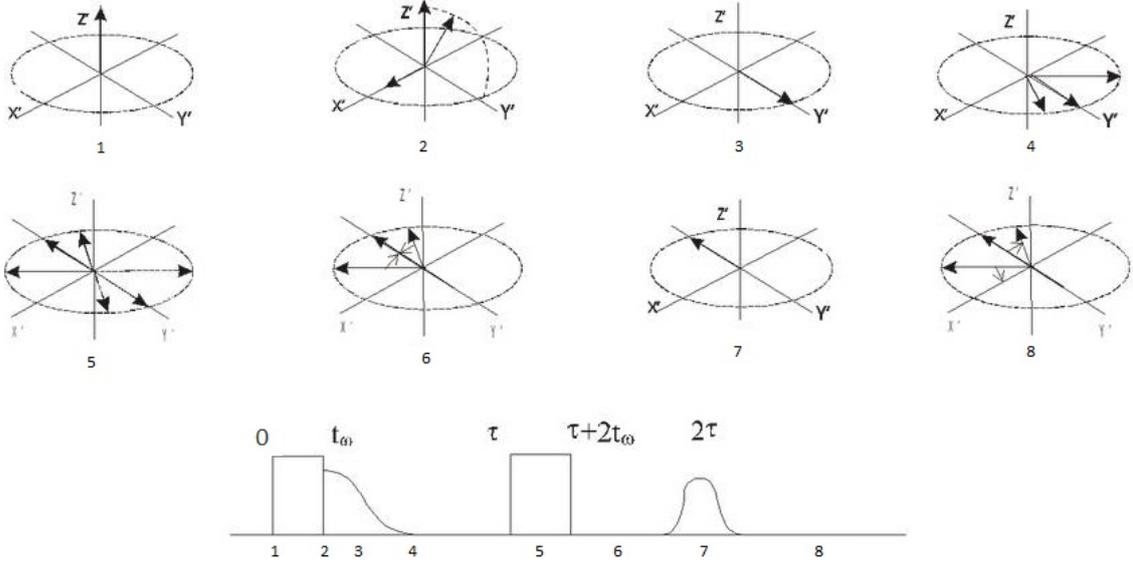


Рис. 5: Метод Хана (спин-эхо) $90^\circ, \tau, 180^\circ, \tau$.

1.3 ЯМР в сверхпроводниках

Форма линии $f(\omega)$, уширение и сдвиг относительно частоты ω_0 , зависят от электрических и магнитных взаимодействий ядра с его окружением. Сильные электростатические взаимодействия обусловлены квадрупольными моментами ядер, для спина $I > \frac{1}{2}$. Магнитные взаимодействия ядер с электронами обусловлены магнитными полями, возникающими либо благодаря движению электрических зарядов, либо вследствие наличия магнитных моментов, связанных со спином электронов. Первая причина приводит к появлению химических сдвигов, вторая — к появлению найтовских сдвигов. Сдвиг

Найта обусловлен тем, что электроны распределены в металле не равномерно, а имеют большую вероятность находиться вблизи ядра. Такая локализация приводит к тому, что локальное поле вблизи ядра сильно увеличивается, и это вызывает наблюдаемое смещение линии. В блоховском приближении $\psi_{ks} = u_k e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \psi_s$, где $u_k(\mathbf{r})$ — модулирующая функция, ψ_s — спиновая волновая функция, формула для найтовского смещения имеет вид:

$$K = \frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{\Delta H}{H_0} = \frac{8\pi}{3} \langle |u_k(0)|^2 \rangle_{E_F} \chi^s \quad (26)$$

Здесь χ^s — полная спиновая восприимчивость электронов. Поведение χ^s и, соответственно K при $T < T_c$ может быть представлено функцией Иосиды (описывающей долю нормальных электронов в сверхпроводнике) $Y(T)$ (рис. 6):

$$\chi^s = \frac{\partial M}{\partial H} = \chi^n Y(T) \quad (27)$$

$$Y(T) = \int \frac{d\Omega}{4\pi} Y(\mathbf{k}, T) = \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{1}{4T} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\xi}{\text{ch}^2(E_{\mathbf{k}}/2T)}, \quad E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi^2 + \Delta^2 |g(\mathbf{k})|^2} \quad (28)$$

Таким образом в области $T < T_c$ происходит быстрый спад величины найтовского сдвига.

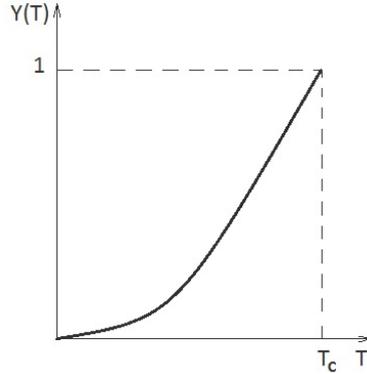


Рис. 6: Общий вид функции Иосиды.

Система приходит к тепловому равновесию за счет динамической связи между спиновой системой и ее окружением. Скорость спин-решеточной релаксации в металлах удовлетворяет закону Корринги:

$$T_1 K^2 T = \frac{\hbar}{4\pi k} \frac{\gamma_e^2}{\gamma_n^2} \quad (29)$$

В обычных сверхпроводниках, при низких температурах $T \ll T_c$ скорость релаксации описывается экспонентой:

$$\frac{1}{T_1} \propto e^{-\frac{\Delta(0)}{k_B T}} \quad (30)$$

В ВТСП-системах могут наблюдаться псевдощелевые состояния, наблюдающиеся в области $T^* > T_c$ (рис. 7), соответствующей концентрациям носителей тока меньше оптимальной (недодопированные состояния). Для ВТСП-систем в нормальном состоянии образование псевдощели проявляется в уменьшении сдвига Найта и $(T_1T)^{-1}$ при $T < T^*$. Уменьшение этих величин связывается с падением плотности электронных состояний на уровне Ферми.

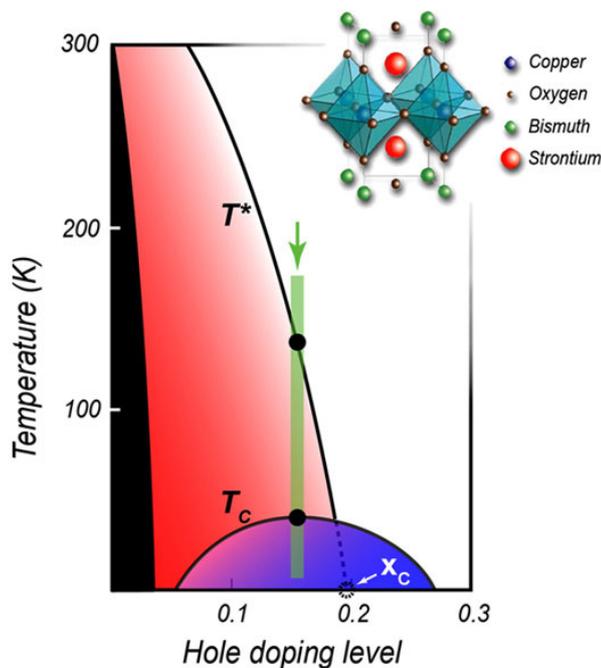


Рис. 7: Фазовая диаграмма соединения $Pb - Bi2201$ ($Pb_{0,55}Bi_{1,5}Sr_{1,6}La_{0,4}CuO_{6+\delta}$) в зависимости от его температуры и уровня допирования носителями заряда. Черная область соответствует антиферромагнитной фазе вещества (образец не допирован). При увеличении допирования: куполообразная синяя область ниже T_c задает сверхпроводящую область, псевдощелевая фаза — красная область. T^* определяет температуру, при которой появляется псевдощель. Белая область — нормальное металлическое состояние.

2 Описание эксперимента

2.1 Описание установки

Снятие спектра ЯМР и зависимости скорости спин-решеточной релаксации ядер Cu^{63} производилось на спектрометре Bruker MSL-300, задание и поддержание температуры в криостате Oxford CF-1200 осуществлялось контроллером Oxford Instruments ИТС-4. Стабильность температуры во всём диапазоне измерений была не ниже $\pm 0,5 K$, использовался термометр CERNOX с низким магнетосопротивлением.

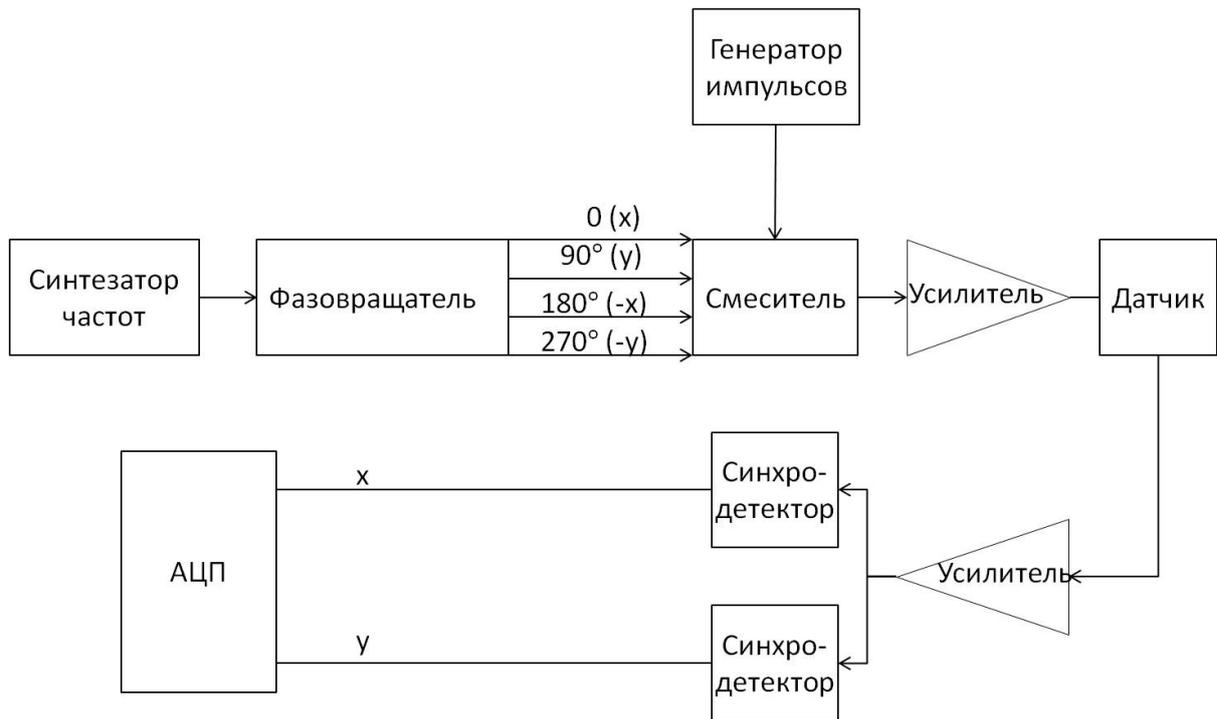


Рис. 8: Упрощенная блок-схема установки.

Датчик установки представлял собой параллельно-последовательный контур (рис. 9). Его параметры подобраны для работы в диапазоне 75—90 МГц, настройка датчика на определённую частоту производилась конденсаторами согласования и настройки. Условие резонанса датчика — $ImZ(\omega) = 0$, условие согласования — $ReZ(\omega) = 50$. Были намотаны радиочастотные измерительные катушки с нужной индуктивностью, подобранные под параметры образца. В дальнейшем использовалась одна, сделанная для образца больших размеров (уровень сигнал-шум выше).

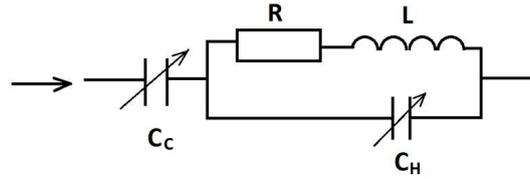


Рис. 9: Датчик.

2.2 Образец

В эксперименте использовался образец $Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_{1,9}CuO_{6\pm x}$ (рис. 10), массой 200 мг. Кристалл вырастил А.Н. Малюк (Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden). Выращенный кристалл был отожжен в атмосфере Ar . Далее он был наклеен на кварцевую подложку и помещен в измерительную катушку. При этом кристалл ориентировался таким образом, чтобы $H_0 \parallel c$, при такой позиции максимальна частота линии перехода для ядер ^{63}Cu . Сверхпроводимость кристалла была измерена по изменению резонансной частоты датчика ЯМР в нулевом поле и в поле $7T$ (рис. 12).

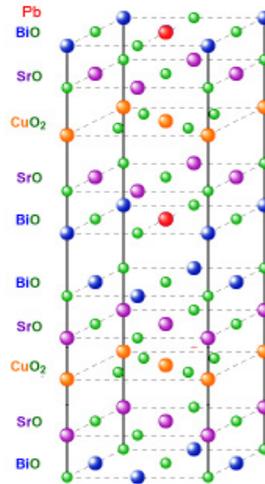


Рис. 10: Кристаллическая структура $Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_{1,9}CuO_{6\pm x}$.

Как видно из графика, температура перехода в нулевом постоянном магнитном поле $\approx 15K$, в то время как в поле $7T$ отклонение от нормального состояния заметно при $T < 10K$.

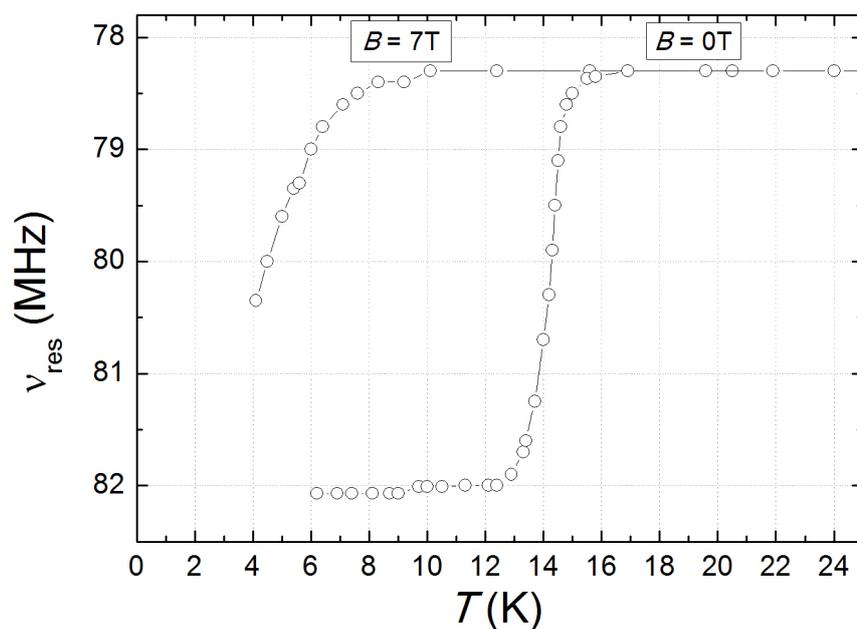


Рис. 11: Изменение резонансной частоты на сверхпроводящем переходе при $B = 0T$ и $B = 7T$.

2.3 Экспериментальные методы

В ходе эксперимента для снятия ЯМР-спектров применялись стандартные импульсные последовательности: спин-эхо, насыщение-восстановление, инверсия-восстановление. Параметры импульсной последовательности: $\frac{\pi}{2} \sim 2\mu s$, $\tau(\frac{\pi}{2} \rightarrow \pi) \sim 20\mu s$, усреднение по 16 - 4000 экспериментов в зависимости от температуры.

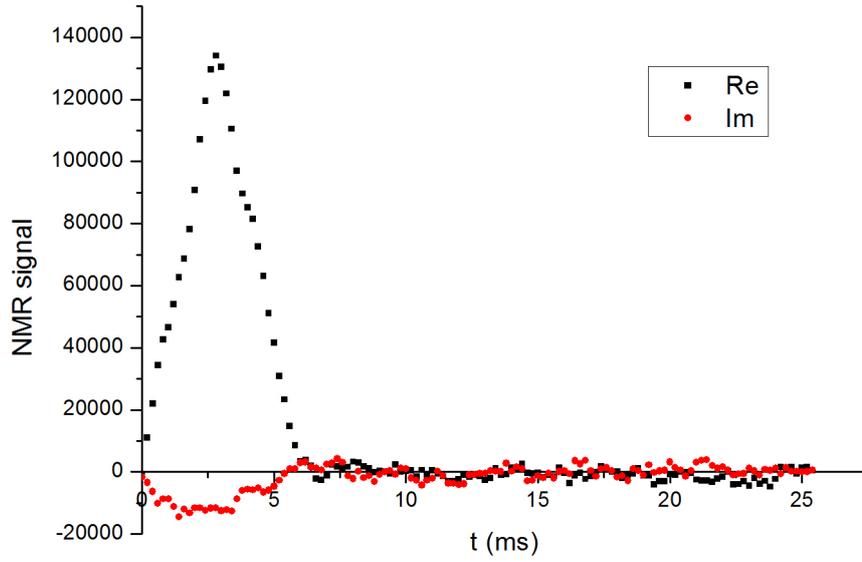


Рис. 12: Пример наблюдаемого сигнала ЯМР спин-эхо.

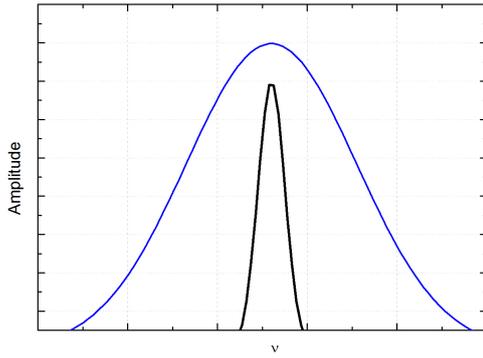
Фурье-преобразование сигнала даёт синус $S(\omega)$ и косинус $C(\omega)$ преобразования, в результате их линейной комбинации получаем спектр поглощения ЯМР:

$$A(\omega) = pC(\omega) + \sqrt{1 - p^2}S(\omega) \quad (31)$$

. Поэтому необходимо проводить фазовую коррекцию, выбор параметра p . Частотный спектр прямоугольного радиоимпульса имеет вид

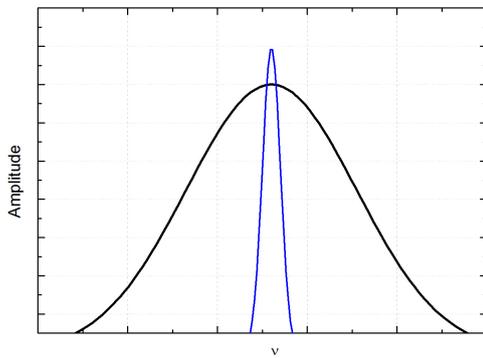
$$F(\omega) = \frac{\sin(\omega t_p)}{\omega t_p} \quad (32)$$

, таким образом в частотном диапазоне импульс такой длительности занимает область $\omega_0 \pm 1/t_p$. Если ширина линии поглощения ЯМР на половине высоты равна $\Delta_{1/2}$, то возможны следующие соотношения между длительностью импульса и $\Delta_{1/2}$:



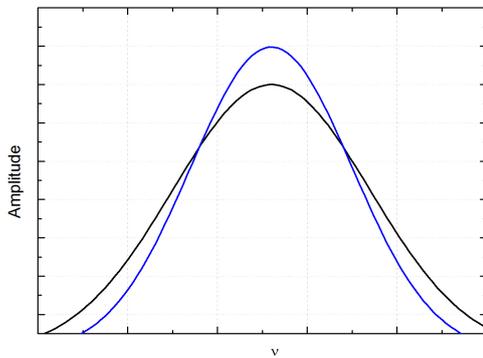
1) $\Delta_{1/2} \ll 1/t_p$

В этом случае интенсивность облучения можно считать одинаковой в диапазоне частот, занимаемой линией поглощения. Выбор p осуществляется исходя из того, что косинус и синус после преобразования дают кривые дисперсии и поглощения.



2) $\Delta_{1/2} \gg 1/t_p$

Если выполнен этот случай, то все спины имеют приблизительно одинаковую частоту прецессии, тогда форма полученного сигнала определяется формой радиочастотного импульса. Таким образом снимают спектры очень широких линий.



3) $\Delta_{1/2} \approx 1/t_p$

При таком соотношении, мощность облучения на краях резонансной линии существенно меньше, чем в центре, в результате этого, полученный спектр будет уже реального. Суммирование квадратов $S(\omega)$ и $C(\omega)$ при $\omega = \omega_p$ даст интенсивность поглощения на частоте ω_p .

Спектр представленного образца (рис. 13) соответствует случаю $\Delta_{1/2} > 1/t_p$, поэтому он снят по точкам.

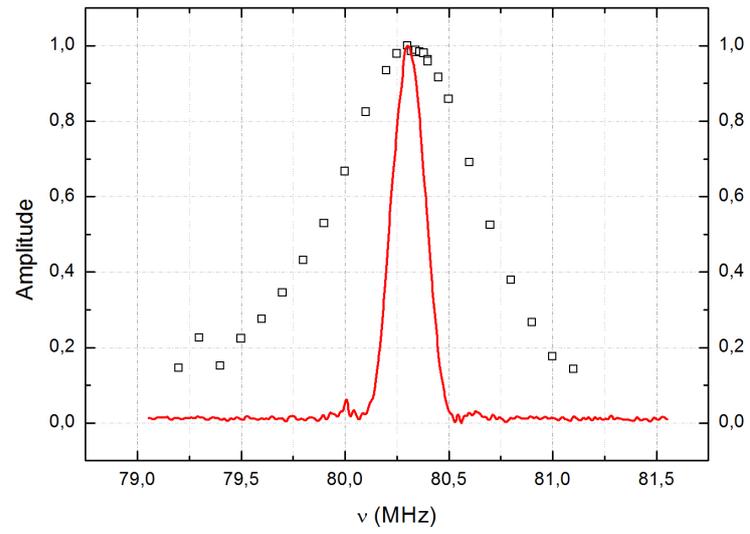


Рис. 13: Спектр ядер ^{63}Cu , снятый при температуре 50 К. Сплошной линией показан фурье-образ половины сигнала спин-эха. Квадраты — интегралы спин-эхо, снятые при разных частотах.

3 Результаты эксперимента

3.1 Резонансный спектр ядер ^{63}Cu , ^{65}Cu

Спектры ядер ^{63}Cu и ^{65}Cu образца $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{1,9}\text{CuO}_{6\pm x}$ в магнитном поле $H_0 = 7T$, сняты по точкам, при температуре 50К (рис. 14). Спектры хорошо аппроксимируются кривыми Гаусса. Сдвиг резонансной частоты для ^{63}Cu $\nu = 80,3\text{МГц}$ относительно значения $\nu_0 = \gamma H_0 = 78,95\text{МГц}$ определяется сверхтонкими взаимодействиями. Отношение интегралов кривых ^{63}Cu и $^{65}\text{Cu} \approx 2 : 1$, что соответствует распространённости этих стабильных изотопов в природе — 69 и 31 атомных процентов соответственно.

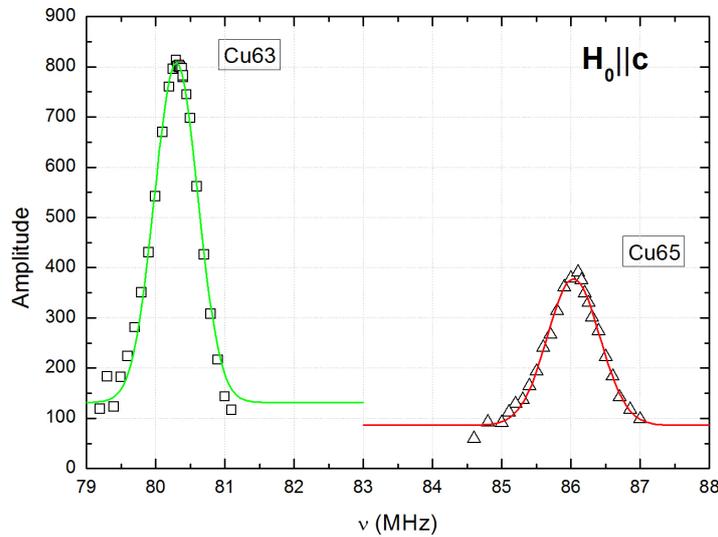


Рис. 14: Спектр ядер ^{63}Cu и ^{65}Cu образца $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{1,9}\text{CuO}_{6\pm x}$ в магнитном поле $H_0 = 7T$, при $T = 50\text{K}$, $H_0 \parallel c$.

Спектр ядер ^{63}Cu (рис. 15) как-либо значительно не меняется при изменении температуры от комнатной до 50 К. Однако в области более низких температур смещается резонансная частота и меняется ширина на половине высоты (рис. 16). При этом, во всём интервале температур, линии спектров хорошо аппроксимируются кривыми Гаусса. Тогда величина сдвига Найта не зависит от температуры в диапазоне $300\text{K} - 50\text{K}$ (разброс точек в пределах погрешности) и падает при температурах $< 50\text{K}$ (рис. 17). При таких температурах образец еще не является сверхпроводником, но по-видимому уже проявляет некоторые сверхпроводящие свойства.

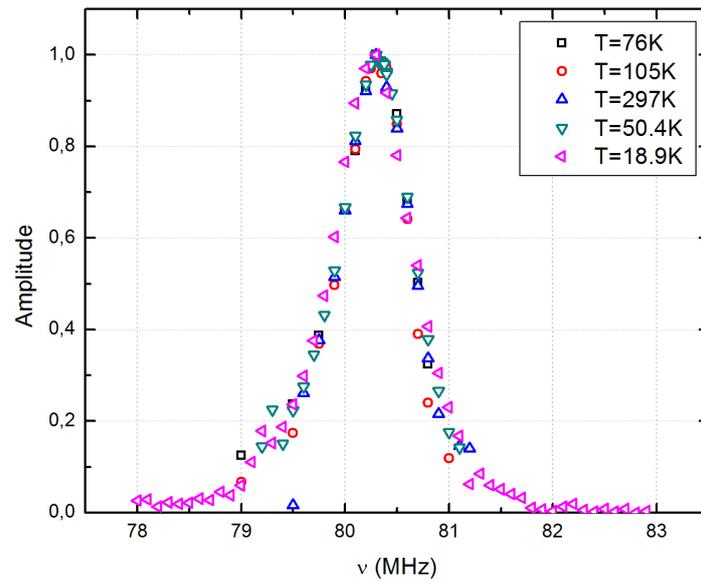


Рис. 15: Спектры ядер ^{63}Cu в магнитном поле $H_0 = 7T$.

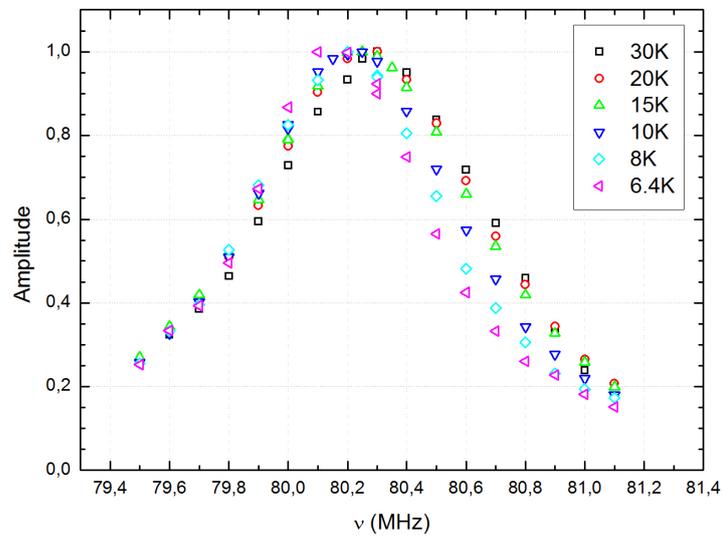


Рис. 16: Спектры ядер ^{63}Cu в магнитном поле $H_0 = 7T$.

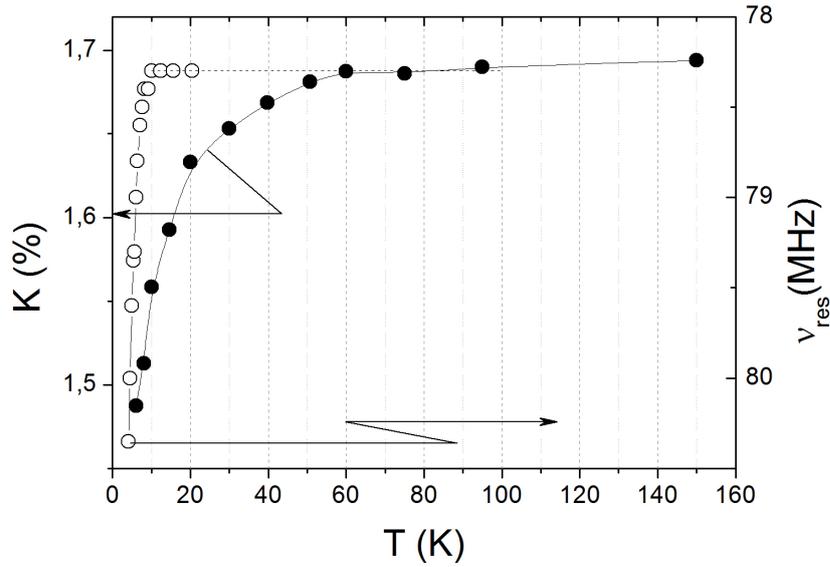


Рис. 17: Зависимость сдвига Найта и резонансной частоты ядер ^{63}Cu от температуры.

3.2 Измерение скорости спин-решеточной релаксации

Для измерения скорости спин-решеточной релаксации использовался метод насыщения-восстановления со следующей последовательностью импульсов:

$$\left(\frac{\pi}{2}-\tau_1\right)_n-\tau-\left(\frac{\pi}{2}-\tau_2-\pi\right)$$

Времена спин-решеточной релаксации были получены путем аппроксимации кривой зависимости интеграла второй половины спинового эха от τ (рис. 18) по формуле:

$$A(\tau) = A(\infty)(1 - 0,9e^{-6\tau/T_1} - 0,1e^{-\tau/T_1}) \quad (33)$$

где τ - длительность варьируемая в диапазоне $2\mu\text{s}-100\text{ms}$, T_1 - время релаксации. В ходе эксперимента было установлено, что определяющим является магнитный механизм релаксации, для которого выполняется соотношение (34), спин $I = 3/2$, переход $1/2 \rightarrow -1/2$. Для установления теплового равновесия, последовательность импульсов повторялась сначала вхолостую, так как происходит радиочастотный разогрев катушки.

$$\frac{{}^{63}T_1}{{}^{65}T_1} = \left(\frac{{}^{65}\gamma}{{}^{63}\gamma}\right)^2 \quad (34)$$

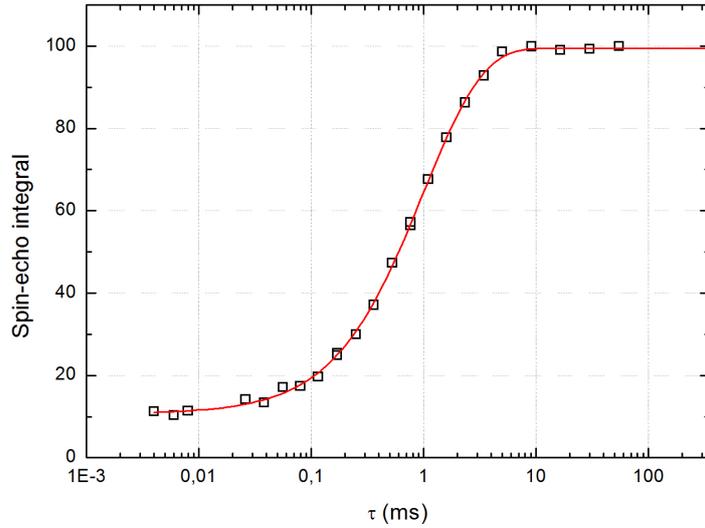


Рис. 18: Интеграл спин-эха в зависимости от τ и аппроксимирующая кривая $A(\tau) = A(\infty)(1 - 0,9e^{-6\tau/T_1} - 0,1e^{-\tau/T_1})$, $T = 8K$.

Скорость релаксации линейна в диапазоне $300\text{--}70K$ (удовлетворяет закону Корринги), при $T^* \sim 70K$ претерпевает излом (рис. 19). Изменения в поведении $(T_1T)^{-1}$ наблюдаются при $T^* \sim 70K$, и резкое падение величины при $T < 20K$ (рис. 20). Таким образом существенные изменения в характере релаксации происходят при T^* значительно превышающей T_c . Качественно температурное поведение $(T_1T)^{-1}$ и K такое же, как и в других подобных ВТСП ($Tl : 2201$, $La - doped Bi : 2201$, $YBaCuO$). Результаты, полученные для $Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_{1,9}CuO_{6\pm x}$, близки к результатам, полученным для соединения $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_{6+\delta}$ [11], при уровне допирования $(1 - x) \sim 0,9$: $T^* \sim 60K$, $T_c \sim 20K$.

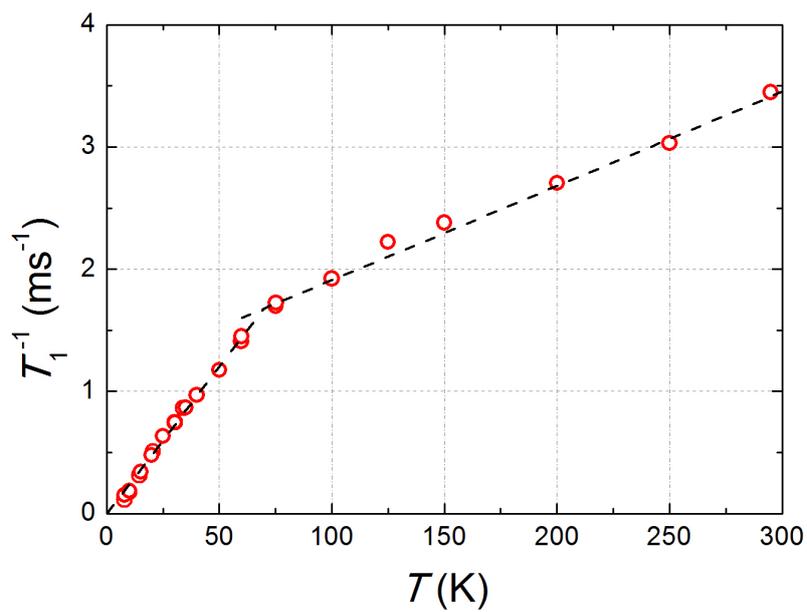


Рис. 19: Температурная зависимость $T_1^{-1}(T)$.

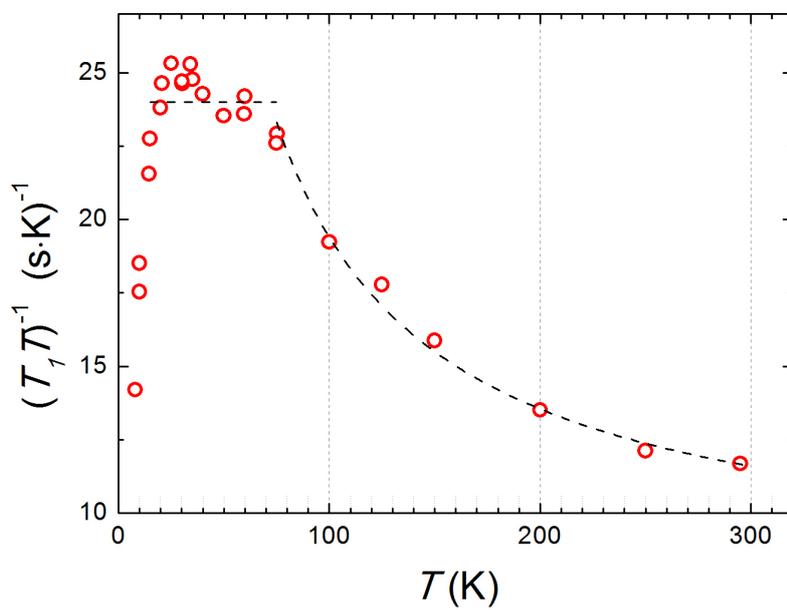


Рис. 20: Температурная зависимость $(T_1 T)^{-1}(T)$.

4 Заключение

Впервые исследованы спектр и температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации, сдвига Найта ^{63}Cu в образце $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{1,9}\text{CuO}_{6\pm x}$ в диапазоне температур 4,2–300K. Магнитное поле не полностью подавило сверхпроводимость, сдвиг T_c в поле 7Т составил $\sim 5\text{K}$. Изменения характера температурной зависимости величины найтовского сдвига начинаются при $T^* \approx 50\text{--}60\text{K}$, а скорости спин-решеточной релаксации при $T^* \approx 60\text{--}70\text{K}$, что гораздо выше, чем $T_c(7\text{T}) = 10\text{K}$ (в магнитном поле $H_0 = 7\text{T}$). При охлаждении ниже температуры T^* (псевдощель) плотность состояний на уровне Ферми понижается. Качественно температурное поведение $(T_1T)^{-1}$ и K совпадает с поведением подобных ВТСП ($\text{Tl} : 2201$, $\text{La} - \text{dopedBi} : 2201$, YBaCuO).

Автор выражает благодарность своему научному руководителю О.М. Вяселеву за обучение экспериментальным методикам, постановку задачи и научное руководство, А.Н. Малюку за изготовление исследуемого образца, Н.С. Степакову за помощь в изготовлении деталей установки.

Список литературы

- [1] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. *Москва: Издательство иностранной литературы*, 1963.
- [2] Ч. Сликтер. Основы теории магнитного резонанса. *Москва: Мир*, 1967.
- [3] Thomas L. James. Fundamentals of NMR. *Department of Pharmaceutical Chemistry University of California*, 1998.
- [4] Ж. Винтер. Магнитный резонанс в металлах. *Москва: Мир*, 1976.
- [5] Douglas E. MacLaughlin. Solid state physics. *Academic press, Vol. 31*, pages 1–68, 1976.
- [6] Т. Фаррар, Э. Беккер. Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР. *Москва: Мир*, 1973.
- [7] M. Takigawa, D.B. Mitzi. NMR Studies of Spin Excitations in Superconducting $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ Single Crystals. *Physical Review Letters, Vol. 73, Num. 9*, pages 1287–1289, 1994.
- [8] K. Fujiwara, Y. Kitaika, K. Ishida, K. Asayama, Y. Shimakawa, T. Manako, Y. Kubo. NMR and NQR studies of superconductivity in heavily doped $Tl_2Ba_2CuO_{6+y}$ with a single CuO_2 plane. *PHYSICA C 184*, pages 207–219, 1991.
- [9] C.P. Slichter, S.E. Barrertt, J.A. Martindale, D.J. Durand, C.H. Pennington, C.A. Klug, K.E. O'Hara, S.M. DeSoto, T. Imai, J.P. Rice, T.A. Friedmann and D.M. Ginsberg. NMR Studies of the Superconducting State of Copper Oxide Superconductors. *Appl. Magn. Reson. 3*, pages 423–448, 1992.
- [10] C.P. Slichter. Magnetic Resonance and Superconductivity: Some History, Ancient and in the Making. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, Vol. 19, Nos. 3–5*, pages 159–166, 2006.
- [11] Shinji Kawasaki, Chengtian Lin, Philip L. Kuhns, Arneil P. Reyes, and Guo-qing Zheng. Carrier-Concentration Dependence of the Pseudogap Ground State of Superconducting $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_{6+\delta}$ Revealed by $^{63,65}Cu$ -Nuclear Magnetic Resonance in Very High Magnetic Fields. *Physical Review Letters, Vol. 150, Num. 137002*, pages 1–4, 2010.