

© 1993 г. Ю.И. Жданов, А.М. Богданович,
Б.А. Алексакин, К.Н. Михалев, В.В. Лаврентьев,
С.В. Верховский, В.В. Сериков, М.В. Садовский*

ИЗМЕНЕНИЯ В ЭЛЕКТРОННОМ СПЕКТРЕ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ ПРИ РАДИАЦИОННОМ РАЗУПОРЯДОЧЕНИИ: ДАННЫЕ ЯМР ^{89}Y , ^{63}Cu

В соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$, подвергнутом радиационному разупорядочению быстрыми нейтронами с $\Phi = 0 + 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ (Φ — поток нейтронов, падающих на облучаемый образец), измерены компоненты тензора ЯМР сдвигов ^{89}Y , ^{63}Cu и скорости спин-решеточной релаксации ядер ^{89}Y с целью получить оценки изменения спинового вклада $\chi_2(q=0)$ в магнитную восприимчивость при создании структурного беспорядка. Полученные результаты свидетельствуют о резком уменьшении плотности электронных состояний вблизи энергии Ферми, завершающемся образованием кулоновской щели на уровне Ферми для несверхпроводящих образцов. Данные ЯМР ^{89}Y дают свидетельства появления при низких температурах антиферромагнитного упорядочения среди локализованных магнитных моментов, возникающих в плоскостях CuO_2 при облучении. Обсуждены особенности спин-решеточной релаксации ядер ^{89}Y в области металлической проводимости, свидетельствующие об андерсоновском переходе металл—диэлектрик в рассматриваемой системе и подтверждающие соответствующее теоретическое рассмотрение.

1. Введение

В экспериментальных и теоретических работах, посвященных высокотемпературной сверхпроводимости, предпринимаются значительные усилия для выяснения особенностей основного состояния электронного спектра в сверхпроводящих оксидах на основе меди. Особое внимание уделяется анализу влияния сильных антиферромагнитных

$$Q_{AF} \approx \left\{ \frac{\pi}{a}; \frac{\pi}{a} \right\}$$

флуктуаций спинов атомов меди в перовскитном слое CuO_2 на энергетический спектр “токовых” кислородных состояний [1]. В течение последних двух лет ЯМР исследования соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta = 0,00; 0,37$) [2 — 5] дали убедительные свидетельства существования сильных корреляций между этими двумя типами электронных возбуждений. Поскольку явление высокотемпературной сверхпроводимости в купратах реализуется вблизи перехода из металлического состояния в полупроводниковое, большой интерес пред-

* Сотрудник Института электрофизики Уральского отделения Российской академии наук

ставляет исследование поведения спиновой восприимчивости при создании структурного беспорядка. По-видимому, наиболее "чистым" методом изучения влияния беспорядка на физические свойства высокотемпературных сверхпроводников является радиационное разупорядочение быстрыми нейтронами при низких температурах [6]. В этом случае химический состав соединения сохраняется практически неизменным $\Delta\delta < 0,1$. Рост радиационно созданного структурного беспорядка приводит в свойствах исходного соединения $YBa_2Cu_3O_7$ наряду с быстрым убыванием T_c к росту резких изменений кинетических свойств, указывающих на появление эффектов локализации в энергетическом спектре носителей тока [7, 8]. Поведение удельного сопротивления при относительно малых степенях вводимого беспорядка указывает на непрерывный переход металл—полупроводник. При промежуточных степенях создаваемого нейтронным облучением беспорядка отмечено сосуществование "прыжковой" проводимости и сверхпроводимости с аномальным экспоненциальным ростом от Φ (где Φ — поток нейтронов, падающих на облучаемый образец) абсолютной величины удельного сопротивления. При радиационном разупорядочении в температурной зависимости магнитной восприимчивости появляется вклад Кюри $C/(T + \vartheta)$, свидетельствующий об образовании локализованных магнитных моментов. Концентрация моментов увеличивается пропорционально Φ . При достижении Φ значений, соответствующих полупроводниковому состоянию, ϑ принимает положительное значение, что указывает на наличие антиферромагнитного взаимодействия моментов и возможное их упорядочение. Не зависящий от температуры вклад в магнитную восприимчивость χ_0 также увеличивается при переходе к разупорядоченным образцам с меньшим значениям T_c .

В этой связи представляет интерес исследование локально-чувствительными методами изменений электронных состояний зоны проводимости при переходе металл-полупроводник за счет радиационного разупорядочения. Известно [2 — 5], что значения сдвигов ЯМР на ядрах ^{89}Y и ^{63}Cu связаны с однородным вкладом в спиновую восприимчивость $\chi_s(q = 0)$. В то же время, поведение скорости спин-решеточной релаксации ядер атомов меди в перовскитных плоскостях CuO_2 $T_1^{-1}(^{63}Cu) \cong ^{63}R$, в основном, определяется низкочастотной частью спектра антиферромагнитных спиновых флуктуаций вблизи

$$q \cong Q_{AF} = \left\{ \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \right\}.$$

Значительный интерес вызывают исследования особенностей спин-решеточной релаксации иттрия $T_1^{-1}(^{89}Y) = ^{89}R$. В силу инверсионной симметрии позиции атомов иттрия относительно ближайшего окружения из атомов меди на ядре иттрия происходит компенсация флуктуаций сверхтонких полей, создаваемых спинами медных атомов. В итоге

$$^{89}R \sim T\chi_s(q = 0)\tau_c,$$

где τ_c для металлического состояния определяет время, проводимое электроном с энергией Ферми вблизи резонансного ядра. Для свободного электронного газа $\tau_c \cong a/v_F$. При появлении локализационных эффектов в зоне

проводимости электроны с энергией Ферми должны все большее время проводить вблизи определенных позиций, что приводит к изменению интенсивности на частотах ЯМР флуктуаций сверхтонких полей, создаваемых электронами в месте ядра-зонда. Это приводит к возможности изучения эффектов локализации методом ЯМР.

В данной работе представлены результаты измерений температурных зависимостей сдвига линия ЯМР ^{89}Y , ^{63}Cu и скорости спин-решеточной релаксации ядер ^{89}Y с целью получения сведений о поведении спинового вклада в магнитную восприимчивость в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$, радиационно-разупорядоченном быстрыми нейтронами вплоть до $\Phi = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, приводящих к полупроводниковому состоянию.

2. Образцы и методика эксперимента

Измерения выполнены на керамических образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$. Значение критической температуры образца и ширина перехода ΔT_c в сверхпроводящее состояние определены из диамагнитного отклика при измерениях магнитной восприимчивости на переменном токе. Облучение быстрыми нейтронами ($E > 1 \text{ МэВ}$) проводилось при температуре жидкого азота. Подробное описание результатов нейтронографических и рентгенографических исследований, проведенных на данных образцах, приведено в [9]. Низкотемпературное облучение практически не изменило общее содержание кислорода в образце ($\Delta\delta < 0,1$ даже для несверхпроводящих образцов), вызывая, в основном, перераспределение атомов кислорода по кристаллографическим позициям O4, O5 в плоскости Cu1-O . Сверхпроводимость исчезает при $\Phi > 1,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ в орторомбической фазе.

ЯМР исследования выполнены в интервале $2,2 + 300 \text{ К}$ на керамических образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$, ориентированных в магнитном поле $B = 8 \text{ Тл}$ и подвергнутых облучению потоком нейтронов с $\Phi = 0$ и $T_c^{\text{ons}} = 94,5 \text{ К}$, $\Delta T_c = 3 \text{ К}$; $\Phi = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ и $T_c^{\text{ons}} = 70 \text{ К}$, $\Delta T_c = 8 \text{ К}$; $\Phi = 1,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ и $T_c^{\text{ons}} = 25 \text{ К}$, $\Delta T_c = 10 \text{ К}$; $\Phi = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ и $T_c^{\text{ons}} < 4 \text{ К}$ и $\Phi = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, где T_c^{ons} — температура начала сверхпроводящего перехода.

Запись спектров ЯКР ^{63}Cu осуществлялась на спектрометре ЯМР SXP 4-100 путем фазочувствительного детектирования амплитуды сигнала спинового эха при дискретном изменении частоты приемно-передающего тракта [10]. Измерение скорости спин-решеточной релаксации ^{63}Cu было выполнено в отсутствие магнитного поля на частотах ЯКР с использованием методики насыщения сигнала спинового эха. Спиновое эхо создавалось двухимпульсной последовательностью $\tau - t_{12} - 2\tau$ с $\tau = 2,5 \text{ мкс}$ и $t_{12} < 30 \text{ мкс}$.

Скорость спин-решеточной релаксации для ядер ^{89}Y измерялась в магнитном поле $B_0 = 8,1 \text{ Тл}$ по восстановлению сигнала спинового эха при изменении частоты повторения последовательности радиоимпульсов, формирующих эхо.

Спектры ЯМР ^{89}Y получены для области нормального состояния путем преобразования фурье-сигнала свободной индукции. Значения сдвигов линий

ЯМР ^{89}K определялись относительно положения резонансной линии YCl_3 , растворенного в азотной кислоте, с учетом поправок, обсуждаемых в [5]. Спектры ЯМР ^{63}Cu перехода $m = 1/2 \leftrightarrow -1/2$ были получены для двух ориентаций магнитного поля относительно оси с кристаллов. Регистрировалась амплитуда сигнала спинового эха при дискретном изменении частоты настройки приемно-передающего тракта. В процессе записи выбиралось минимально возможное время задержки между импульсами, формирующими эхо $t_{12} \leq 20$ мкс. Компоненты тензора сдвигов линии ЯМР позиций $\text{Cu}2$ определялись по положению резонансных линий перехода $m = 1/2 \leftrightarrow -1/2$ с учетом измеренных значений частот ЯКР ν_Q [10]. Для позиций $\text{Cu}2$ анализ проводился в предположении аксиальной симметрии тензоров градиента электрического поля и ЯМР сдвигов, при ограничении поправками к сдвигу линий до второго порядка теории возмущений для квадрупольного взаимодействия ядра:

$$\nu_{\parallel} = \nu_0(1 + K_{\parallel}), \quad (1)$$

$$\nu_{\perp} = \nu_0(1 + K_{\perp}) + \frac{3}{16} \frac{\nu_Q^2}{\nu_0}. \quad (2)$$

Здесь ν_0 — значение частоты ЯМР ^{63}Cu в диамагнитном растворе. При разупорядочении происходит рост распределения ΔK_{\perp} и $\Delta \nu_Q$, что приводит к увеличению погрешности определения самих величин. В сверхпроводящем состоянии учет диамагнитных поправок, связанных с вихревой структурой магнитного поля в образце, приводит к смещению резонансной частоты $\nu_{\perp}(\text{Cu}2)$. Для $B_0 = 8,1$ Тл смещение $\Delta \nu_{\perp} < 50$ кГц лежит в пределах погрешности определения центра линии.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Сдвиг линии ЯМР ^{63}Cu

На рис. 1, 2 приведены температурные зависимости сдвигов линии ЯМР ^{63}Cu позиций $\text{Cu}2$ для ориентации оси с кристаллитов параллельно $^{63}K_{\parallel}$ и перпендикулярно $^{63}K_{\perp}$ постоянному магнитному полю. Для исходного образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ ($\Phi = 0$) полученные данные близки к приведенным в [11, 12, 4] и отражают не зависящее от температуры поведение компонент ЯМР сдвига в нормальном состоянии.

По мере разупорядочения уже при малых Φ происходит существенное уменьшение обеих компонент ЯМР сдвига на ядрах Cu . Более того, в образце, облученном нейтронами с $\Phi = 1,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ и стоящем на грани перехода в область несверхпроводящих полупроводниковых образцов, появляется температурная зависимость $^{63}K_{\perp}$ — с понижением температуры наблюдается рост $^{63}K_{\perp}$.

Суммарный сдвиг линии ЯМР ^{63}Cu состоит из двух основных вкладов — спинового K_s и K^L , связанного с ван-флековским парамагнетизмом χ^{vV} $3d$ -атомов меди:

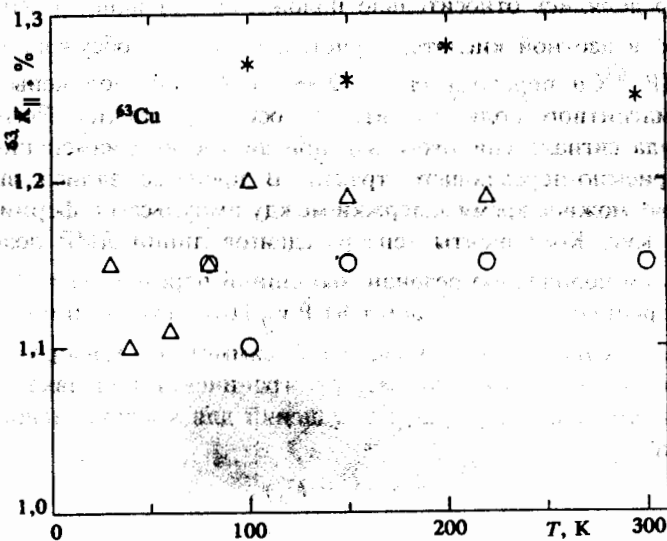


Рис. 1. Температурные зависимости сдвига линии ЯМР $^{63}\text{Cu } K_{||}$ ($c \parallel H_0$) в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$, подвергнутом облучению потоком быстрых нейтронов: * — $\Phi = 0$; o — $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$; Δ — $1,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$

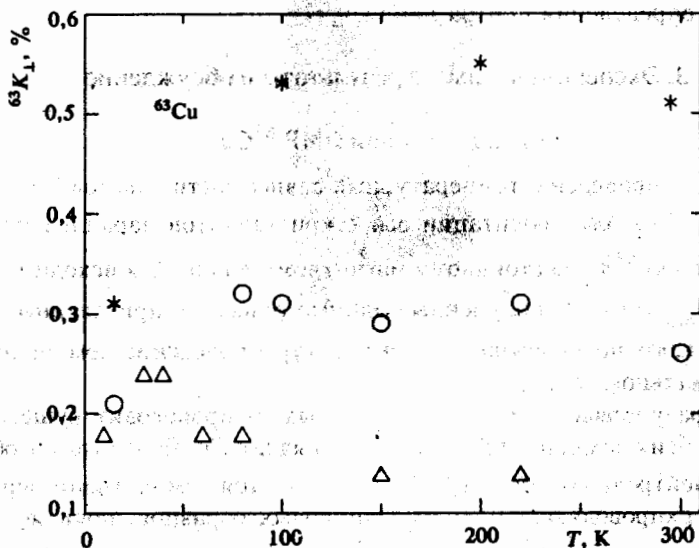


Рис. 2. Температурные зависимости сдвига линии ЯМР $^{63}\text{Cu } K_{\perp}$ ($c \perp H_0$) в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$, подвергнутом облучению потоком быстрых нейтронов: * — $\Phi = 0$; o — $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$; Δ — $1,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$

$${}^{63}K_{\parallel(\perp)} = K_{\parallel(\perp)}^L + K_{s\parallel(\perp)}, \quad (3)$$

$$K_{\alpha\alpha}^L = 4\mu_B^2 \left\langle \frac{1}{r_{3d}^2} \right\rangle \sum_n \frac{|\langle 0 | L_{\alpha} | n \rangle|^2}{E_n - E_0} = 2\mu_B^2 \left\langle \frac{1}{r_{3d}^2} \right\rangle \chi_{\alpha\alpha}^{VV}, \quad (4)$$

$${}^{63}K_{s\parallel(\perp)} = \frac{1}{\mu_B} (A_{\parallel(\perp)} + 4B) \chi_s. \quad (5)$$

Спиновый вклад K_s пропорционален произведению однородной спиновой восприимчивости $\chi_s(q=0)$, предполагаемой (следуя [13]) изотропной, и комбинации сверхтонких констант $A_{\parallel(\perp)}$ и B . Сверхтонкие константы $A_{\alpha\alpha}$ и B соответствуют прямому и наведенному от ближайших атомов меди магнитным сверхтонким взаимодействиям с ядром ${}^{63}\text{Cu}$ в гамильтониане сверхтонких взаимодействий, предложенном в [13] для описания ЯМР на атомах меди Cu2 в плоскостях CuO_2 ,

$$\hat{H} = \sum_i I_i A S_i + \sum_{i \neq j} B I_i S_j. \quad (6)$$

Восприимчивость $\chi_{\alpha\alpha}^{VV}$ определяется взаимным расположением энергетических уровней $3d$ -орбиталей свободных состояний d_{xy} , (d_{xz}, d_{yz}) относительно почти заполненной зоны $d_{x^2-y^2}$, лежащей вблизи энергии Ферми.

Для разделения этих вкладов мы использовали результаты измерения сдвига ЯМР ${}^{63}\text{K}$ в сверхпроводящем состоянии. Из [14] известно, что в исходном $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ при переходе в сверхпроводящее состояние ${}^{63}K_{\parallel}$ практически не изменяется, в то время как ${}^{63}K_{\perp}$ уменьшается существенно по величине. Этот факт нашел объяснение в том, что спиновый вклад ${}^{63}K_{s\parallel}$ ничтожно мал ввиду предполагаемой взаимной компенсации сверхтонких констант ($A_{\parallel} \approx -4B$). Как показывают результаты измерений ${}^{63}K_{\parallel}$ (Cu2) в сверхпроводящем состоянии подобная ситуация остается справедливой и для облученных образцов. Это позволяет заключить, что уменьшение ${}^{63}K_{\parallel}$ с ростом Φ связано с уменьшением χ^{VV} . В работе [12] на основе расчетов положения энергетических уровней $3d^9$ -иона меди в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ было получено соотношение ${}^{63}K_{\parallel}^L / {}^{63}K_{\perp}^L \approx 4$ для смещения орбиталей возбужденных состояний $E_{xy} = 2$ эВ; $(E_{xz}, E_{yz}) = 2,2$ эВ относительно орбиталей основного состояния $E_{x^2-y^2}$.

Мы можем отметить, что при $\Phi = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, соответствующем довольно высокому значению T_c , когда сохраняется металлический характер проводимости образца, это отношение орбитальных сдвигов остается практически неизменным. Однако для образца с $\Phi = 1,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, где наблюдается существенное проявление прыжковой проводимости при $T < 100 \text{ K}$, проис-

ходит резкое уменьшение ${}^{63}K_{\perp}^L$, что приводит к увеличению соотношения ${}^{63}K_{\parallel}^L/{}^{63}K_{\perp}^L$ более чем в два раза. Это может служить указанием на увеличение смещения энергии (относительно основного состояния) состояний E_{xz} , E_{yz} , виртуальные переходы с которых не дают вклада в ${}^{63}K_{\parallel}^L$.

Обратимся к анализу изменения спинового вклада при радиационном разупорядочении. Для исходного $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ уменьшение сдвига K_{\perp} в сверхпроводящем состоянии:

$${}^{63}K_{\perp}(100 \text{ K}) - {}^{63}K_{\perp}(15 \text{ K}) = {}^{63}K_s = 0,26\%$$

близко к литературным данным. Используя значения сверхтонких полей $A_{\perp} = 32 \text{ кЭ}/\mu_B$ и $B = 40,3 \text{ кЭ}/\mu_B$ [14], мы получаем оценку спинового вклада в магнитную восприимчивость для исходного образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$: $\chi_s/2\mu_B^2 = 2,3 \text{ (эВ} \cdot \text{ат.Сu)}^{-1}$. По мере роста Φ происходит уменьшение спинового вклада K_s , что отражает уменьшение однородной части спиновой восприимчивости в облученных образцах. На рис. 3 приведены результаты оценки относительного изменения однородной спиновой восприимчивости $\chi_s(q=0)$ для различных образцов по данным изменения $\Delta {}^{63}K_{\perp}$ при переходе в сверхпроводящее состояние. Поскольку основной вклад в $\chi_s(q=0)$ связан с паулиевским парамагнетизмом электронных состояний вблизи энергии Ферми [6], можно утверждать, что при создании беспорядка в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ убывание критической температуры сопровождается резким уменьшением плотности состояний на уровне Ферми. В настоящий момент трудно указать определяющий фактор наблюдаемого поведения плотности состояний вблизи энергии Ферми при структурном разупорядочении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$. Это может быть вызвано размытием особенности Ван Хофа, наличие которой вблизи

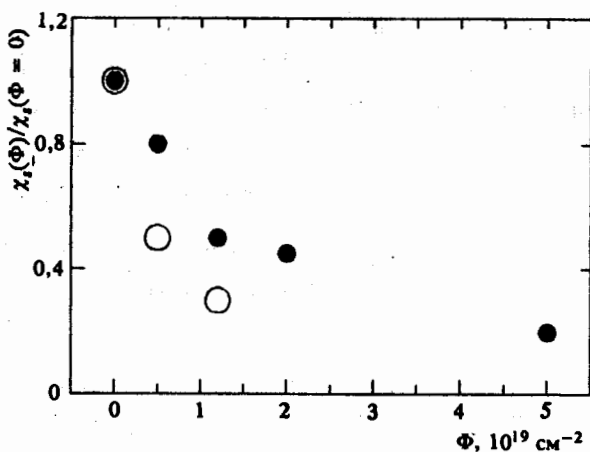


Рис. 3. Поведение спиновой восприимчивости $\chi_s(q=0)$ в зависимости от потока быстрых нейтронов в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$: ● — данные ЯМР ${}^{63}\text{Cu}$ ($T = 300 \text{ K}$); ○ — данные ЯМР ${}^{89}\text{Y}$ ($T = 300 \text{ K}$)

E_F обсуждается в ряде публикаций для упорядоченного соединения. Однако не зависящее от температуры поведение χ в области нормального состояния делает это предположение маловероятным. Скорее всего здесь мы имеем дело с появлением корреляционной "псевдощели" на уровне Ферми, связанной с проявлением эффектов беспорядка в коррелированном электронном газе [15]. На диэлектрической стороне эта "псевдощель" переходит в кулоновскую щель, возникающую из-за взаимодействия электронов, находящихся в локализованных состояниях [16].

При $\Phi > 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ при переходе к несверхпроводящим образцам в спектре ЯМР ^{63}Cu (рис. 4) перехода $m = 1/2 \leftrightarrow -1/2$ присутствует лишь линия, описываемая набором параметров ЯМР сдвигов: $K_b = K_c = 0,25 \pm 5\%$, $K_a = 1,0 \pm 1\%$ — и констант квадрупольной связи: $\nu_Q = 20 \pm 1 \text{ МГц}$, $\eta = 0,85 \pm 5$, соответствующих случаю неаксиально-симметричного тензора градиентов электрического поля на ядре. Подобное изменение наблюдается также в спектрах ядерного квадрупольного резонанса [10]: происходит резкое уменьшение интенсивности линий в области частот $\nu = 28 + 32 \text{ МГц}$, соответствующих положению линий ЯКР позиций $\text{Cu}2$ сверхпроводящих разупорядоченных образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$. Это позволяет предположить, что наблюдаемый спектр ЯМР обусловлен атомами меди, расположенными в позициях $\text{Cu}1$. По-видимому, резкое уменьшение интенсивности линий позиций $\text{Cu}2$ обусловлено образованием локализованных магнитных моментов μ в плоскостях CuO_2 . Дипольные поля, создаваемые локализованным электронным спином, приводят к резкому уменьшению времен релаксации соседних с ним ядер [17]. Принимая $\mu \approx 0,6\mu_B$ и используя значение константы Кюри $C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ К/моль}$ для данного значения Φ , нетрудно оценить, что среднее расстояние между локализованными моментами не превышает $2 + 3a$.

Как отмечалось ранее [10], для образца с $\Phi = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ при понижении температуры наблюдается отклонение от зависимости $C/(T + \vartheta)$ в поведении магнитной восприимчивости ниже 20 К, что свидетельствует о появлении упорядочения среди локализованных моментов. Косвенным подтверждением стремления к упорядочению является дополнительный рост ширины особенностей спектра ЯМР позиций $\text{Cu}1$ и незначительное увеличение сдвига ЯМР в этой области температур. Для $T = 5 \text{ К}$ (рис. 4) $K_b = K_c = 0,30 \pm 5\%$. Для образца с максимальным $\Phi = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ дополнительное уширение особенностей спектра происходит уже при температурах ниже 100 К. Сдвиг низкочастотной части спектра в сторону меньших частот, в основном обусловлен ростом распределения градиента электронного поля в позициях $\text{Cu}1$. Действительно, спектр ЯКР меди для этого значения Φ представляет широкую неоднородно уширенную линию в области частот $18 + 24 \text{ МГц}$ для изотопов ^{63}Cu , ^{65}Cu . Нами были предприняты попытки обнаружить сигнал ЯМР меди в локальном поле при низких температурах в области частот $90 + 100 \text{ МГц}$. При $T = 2,2 \text{ К}$ мы наблюдали во всей области указанных частот слабый сигнал спинового эха с временем спин-спиновой релаксации $T_2 < 5\mu\text{с}$. Столь быстрая релаксация ядерного спина не позволила воспроиз-

вести уверенно спектр полностью. Для этого, по-видимому, необходимо проводить эксперимент при более низких температурах. Ниже мы вернемся к обсуждению вопроса о возможном упорядочении локализованных магнитных моментов в плоскостях CuO_2 , рассмотрев данные ЯМР ^{89}Y ($I = 1/2$). Отсутствие квадрупольных эффектов уширения линии ЯМР иттрия позволяет в этом случае сделать более определенные выводы о наличии магнитного упорядочения [18] среди локализованных моментов в плоскостях CuO_2 для сильно разупорядоченного состояния соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$.

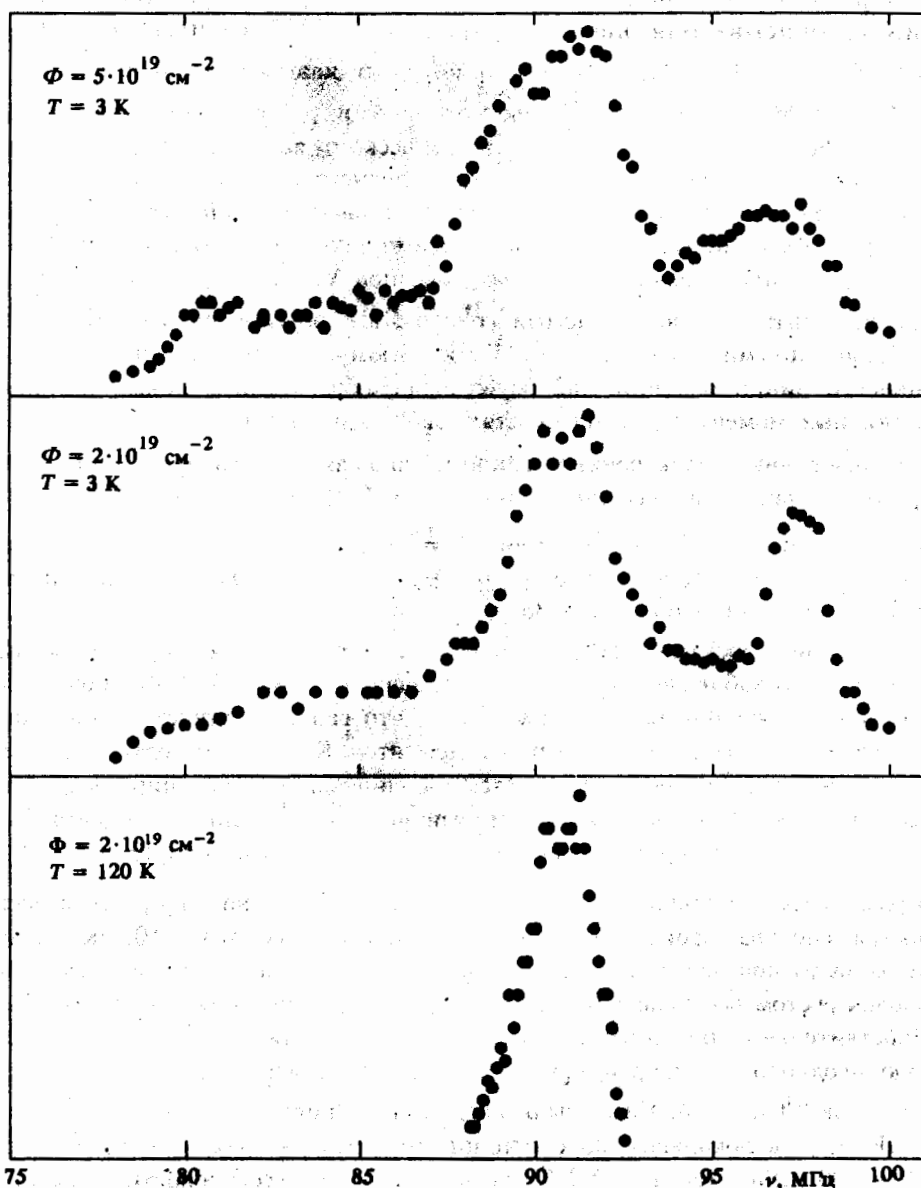


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{63}Cu в неориентированных образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$, подвергнутых облучению потоком быстрых нейтронов, соответствующих несверхпроводящему состоянию

3.2. Сдвиг линии ЯМР и скорость спин-решеточной релаксации ^{89}Y в нормальном состоянии

Данные поведения сдвига линии ЯМР ^{89}K в нормальном состоянии облученных образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ представлены на рис. 5. Для исходного соединения наши результаты находятся в хорошем согласии с данными [5], демонстрируя не зависящее от температуры поведение $^{89}\text{K} = -70 \pm \pm 20$ ррш. При разупорядочении, также как и для ^{63}K , наблюдается уменьшение его абсолютного значения и для $\Phi = 1,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ ^{89}K принимает положительное значение.

С ростом беспорядка появляется температурная зависимость сдвига — при понижении температуры наблюдается уменьшение его абсолютного значения. Рост погрешности определения величины ^{89}K обусловлен, в основном, увеличением неоднородной ширины линии ЯМР ^{89}Y в облученных образцах. Поведение $^{89}\text{K}(T)$, во многом, аналогично температурным зависимостям для образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с близкими значениями T_c . Для иллюстрации на рис. 5 более мелкими значками приведены данные [5] для образцов $\delta = 0,15$ ($T_c = 80 \text{ K}$) и $\delta = 0,49$ ($T_c = 40 \text{ K}$). Подробное обсуждение природы и поведения сдвига ЯМР ^{89}Y для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ дано в [5]. Суммарный сдвиг ЯМР ^{89}Y может быть объяснен двумя вкладками: не зависящим от температуры и содержания кислорода химическим сдвигом заполненных электронных оболочек $^{89}\text{K}_{\text{xc}}$ и сдвигом Найта $^{89}\text{K}_s$:

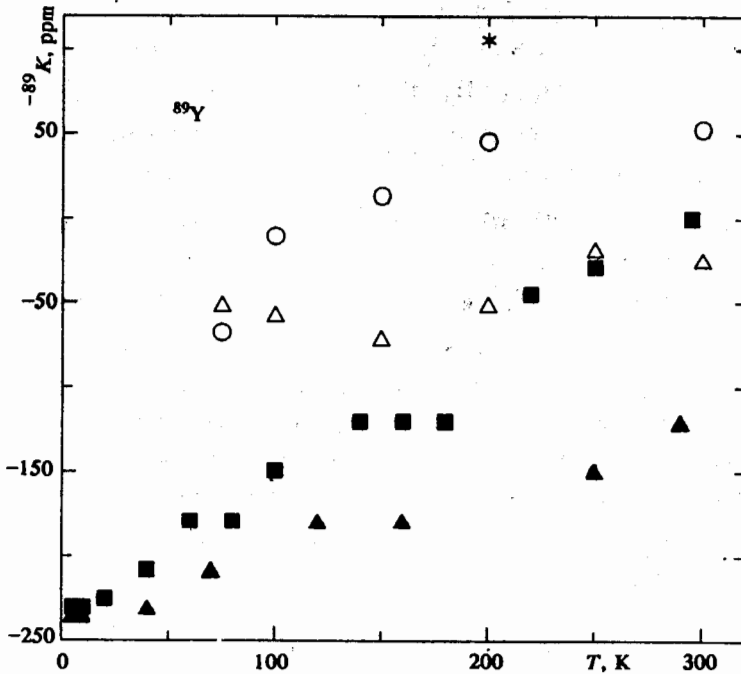


Рис. 5. Поведение сдвига линии ЯМР ^{89}Y для области нормального состояния в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ при различных значениях потоков быстрых нейтронов: * — $\Phi = 0$; o — $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$; Δ — $1,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$; ■ — $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$; \blacktriangle — $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$

$${}^{89}K = {}^{89}K_{xc} + {}^{89}K_s. \quad (7)$$

Последнее слагаемое пропорционально однородной спиновой восприимчивости χ_s . Его отрицательное значение обусловлено эффектами обменной поляризации заполненных оболочек остова электронами молекулярной орбитали $\text{Cu}(3d)-\text{O}(2p\sigma)$, имеющей отличную от нуля спиновую плотность на атоме иттрия. Наличие такой связи $\text{Cu}-\text{O}$, как известно, является отправной точкой при обсуждении различных моделей электронного строения высокотемпературных сверхпроводников с перовскитными слоями CuO_2 . В этом случае поведение ${}^{89}K$ отражает поведение спинового вклада состояний атомов кислорода.

Исследования кристаллических полей редкоземельных ионов Ho^{3+} , Er^{3+} в радиационно разупорядоченных образцах $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [19] показали, что вносимый структурный беспорядок оставляет неизменным ближайшее зарядовое окружение, сохраняя даже масштаб сверхтонких магнитных расщеплений редкоземельного иона. Можно предположить, что отсутствие смещения валентных уровней сохраняется и для Y^{3+} в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$, подвергнутом радиационному разупорядочению. В этом случае можно ожидать неизменность величины химического сдвига ${}^{89}K_{xc}$ при облучении. Это предположение находит подтверждение при рассмотрении данных ЯМР сдвигов иттрия, приведенных на рис. 5 для несверхпроводящих разупорядоченных образцов. При понижении температуры ${}^{89}K$ принимает значение, равное 200 ppm, что близко к величине орбитального сдвига $K_{xc} = 200$ ppm в упорядоченном соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ [20] и $K_{xc} = 155$ ppm в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,85}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,63}$ [21]. Таким образом можно утверждать, что в несверхпроводящих разупорядоченных образцах при понижении температуры величина спинового вклада ${}^{89}K_s$ стремится к значению, близкому к нулевому. Для $\Phi = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ "вымораживание" спинового вклада происходит при температурах ниже 20 К, а для максимального $\Phi = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ ${}^{89}K_s = 0$ при $T < 80$ К. Мы видим, что данные ЯМР ${}^{89}\text{Y}$ подтверждают вывод, сделанный из анализа сдвигов ЯМР ${}^{63}\text{Cu}$ для сверхпроводящих образцов, об уменьшении плотности электронных состояний на уровне Ферми при разупорядочении с образованием щели вблизи энергии Ферми для несверхпроводящих образцов. Следует отметить, что по данным ЯМР ${}^{89}\text{Y}$ крутизна уменьшения $\chi_s(q=0)$ с ростом Φ меньше (рис. 3).

Рост ${}^{89}K$ при увеличении температуры можно связать с температурной зависимостью спинового вклада в магнитную восприимчивость

$$\chi_s(T) = 2\mu_B^2 \int N(E)f(E)dE, \quad (8)$$

где

$$f(E) = 1 / \left(\exp \left\{ -\frac{E - \mu}{kT} \right\} + 1 \right)$$

— функция распределения Ферми. При этом необходимо дополнительно предположить, что значение химического потенциала μ попадает в область энергий внутри образующейся щели в электронном спектре [15].

Обращают на себя внимание противоположные знаки температурных зависимостей $^{89}K(T)$ и $^{63}K_{\perp}(T)$ в наиболее сильно разупорядоченном образце. Подобное поведение трудно понять, считая неизменным значение наведенного на атоме иттрия сверхтонкого поля. Нельзя также исключить возможность появления при разупорядочении дополнительного перераспределения спиновой плотности в области малых q . Последнее утверждение может быть обосновано экспериментами ЯМР ^{17}O на позициях (O2), (O3). В пользу высказанного предположения о появлении пространственной неоднородности спиновой плотности носителей тока, на наш взгляд, свидетельствуют результаты измерения скорости спин-решеточной релаксации на ядрах ^{89}Y , приведенные на рис. 6. Для исследованных сверхпроводящих образцов в области металлического характера проводимости поведение скорости спин-решеточной релаксации ^{89}R в нормальном состоянии удовлетворительно описывается линейной зависимостью с крутизной, возрастающей по мере роста Φ . Такая температурная зависимость характеризует корринговский механизм релаксации в металлах [22]:

$$^{89}R_K = 2\gamma^2 h k_B T H_{CT}^2 \left(\frac{\chi_s}{2\mu_B^2} \right)^2 = 2\gamma^2 h k_B T H_{CT}^2 N^2(E_F). \quad (9)$$

Так как спиновая восприимчивость уменьшается с ростом Φ , данная формула не позволяет понять причину роста скорости спин-решеточной релаксации ^{89}Y в разупорядоченных образцах. В выражении (9), полученном в пределе малых значений времени корреляции электронного движения в зоне проводимости $\omega_N \tau_c = 2\pi\nu_0 \tau_c \ll 1$, подразумевается, что время корреляции τ_c приблизительно равно времени, которое требуется электрону с фермиевской скоростью v_F , чтобы преодолеть расстояние между ближайшими атомами иттрия

$$\tau_c \approx \frac{a}{v_F} \approx hN(E_F). \quad (10)$$

На наш взгляд, с подобной ситуацией в свое время столкнулся Wapen [23] при анализе аномального роста скорости спин-решеточной релаксации в In_2Te_3 для области, где существенно проявление локализационных эффектов в зоне проводимости. Более подробный теоретический анализ проводится в Приложении. Согласно [23] можно следующим образом модифицировать (9) для случая отклонения τ_c от значения (10) для свободных электронов:

$$^{89}R = \frac{^{89}\gamma^2 h k_B}{2\mu_B^2} ^{89}K_s^2 T \frac{\tau_c}{hN(E_F)} = \frac{^{89}\gamma^2 h k_B}{2\mu_B^2} ^{89}K_s^2 T \eta, \quad (11)$$

где $\eta = R/R_K$ — параметр усиления, связанный с ростом времени пребывания электрона вблизи ЯМР ядра, вызванным приближением к локализационному

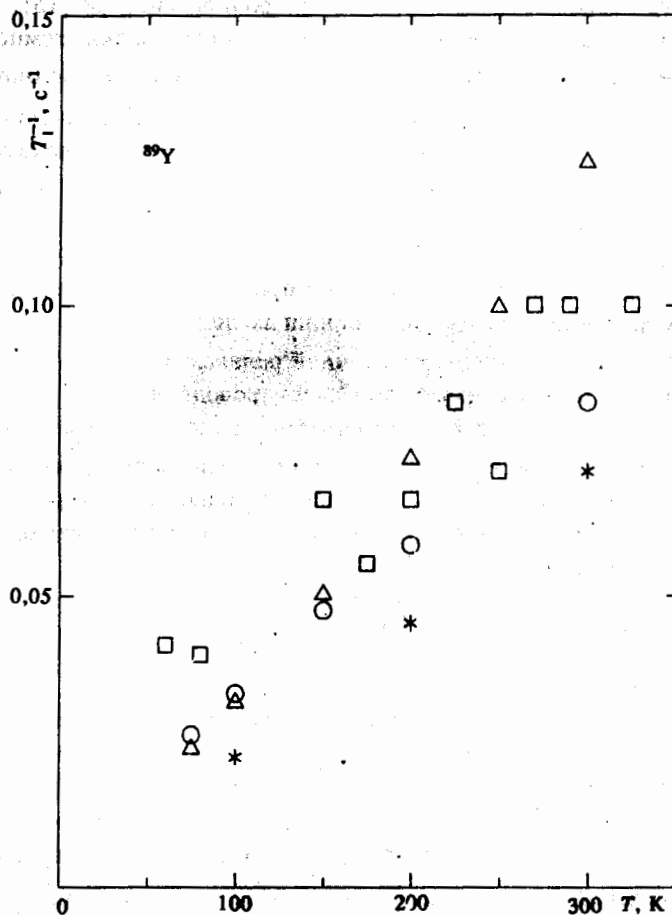


Рис. 6. Температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации T_1^{-1} (^{89}Y) в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ при различных значениях потока быстрых нейтронов * — $\Phi = 0$; o — $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$; Δ — $1,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$; \square — $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$.

переходу металл—диэлектрик. С этим фактором мы связываем увеличение ^{89}R . Так для образца с $\Phi = 1,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ это увеличение достигает τ_c ($\Phi = 1,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$)/ τ_c ($\Phi = 0$) $\approx 5(1)$, что грубо соответствует возрастанию эффективного времени взаимодействия электронного спина с ядром в пять раз. Для области металлического характера проводимости согласно (П.12) имеется следующее выражение для параметра усиления η через проводимость образца σ :

$$\eta = \frac{T_1^K}{T_1} \approx \frac{\tau_c}{hN(E_F)} \approx \left\{ 1 + \frac{\pi}{3} \frac{\sigma_c^2}{\sigma(\sigma + \sigma_c)} \right\}, \quad (12)$$

где σ_c — так называемая минимальная металлическая проводимость [24], значения которой лежат в пределах $100 + 1000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При анализе

^{89}Y ЯМР экспериментов можно пренебречь в (12) частотной зависимостью σ , полагая ее равной статической проводимости. Для сравнения с (12) воспользуемся данными электропроводности, полученными на тех же образцах. Как показано в [8] для $\Phi = (5 + 10) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ в области низких температур на кривых удельного сопротивления $\rho(T)$ в области низких температур присутствует участок с $d\rho/dT < 0$, который хорошо описывается зависимостью $\rho(T) \sim \exp(Q/T^{1/4})$ с $Q = 2,1(N(E_F)R_{\text{лок}}^3)^{-1/3}$, характерной для проводимости по локализованным состояниям, что несколько затрудняет последующий анализ. Для области высоких температур ($T > 100 \text{ К}$) на всех исследованных образцах преобладает металлический характер проводимости с $d\rho/dT > 0$. Мы используем далее именно эти значения проводимости. В таблице приведены значения статической проводимости σ для крайних значений исследованной области металлической проводимости облученных образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$. Там же приведены относительные изменения параметра усиления

$$\eta_N = \frac{{}^{89}R(\Phi)}{{}^{89}R(\Phi = 0)} \left(\frac{\chi_s(\Phi = 0)}{\chi_s(\Phi)} \right)^2$$

при создании структурного беспорядка, полученные из данных ЯМР ^{89}Y и статической проводимости с использованием (12) и учетом уменьшения χ_s при разупорядочении. Наилучшее согласие достигается при значении минимальной металлической проводимости $\sigma_c = 450 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Это значение вполне соответствует оценкам σ_c , обычно проводимым в литературе, посвященной проблеме андерсоновской локализации [24]¹⁾.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$						
$\Phi, 10^{18} \text{ см}^{-2}$	$\sigma, (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ [8]		${}^{89}\eta_N$	η (расч.(12), $T = 300 \text{ К}$)		η_N
	$T = -100 \text{ К}$	$T = -300 \text{ К}$	$T = -300 \text{ К}$	$\sigma_c = 10^3$ ($\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$	$\sigma_c = 450$ ($\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$	$\sigma_c = 450$ ($\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$
0	2500	1000	1,0	1,2	1,10	1,00
5	500	330	1,5	2,3	1,80	1,60
12	170	180	4,0	6,0	3,00	2,80
20	10	33	3,3	30	13,00	

На рис. 7 приведена зависимость от Φ величины η_N — нормированного фактора усиления — характеризующего относительное усиление спин-решеточной релаксации за счет эффектов локализации с учетом изменения плотности состояний на уровне Ферми в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ при разупорядочении. Для $\Phi < 1,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ наблюдается рост η , сопровождаемый уменьшением σ [7]. Однако уменьшение η_N для больших Φ , соответствующих несверхпроводящим образцам $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$, перестает описываться выражением (12): с

¹⁾ Приведенное в [25] меньшее значение $\sigma_c = 250(30) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ получено при нормировке фактора усиления η на отношение $\chi_s(\Phi)/\chi_s(\Phi = 0)$, а не на квадрат этого отношения, как сделано в данной работе. Различие в нормировке обусловлено тем, что в данной работе мы связываем изменение χ_s с уменьшением плотности состояний на уровне Ферми за счет образования псевдощели, а не с изменением корреляционных поправок χ_s , как это сделано в работе [25].

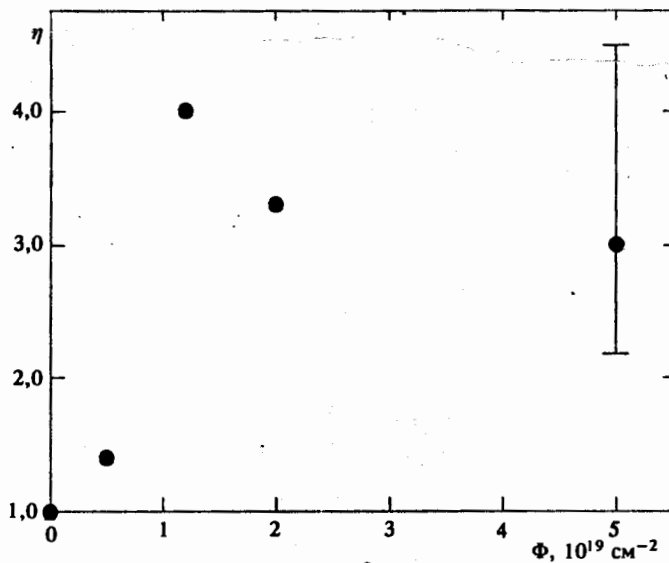


Рис. 7. Зависимость $\eta = \frac{{}^{89}R(\Phi)}{{}^{89}R(\Phi = 0)} \left(\frac{\chi_s(\Phi = 0)}{\chi_s(\Phi)} \right)^2$ от потока быстрых нейтронов для $T = 300$ К в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$

уменьшением σ происходит уменьшение и величины η . Мы считаем, что такое поведение фактора усиления с ростом беспорядка отражает ситуацию, теоретически описанную в Приложении, и связано с прохождением системы через переход Андерсона. Для образца с $\Phi = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ степень беспорядка настолько велика, что по данным электросопротивления [7] он находится на диэлектрической стороне перехода металл-диэлектрик. Ниже в Приложении показано, что на границе перехода металл-диэлектрик фактор усиления η должен принимать максимальное значение. На диэлектрической стороне перехода фактор усиления пропорционален произведению импульса Ферми p_F и радиуса локализации R_{loc} :

$$\eta \approx p_F R_{loc}. \quad (13)$$

При движении в глубь диэлектрической фазы должно происходить уменьшение η за счет уменьшения R_{loc} , приводящего к менее эффективному взаимодействию $\text{Cu}-\text{O}-\text{Y}$. Рассматривая данные ${}^{89}R$ при комнатной температуре (рис. 6) можно отметить прекращение роста скорости спин-решеточной релаксации ядер иттрия при $\Phi = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$. Согласно анализу, приведенному в Приложении, мы можем утверждать, что при увеличении Φ переход из металлического состояния в состояние андерсоновского диэлектрика происходит в области $\Phi \approx (1 + 2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, где достигается максимум η . Еще раз следует отметить, что обсуждение данных касалось области высоких температур $T > 100$ К. Как видно из рис. 6 при низких температурах ${}^{89}R(\Phi = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}, T = 20 \text{ К}) = 0,020 \text{ см}^{-2}$ превышает соответствующее значение $R(\Phi = 1,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}) = 0,01 \text{ см}^{-2}$. Наиболее вероятной причиной роста ${}^{89}R(\Phi = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2})$ в области низких температур, по-видимому,

является появление дополнительного флуктуационного дипольного вклада в процесс спин-решеточной релаксации, за счет происходящего магнитного упорядочения среди локализованных моментов, возникающих при разупорядочении в плоскостях CuO_2 . Наиболее рельефно его влияние проявилось в образце с максимальным значением Φ , где в области температур вплоть до комнатных наблюдается существенно неэкспоненциальный процесс спин-решеточной релаксации, затрудняющий анализ.

4. Антиферромагнитное упорядочение локализованных магнитных моментов в плоскостях CuO_2

Как широко обсуждалось в [26] аномальный рост ширины линии ЯМР ^{89}Y является одним из самых чувствительных тестов наличия антиферромагнитного упорядочения в плоскостях CuO_2 . Причиной роста ширины линии ЯМР иттрия являются статические дипольные поля $h_{\text{дип}}^{\text{ст}} = \sum_i m_i / r_i^3$, создаваемые магнитными моментами окружения в месте нахождения резонансного ядра. Значения этих полей достигают сотен эрстед. На рис. 8 приведены температурные зависимости ширины линии ЯМР ^{89}Y для сильно облученных образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ с $\Phi \geq 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$. Как видно из рисунка, температура, при которой начинается процесс упорядочения, возрастает с увеличением потока Φ . Следует отметить, что область магнитного перехода сильно растянута, что, по-видимому, обусловлено созданным структурным беспорядком. Полностью переход можно считать завершенным лишь в образце с макси-

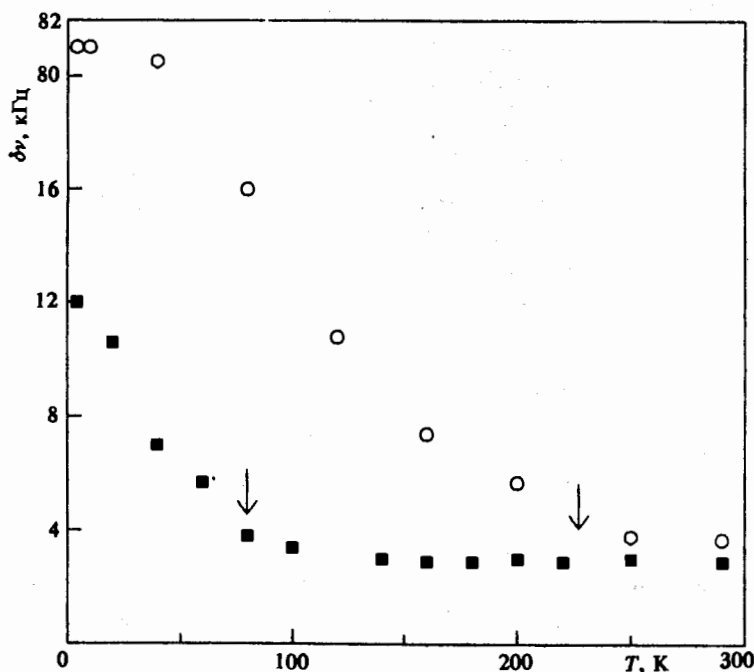


Рис. 8. Поведение в зависимости от температуры ширины линии ЯМР ^{89}Y в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ при различных значениях потока быстрых нейтронов: ■ — $\Phi = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$; ○ — $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$. Стрелки указывают температуру начала магнитного упорядочения

мальным Φ при температурах ниже 40 К, где ширина линии ЯМР иттрия имеет постоянное значение $\delta\nu \approx 85(5)$ кГц. Приведенные данные можно считать одним из прямых свидетельств наличия антиферромагнитного ближнего порядка локализованных магнитных моментов в плоскостях CuO_2 , возникающих при радиационном разупорядочении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$. Естественно, что наше рассмотрение не позволяет судить о характере упорядочения в смысле наличия или отсутствия дальнего порядка. Возможно, что в данном случае происходит упорядочение типа спинового стекла.

5. Заключение

В результате анализа данных по сдвигам ЯМР ^{63}Cu , ^{89}Y можно утверждать, что при радиационном разупорядочении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ происходит уменьшение однородной спиновой восприимчивости, завершающееся образованием щели вблизи энергии Ферми для несверхпроводящих образцов с потоком быстрых нейтронов $\Phi > 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$. Возможно, что, таким образом, мы наблюдаем формирование так называемой кулоновской щели [15, 16].

Рост скорости спин-решеточной релаксации ^{89}Y при облучении, по-видимому, свидетельствует в пользу появления локализационных эффектов в радиационно разупорядоченном соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$. Экспериментальное наблюдение максимума нормированного фактора усиления является прямым подтверждением локализационного перехода в рассматриваемой системе.

Образующиеся при радиационном разупорядочении локализованные магнитные моменты для $\Phi > 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ испытывают при низких температурах упорядочение с антиферромагнитным ближним порядком, температура начала которого увеличивается с ростом Φ .

Авторы признательны Б.Н. Гощицкому и А.В. Мирмельштейну за постоянное внимание к работе и плодотворное для авторов обсуждение полученных результатов. Данная работа поддерживается Научным Советом по ВТСП и выполнена в рамках проекта 90-135 Государственной программы исследований по сверхпроводимости.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ЯМР релаксация и локализация

Измерение времени ЯМР релаксации T_1 относится к числу экспериментов, в которых можно получить явные свидетельства о локализации электронов в неупорядоченных системах (переход Андерсона). Этот факт уже довольно давно был отмечен Уорреном [23], который применил эту методику к изучению перехода металл—диэлектрик в расплавах полупроводников. Качественное рассмотрение Уоррена было подтверждено в работе Гетце и Каттерле [27], основанной на самосогласованной теории локализации. Основной вывод работ [23, 27] сводился к демонстрации роста обратного времени релаксации T_1^{-1} в металлической области при приближении системы

к переходу Андерсона (по сравнению с обычной частотой релаксации Корринги в металле [22]). В дополнение к результатам [22, 23, 27] ниже будет показано, что на диэлектрической стороне перехода Андерсона происходит убывание T_1^{-1} с уменьшением радиуса локализации электронов (ростом беспорядка). Таким образом, переход Андерсона сопровождается максимумом T_1^{-1} , что может использоваться как экспериментальное свидетельство в пользу реализации локализационного перехода металл—диэлектрик. Последующее изложение основано на неопубликованных ранее результатах Садовского [8], полученных совместно с Л.Н. Булаевским. В большинстве выражений далее полагается $\hbar = 1$.

В системах со свободными электронами основным механизмом, осуществляющим связь между электронами и ядерными спинами, является контактное взаимодействие Ферми, приводящее к следующему выражению для T_1^{-1} [22]:

$$\frac{1}{T_1} = 2A^2 \frac{T}{g_e^2 \mu_B^2 \omega_N} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \text{Im} \chi(\mathbf{q}, \omega_N), \quad (\text{П.1})$$

где

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{q}, \omega_N) = & g_e^2 \mu_B^2 \left\langle \sum_{pp'} \sum_{vv'} \varphi_{v'}(\mathbf{p}_+) \varphi_{v'}(\mathbf{p}'_+) \varphi_{v'}(\mathbf{p}'_-) \varphi_{v'}^*(\mathbf{p}'_-) \times \right. \\ & \left. \times \frac{f_{v'} - f_{v'}}{\varepsilon_{v'} - \varepsilon_{v'} + \omega_N + i\delta} \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{П.2})$$

— электронная восприимчивость на волновом векторе \mathbf{q} и частоте ЯМР ω_N . Здесь A — обычная константа сверхтонкого взаимодействия, g_e — электронное гиромагнитное отношение, μ_B — электронный магнетон Бора, T — температура, $\mathbf{p}_\pm = \mathbf{p} \pm (1/2)\mathbf{q}$. Выражение (П.2) записано в представлении точных волновых функций $\varphi_{v'}(\mathbf{r})$ электрона в случайном поле неупорядоченной системы, $\varepsilon_{v'}$ — соответствующие точные собственные значения энергии. Угловые скобки обозначают усреднение по случайным конфигурациям, а стрелки — направление электронного спина.

Используя неравенство $\omega_N \ll \omega_e \ll T$ (где ω_e — электронная зеемановская частота), непосредственными вычислениями получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= 2A^2 TN(E_F) \pi \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \langle \langle \rho_{E_F} \rho_{E_F + \omega_e} \rangle \rangle_{\mathbf{q}} = \\ &= 2A^2 T \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \text{Im} \Phi_{E_F}^{RA}(\mathbf{q}, \omega_e), \end{aligned} \quad (\text{П.3})$$

где $N(E_F)$ — плотность электронных состояний на уровне Ферми и введен фурье-образ спектральной плотности Березинского—Горькова [29]:

$$\begin{aligned} \langle \langle \rho_{E'}(\mathbf{r}) \rho_{E+\omega}(\mathbf{r}') \rangle \rangle &= \frac{1}{N(E)} \left\langle \sum_{vv'} \varphi_v^*(\mathbf{r}) \varphi_{v'}(\mathbf{r}) \varphi_{v'}^*(\mathbf{r}') \varphi_v(\mathbf{r}') \delta(E - \varepsilon_{v'}) \times \right. \\ & \left. \times \delta(E + \omega - \varepsilon_{v'}) \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{П.4})$$

При получении второго выражения в (П.3) мы воспользовались связью [30] этой спектральной плотности с усредненной двухчастичной функцией Грина $\Phi_{E_F}^{RA}(\mathbf{q}, \omega)$ электрона в неупорядоченной системе [31, 32]. Для дальнейших вычислений нужно принять конкретную модель перехода Андерсона, в качестве которой мы используем самосогласованную теорию локализации в форме, предложенной Фоллхардом и Вольфле [31, 32]. Тогда

$$\Phi_{E_F}^{RA}(\mathbf{q}, \omega) = - \frac{N(E_F)}{\omega + iD_{E_F}(\omega)q^2}, \quad (\text{П.5})$$

где $D_{E_F}(\omega)$ — обобщенный коэффициент диффузии:

$$D_{E_F}(\omega) = i \frac{2E_F}{3} \frac{1}{M_{E_F}(\omega)}, \quad (\text{П.6})$$

а “релаксационное ядро” $M_{E_F}(\omega)$ определяется известным уравнением самосогласования [31, 32], решение которого имеет вид

$$M_{E_F}(\omega) = \begin{cases} \frac{i}{\tau_{E_F}}, & E_F \geq E_c \quad (\text{металл}), \\ \frac{i}{\tau_{E_F}} - \frac{\omega_0^2(E_F)}{\omega}, & E_F < E_c \quad (\text{диэлектрик}). \end{cases} \quad (\text{П.7})$$

Здесь τ_{E_F} — играет роль обобщенного времени свободного пробега, а характерная частота $\omega_0(E_F)$ связана с радиусом локализации в диэлектрике Андерсона:

$$R_{loc}(E_F) = \frac{v_F}{\sqrt{3}\omega_0(E_F)}, \quad (\text{П.8})$$

где v_F — скорость Ферми, E_c — порог подвижности, разделяющий локализованные и делокализованные состояния на энергетической оси. Отсюда нетрудно получить [32, 33]:

$$\langle\langle \rho_{E_F} \rho_{E_F+\omega} \rangle\rangle_{\mathbf{q}} = \begin{cases} \frac{1}{\pi} \frac{D_{E_F} q^2}{\omega^2 + (D_{E_F} q^2)^2}, & E_F \geq E_c \\ A_{E_F}(\mathbf{q})\delta(\omega) + \frac{1}{\pi} \frac{D_{E_F} q^2}{\omega^2 + [\omega_0^2(E_F)\tau_{E_F} + D_{E_F} q^2]}, & E_F < E_c \end{cases}, \quad (\text{П.9})$$

где

$$A_{E_F}(\mathbf{q}) = [1 + R_{loc}(E_F)q^2]^{-1}, \quad D_{E_F} = \frac{1}{3} v_F^2 \tau_{E_F},$$

D_{E_F} — перенормированный коэффициент диффузии.

Выражения (П.7), (П.9) справедливы для

$$\omega \ll \omega_c \approx \gamma [p_F \xi_{loc}(E_F)]^{-3},$$

где γ — “древесная” частота рассеяния электронов на беспорядке, $\xi_{loc}(E_F)$ — локализационная длина корреляций [31, 32], совпадающая при $E_F < E_c$ (диэлектрик Андерсона) с $R_{loc}(E_F)$, p_F — импульс Ферми. В точке перехода Андерсона ($E_F = E_c$) $\xi_{loc}(E_F)$ расходятся, демонстрируя критическое поведение [31, 32]. При $\omega_c \leq \omega \leq \gamma$ (в том числе и на самом пороге подвижности, когда $\omega_c = 0$) обобщенный коэффициент диффузии определяется известным законом Гетце [31, 34]:

$$D_{E_F}(\omega) = D_0^{E_F} \left(-\frac{i\omega}{2\gamma} \right)^{1/3}, \quad (\text{П.10})$$

где $D_0^{E_F}$ — “древесный” коэффициент диффузии.

Характерная частота ω_c , фактически, определяется условием $D_{E_F}(\omega_c) \sim \sim D_{E_F}$. В этой области частот, вместо (П.9) имеем

$$\langle \langle \rho_{E_F} \rho_{E_F + \omega_c} \rangle \rangle_q = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \frac{\alpha^{2/3} \omega^{1/3} q^2}{\omega^2 + \alpha^{2/3} \omega^{4/3} q^2 + \alpha^{4/3} \omega^{2/3} q^4}, \quad (\text{П.11})$$

где ввели $\alpha = D_0^{E_F} v_F / 2\gamma$.

Используя (П.9) и (П.3), нетрудно вычислить T_1^{-1} . При этом нужно ввести обрезание интеграла по q на импульсах порядка обратной длины пробега $\Gamma^{-1} \sim \gamma/v_F$, поскольку приведенные выше “диффузионные” выражения справедливы только в этой области импульсного пространства. Вблизи порога подвижности (перехода Андерсона) имеем $\Gamma^{-1} \sim p_F$. После прямых вычислений, для металлической области ($E_F > E_c$) получаем

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{1}{T_1^K} \begin{cases} 1 + \frac{1}{p_F l} \frac{\sigma_F}{\sigma} - \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{\omega_e}{E_F} \right)^{1/2} \left(\frac{\sigma_c}{\sigma} \right)^{3/2}, & \sigma > \sigma_c \left(\frac{\omega_e}{\gamma} \right)^{1/3}, \\ \frac{1}{(p_F l)^2} \left(\frac{\omega_e}{2\gamma} \right)^{-1/3}, & \sigma \leq \sigma_c \left(\frac{\omega_e}{\gamma} \right)^{1/3}, \end{cases}$$

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{1}{T_1^K} \begin{cases} 1 + \frac{\pi}{3} \frac{\sigma_c^2}{\sigma(\sigma + \sigma_c)}, & \sigma > \sigma_c \left(\frac{\omega_e}{E_F} \right)^{1/3}, \\ \left(\frac{E_F}{\omega_e} \right)^{1/3}, & \sigma \leq \sigma_c \left(\frac{\omega_e}{E_F} \right)^{1/3}, \end{cases} \quad (\text{П.12})$$

где T_1^K — время релаксации Корринги [22], определяющее релаксацию ядерных спинов в “хорошем” металле:

$$\frac{1}{T_1^K} = 2A^2 T \pi [N(E_F)]^2. \quad (\text{П.13})$$

Характерная проводимость

$$\sigma_c = e^2 p_F / \pi^3 h^2$$

по порядку величины совпадает с моттовской оценкой минимальной металлической проводимости [24]. При переходе к второму выражению в (П.12) мы воспользовались соотношением [35]

$$p_F l = \frac{3}{\pi} \frac{\sigma + \sigma_c}{\sigma_c}$$

и выразили ответ через наблюдаемую величину — проводимость σ . Кроме того, в последнем выражении мы пренебрегли членами $\sim (\omega_e / E_F)^{1/2}$, которые малы практически в любой реальной ситуации. Единица в правой части (П.12) приписана из соображений соответствия с обычными результатами в “чистом” пределе, когда $\sigma \gg \sigma_c$ ($p_F l \gg 1$). Непосредственный переход к чистому пределу в интеграле по q в (П.3) при использовании (П.9), (П.11) справедливых для “грязного” случая, невозможен. Соответственно выражение (П.12) должно рассматриваться как интерполяционная формула. Первое выражение в (П.12) практически совпадает с соответствующими выражениями работы [27], однако здесь оно приведено к виду более удобному для сравнения с экспериментом.

Из (П.12) видно, что при переходе Андерсона ($\sigma \leq \sigma_c$) должно наблюдаться существенное возрастание частоты ЯМР релаксации T_1^{-1} , по сравнению с частотой релаксации Корринги. Кроме того, в узкой области вблизи перехода возникает зависимость T_1 от ω_e , т.е. от внешнего магнитного поля. К сожалению, эта зависимость возникает лишь при $\sigma \leq \sigma_c (E_F / \omega_e)^{-1/3} \ll \sigma_c$, т.е. в очень узкой окрестности перехода и экспериментальное наблюдение $\omega_e^{-1/3}$ -зависимости частоты ЯМР релаксации представляется крайне затруднительным, даже для систем с малыми значениями энергии Ферми E_F типа легированных полупроводников. В этой области, очевидно, становится существенной роль температурной зависимости проводимости, которой всюду пренебрегалось (выше σ — остаточная проводимость системы, получающаяся экстраполяцией к $T = 0$). Возрастание же частоты релаксации T_1^{-1} с уменьшением проводимости (ростом беспорядка) должно наблюдаться в достаточно широкой области, от проводимости порядка известного предела Иоффе—Регеля [24]: $\sigma \sim 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Именно такое поведение наблюдалось в экспериментах Уоррена [22] на жидких полупроводниках, выше оно продемонстрировано для ЯМР ^{89}Y в радиационно-разупорядоченном $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$.

В области локализации ($E_F < E_c$) вычисления, аналогичные использованным при выводе (П.12), дают:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &\approx \\ &= \frac{1}{T_1^K} \left[\frac{1}{(p_F l)^2} \left(\frac{\omega_e}{\gamma} \right)^{-1/3} \right] = \left(\frac{E_F}{\omega_e} \right)^{1/3} \cdot \begin{cases} R_{loc}(E_F) \geq [N(E_F)\omega_e]^{-1/3}, \\ R_{loc}(E_F) \leq [N(E_F)\omega_e]^{-1/3}. \end{cases} \quad (\text{П.14}) \end{aligned}$$

Очевидно, что зависимость, пропорциональная $\omega_e^{-1/3}$, и здесь справедлива лишь в очень узкой области вблизи перехода, когда радиус локализации $R_{loc}(E_F)$ очень велик. По мере того, как уровень Ферми E_F движется в глубь области локализации (или с ростом беспорядка) $R_{loc}(E_F)$ уменьшается, так что частота релаксации T_1^{-1} убывает вместе с параметром $p_F R_{loc}$. Второе выражение в (П.14) справедливо для $p_F R_{loc} \sim 1$, когда T_1^{-1} "возвращается" к значениям порядка частоты Корринги. Для меньших значений R_{loc} нельзя пользоваться приближениями, основанными на теории самосогласованной локализации, в которой R_{loc} не может стать меньше $\sim p_F^{-1}$. Таким образом, отношение T_1^K/T_1 проходит через максимум, когда уровень Ферми пересекает порог подвижности. Экспериментальное наблюдение такого максимума может, по нашему мнению, служить важным независимым свидетельством в пользу реализации в данной системе перехода Андерсона. По-видимому, именно такое поведение и наблюдалось в описанных выше экспериментах по ЯМР релаксации ^{89}Y в разупорядоченном $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$. Естественно, что требуется еще проведение аналогичных измерений на более "частом" (по степени разупорядочения) наборе образцов, что позволило бы более детально исследовать окрестность максимума и более точно определить его положение.

Физический смысл полученных результатов довольно прост: ЯМР релаксация идет за счет переворота ядерного спина пролетающим мимо ядра электроном, который переворачивает свой спин. По мере приближения системы к переходу Андерсона электроны проводимости все более медленно диффундируют в окрестности данного ядерного спина и взаимодействуют с ним в течении все большего времени, что и приводит к росту частоты релаксации T_1^{-1} [23]. Этот эффект максимален в точке перехода, однако в дальнейшем, когда электроны остаются локализованными в окрестности данного ядра с размерами порядка R_{loc} , радиус локализации уменьшается с ростом беспорядка и электрон все менее эффективно "уносит информацию" о ядерном спине, что и ведет к уменьшению T_1^{-1} .

В приведенном выше рассмотрении пренебрегалось температурной зависимостью проводимости. В качестве параметра σ , имеющего в нашей теоретической модели смысл проводимости при $T = 0$, выше при интерпретации эксперимента в металлической области использовалась проводимость системы в области достаточно высоких температур. Точке перехода Андерсона при $T = 0$ соответствует $\sigma = 0$, тогда как в эксперименте (при конечных T) наблюдается конечная проводимость. Именно поэтому, а также из-за эффектов отрицательного температурного коэффициента сопротивления в металлической области, обычно очень трудно определить точку перехода по данным проводимости. Измерения ЯМР релаксации дают здесь существенные преимущества. Кроме того, мы полностью пренебрегли возможной ролью межэлектронного взаимодействия, которое может привести к усложнению всей картины релаксации, прежде всего в связи с формированием (под действием разупорядочения) локализованных магнитных моментов [7]. Существенно также отметить, что выше мы пренебрегли влиянием на локализацию (переход Андерсона) со стороны внешнего магнитного поля, в котором

проводится ЯМР эксперимент. Это влияние, в принципе, не является малым и приводит к сдвигу перехода Андерсона в область больших степеней разупорядочения. Поэтому, строго говоря, из обсуждаемых экспериментов определяется положение точки андерсоновского перехода во внешнем магнитном поле.

Список литературы

1. Dynamics of Magnetic fluctuations in high T_c materials./Eds. by G. Reiter, P. Horsch, G. Psaltakis. Plenum Press, 1990. *Rossat-Mignot, Regnault L.P., Vettier G., Burllet P., Henry J.H., Lapertot G.*//Proc. LT19. Brighton, 1990. С. 183.
2. *Yasuoka H., Imai T., Shimizu T.*//Sol. St. Eds. H. Fukigama, S. Maekawa, A.P. Malozemoff. Berlin: Springer-Verlag, 1989. V. 89. P. 254.
3. *Warren W.W., Walstedt Jr.R., Brenner G.F. et al.*//Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 1865.
4. *Tagikawa M., Hammel P.E., Heffner R.H. et al.*//Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 300, 1865; 1991. V. 43. P. 247.
5. *Alloul H., Ohno T., Mendels Ph.*//J. Less-Common Metals. 1990. V. 165. P. 1022.
6. *Гоццкий Б.Н., Воронин В.И., Давыдов С.А., Карькин А.Е., Мирмельштейн А.В.*//Труды международного совещания "Эффекты сильного разупорядочения в ВТСП" Заречный: изд. Гиперокс 1990, С. 14.
7. *Александрин Б.А., Воронин В.И., Верховский С.В. и др.*//ЖЭТФ. 1989. Т. 95. С. 678.
8. *Davydov S.A., Goshchitskii B.N., Mirmelstein A.V.*//Physica C. 1989. V. 161. P. 549.
9. *Воронин В.И., Карькин А.Е., Мирмельштейн А.В., Бергер В.Н., Гоццкий Б.Н.*//СФХТ. 1990. Т. 3. С. 1561.
10. *Zhdanov Yu., Aleksashin B.A., Bogdanovich A.M. et al.*//Physica C. 1990. V. 165. P. 475.
11. *Lippmaa H., Joon E., Heinmaa I.*//Proc. of Int. Sem. on HTSC. Dubna/Eds. by V.L. Aksenov, N.N. Bogolubov, N.M. Plakida. Singapore: World Scientific, 1990. P. 242.
12. *Penington C.H., Durand D.J., Slichter C.P.*//Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 751.
13. *Mila F., Rice T.M.*//Physica C. 1989. V. 157. P. 561.
14. *Millis A.J., Monien H., Pines D.*//Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 167. *Monien H., Pines D., Tagikawa M.*//Phys. Rev. B. 1990. V. 43. P. 258. *Monien H., Pines D., Slichter C.P.*//Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 1120.
15. *Altschuler B.L., Aronov A.G.*//Electron-electron interactions in disordered systems./Ed. by A.L. Efros, M. Pollak. Elsevier Science Publishers. 1985. P. 1.
16. *Efros A.L., Shklovskii B.I.*//Electron-electron interactions in disordered systems/Ed. by A.L. Efros, M. Pollak. Elsevier Science Publishers. 1985. P. 409.
17. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1962.
18. *Alloul H., Ohno T., Casalta H. et al.*//Physica C. 1990. V. 171. P. 419.
19. *Berrett S.E., Durand D.J., Penington C.H. et al.*//Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 6283.
20. *Podlesnjak A.A., Kozhevnikov V.L., Mirmelstein A.V., Allenspach P., Mesot J., Staub U., Furrer A.*//Physica C. 1991. V. 185 — 189. P. 817.
21. *Ohno T., Mizuno K., Kanashiro T., Alloul H.*//Physica C. 1991. V. 185 — 189. P. 1067.
22. *Нарат А.*//Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах./Пер. под ред. Е.А. Турова. М.: Мир, 1970. С. 163.
23. *Warren Jr.W.W.*//Phys. Rev. B. 1971. V. 3. P. 3708.
24. *Момм Н.* Переходы металл—изолятор. М.: Наука, 1979.
25. *Verkhovskii S.V., Zhdanov Yu.I., Bogdanovitch A.M. et al.*//Appl. Magn. Resonance. 1992. V. 3. P. 649.
26. *Mendels P., Labouze H., Collin G., Alloul H.*//Physica C. 1991. V. 185 — 189. P. 1191.
27. *Gotze W., Ketterlie W.*//Z. Physik B. 1983. V. 54. P. 49.
28. *Садовский М.В.* Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук. М.: ФИАН, 1985.
29. *Березинский В.Л., Горьков Л.В.*//ЖЭТФ. 1979. Т. 77. С. 2498.
30. *Садовский М.В.*//ЖЭТФ. 1982. Т. 83. С. 1418.
31. *Wolfe P., Vollhardt D.* Anderson Localization./Ed. by Y. Nagaoka, H. Fukuyama. Berlin—N.Y.: Springer-Verlag, 1982. P. 26.
32. *Sadovskii M.V.* Sov. Scientific Rev. Phys. Rev./Ed. by I.M. Khalatnikov. N.-Y.: Harwood Academic Publ. 1985. V. 7. P. 1.
33. *Кацнельсон М.И., Садовский М.В.*//ЖЭТФ. 1984. Т. 87. С. 523.

34. Gotze W.//Phil. Mag. B. 1981. V. 43. P. 219.

35. Bulaevskii L.N., Sadovskii M.V.//J. Low Temp. Phys. 1985. V. 59. P. 89.

Институт физики металлов
Уральского отделения
Российской академии наук

Поступила в редакцию
2.11.92;
после переработки
5.01.93

*Yu.I. Zhdanov, A.M. Bogdanovich, B.A. Aleksashin, K.N. Mikhalev,
V.V. Lavrent'ev, S.V. Verkhovskii, V.V. Serikov, M.V. Sadovskii*

**VARIATIONS IN THE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ ELECTRON SPECTRUM
WITH RADIATIVE DISORDERING: NMR ^{89}Y AND ^{63}Cu DATA**

In $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ compound exposed by radiative disordering with fast neutrons of flux $\phi = 0 - 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ the components of shift ^{89}Y and ^{63}Cu NMR tensor and the nuclear ^{69}Y spin-lattice relaxation rate are measured in order to obtain the estimates for changing the spin contribution $\chi_s(q=0)$ into the magnetic susceptibility during producing the structural disorder. The results obtained demonstrate a drastic reduction of the density of states near the Fermi energy, resulting in the formation of the Coulomb gap at the Fermi level for nonsuperconducting samples. NMR ^{89}Y data give an evidence for the appearance of an antiferromagnetic order among localized magnetic moments arising in CuO_2 planes with irradiation at low temperatures. The features of nuclear ^{69}Y spin-lattice relaxation in the region of metallic conduction are discussed exhibiting the metal-insulator Anderson transition in the system concerned and verifying the corresponding theoretical considerations.