

# ЯМР исследование квазиодномерных купратов $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ под высоким гидростатическим давлением

Ю.В.Пискунов<sup>1),2)</sup>, Д.Жером<sup>2)</sup>, П.Обан-Сензье<sup>2)</sup>, П.Зьетек<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург 620219, Россия

<sup>2)</sup> Лаборатория физики твердого тела, 91405 г.Орсэ, Франция.

В последнее десятилетие резко возрос интерес к квазиодномерным дырочно допированным купратам с лестничной структурой (спин-лэддерам), к классу которых относится оксид  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . Повышенное внимание к этим объектам обусловлено существованием в них спиновой щели и сверхпроводящих корреляций, предсказанных в начале теоретически, а затем обнаруженных экспериментально в составах с четным числом медь-кислородных цепочек в лэддерных  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  плоскостях. Наличие щели в спектре спиновых возбуждений, а также открытие под высоким гидростатическим давлением сверхпроводимости с d-симметрией сверхпроводящего параметра порядка в спин-лэддерах  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  [1] сближает последние с ВТСП купратами, в которых флуктуации антиферромагнитного ближнего порядка, по видимому, во многом определяют неустойчивость электронного спектра зоны проводимости. Природа энергетической щели (или псевдощели), возникающая в медь-кислородном слое слабодопированных дырочных сверхпроводящих оксидов до конца не ясна. В то же время, спиновая щель в лэддерах хорошо интерпретируется в антиферромагнитной  $S=1/2$  модели Гейзенберга как энергия синглет-триплетного возбуждения ( $\Delta_s$ ). Низкая размерность лэддеров позволяет применять к ним более простые, чем к 2D системам, теоретические модели для анализа спиновых и зарядовых возбуждений в соединениях со спиновой щелью. Тем самым, спин-лэддеры являются естественными модельными объектами при переходе к анализу электронного строения 2D ВТСП купратов с более сложно выраженной иерархией обменных взаимодействий в системе проводящих медь-кислородных слоев. Ожидалось, что спиновая щель является устойчивой ко всякого рода возмущениям. Однако ЯМР  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{17}\text{O}$  измерения сдвига Найта показали, что спиновая щель зависит как от степени допирования, так и от гидростатического давления [2]-[5]. Оксиды  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  являются дырочно допированными проводниками с 6 дырками на формульную единицу. Распределение носителей заряда в этих купратах является неоднородным. Оно зависит от температуры, содержания Ca в соединении, силы гидростатического сжатия образца и является одним из важнейших факторов, управляющим физическими свойствами спин-лэддера.

В течение последних пяти лет нами были выполнены  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{17}\text{O}$  ЯМР измерения на серии монокристаллов  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  ( $0 \leq x \leq 12$ ) при давле-

ниях от нормального до  $P=36$  kbar, при котором соединение  $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  является сверхпроводящим с  $T_c=6.7$  К [2]-[6]. Проведено детальное исследование влияния Ca-Sr замещения и высокого гидростатического давления на эволюцию величины щели в спектре спиновых возбуждений и на перераспределение дырок между  $\text{CuO}_2$  цепочками и  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  лэддерными слоями. Обнаружено, что увеличение содержания Ca в соединении и высокое давление приводят к значительному подавлению спиновой щели с возникновением низкоэнергетических бесщелевых спиновых возбуждений при давлениях больше критического  $P \geq P_c=30$  kbar, при котором наблюдается фазовый переход оксидов в сверхпроводящее состояние (рис.1)

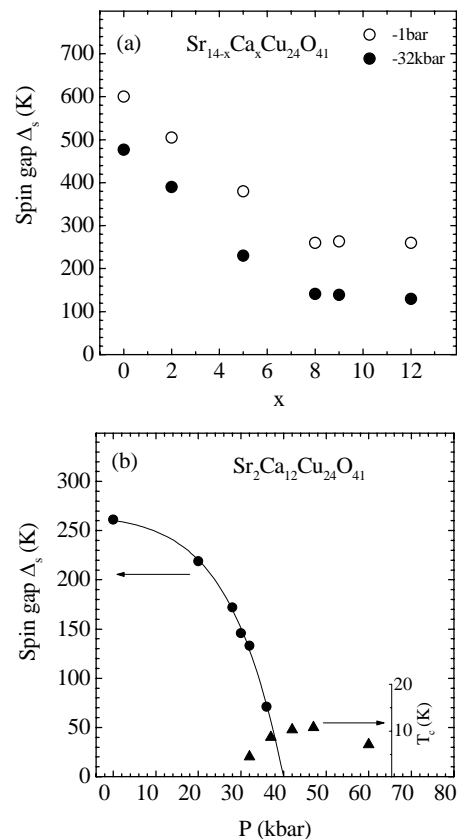


Рис. 1. (a) – зависимость величины спиновой щели от содержания Ca в образце. (b) – зависимость величины спиновой щели от давления в  $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ .

В составах  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  и  $Sr_2Ca_{12}Cu_{24}O_{41}$  нами было исследовано поведение квадрупольных частот  $^{17,63}V_{Q,\alpha}$  ( $\alpha=a,b,c$ ) ядер меди и кислорода в  $Cu_2O_3$  слоях [6]. Изменения в  $^{17,63}V_{Q,\alpha}$  меди Cu1 и двух кристаллографически неэквивалентных позиций кислорода O1 и O2 были связаны с изменением эффективной концентрации дырок в лэддерных слоях. Это позволило экспериментально определить влияние температуры, Ca-Sr замещения и давления на перераспределение дырок между слоями  $CuO_2$  и  $Cu_2O_3$ . Полученные результаты суммированы на рис. 2.

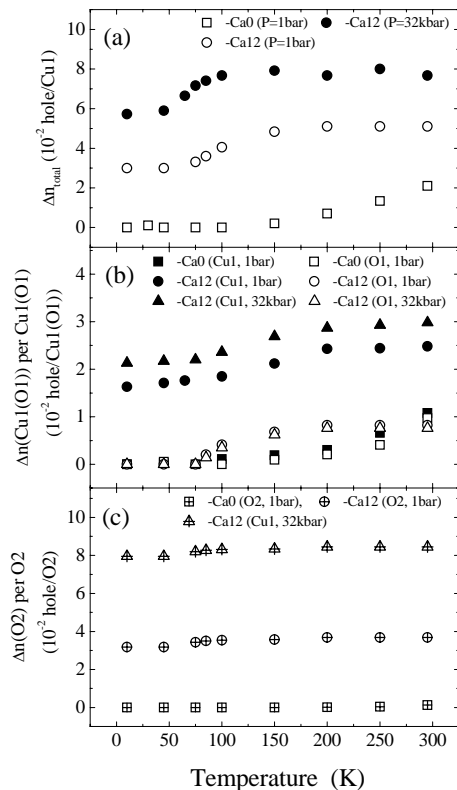


Рис. 2. (a) T зависимость концентрации дырок, перенесенных из  $CuO_2$  цепочек в лэддерные  $Cu_2O_3$  слои. Распределение перенесенных дырок по орбиталям атомов Cu1, O1 - (b) and O2 - (c).

Набор данных, представленный на рис. 2, позволяет сделать следующие выводы.

Концентрация дырок в лэддерных  $Cu_2O_3$  слоях возрастает как с увеличением содержания кальция в образце, так и при повышении температуры и давления.

При возрастании температуры дырки, переносимые из цепочек заселяют главным образом Cu  $3d_{a-c}^{2-2}$  - и O  $2p_c$ - орбитали ионов Cu1 и O1. Замещение Sr на атомы Ca приводит к переносу дырок в орбитали Cu  $3d_{a-c}^{2-2}$  - и O  $2p_a$ - ионов Cu1 и O2, в то время как под воздействием внешнего давления

дырки заселяют в основном  $2p_a$ - орбитали ионов O2.

Увеличение содержания Ca в  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  лэддере от 0 до 12 атомов на формульную единицу повышает концентрацию носителей в  $Cu_2O_3$  слое всего лишь на  $\Delta n_h=0.03$  hole/Cu. При этом лэддерный слой остается слабо допированным. Недостаток дырок в проводящей  $Cu_2O_3$  плоскости, возможно, является одной из причин, почему оксид  $Sr_2Ca_{12}Cu_{24}O_{41}$  не переходит в сверхпроводящее состояние при нормальном атмосферном давлении.

Важным результатом исследования явилось экспериментальное наблюдение значительного возрастания числа дырок в лэддерном слое при сильном гидростатическом сжатии образца  $Sr_2Ca_{12}Cu_{24}O_{41}$ . Мы полагаем, что важная роль давления в реализации сверхпроводимости в этом соединении состоит в дополнительном допировании слоя  $Cu_2O_3$ .

Уменьшение под давлением величины спиновой щели также может являться результатом повышения концентрации дырочных носителей в лэддерном слое.

Основываясь на данных эксперимента было предположено, что причиной появления низкоэнергетических бесщелевых спиновых возбуждений, которые, как предполагается, участвуют в формировании сверхпроводящего отклика купрата является индуцированная давлением делокализация и частичная диссоциация дырочных пар в лэддере.

Работа выполнена в рамках Государственного контракта № 40.012.1.1.1356 от 22 апреля 2003 г. Минпромнауки России и поддержана «Фондом содействия отечественной науки».

1. M. Uehara et al., J Phys. Soc. Jpn 65, 2764 (1996).
2. H. Mayaffre et al., Science 279, 345 (1998).
3. Yu.Piskunov et al., Eur. Phys. J. B 13, 417 (2000).
4. Yu. Piskunov et al., Eur. Phys. J. B 24, 443 (2001)
5. Yu. Piskunov et al., Phys. Rev. B 69, 014510 (2004).
6. Yu. Piskunov et al., to be published in Phys. Rev. B.