

Сдвиг Найта в сверхпроводящих оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x < 0.35$)В. В. Оглобличев, А. В. Погудин¹⁾, Ю. В. Пискунов, С. В. Верховский, А. Ю. Якубовский⁺, А. Трокинер^{*2)}

Институт физики металлов Уральского отделения РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

⁺ Российский научный центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия^{*} Laboratoire de Physique du Solide, E.S.P.C.I., 75231 Paris, France

Поступила в редакцию 6 июня 2005 г.

В металлической фазе оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x < 0.35$) изучено поведение с концентрацией сдвига Найта, $^{207}\text{K}_s$, ядер ^{207}Pb свинца. Величина сдвига, пропорциональная плотности состояний близи энергии Ферми: $^{207}\text{K}_s \sim N(E_F)$, достигает максимума вблизи состава с наивысшим значением температуры сверхпроводящего перехода, $T_C(x \approx 0.25) = 12$ К. Существенный рост с концентрацией Bi ширины распределения сдвига указывает на формирование неоднородного состояния электронной системы в зоне проводимости сверхпроводящих оксидов, что сопровождается ростом коротковолновых вкладов в спиновую восприимчивость. Для регистрации спектров ЯМР ^{207}Pb в сверхпроводящих составах $x > 0.2$ использована методика двойного резонанса спинового эха ^{17}O – ^{207}Pb , позволившая успешно детектировать сигнал ЯМР ядер ^{207}Pb с аномально высокой скоростью спин-спиновой релаксации, $T_2^{-1} > 500 \text{ мс}^{-1}$. Тем самым преодолены принципиальные ограничения, возникающие при исследовании быстрорелаксирующих ядер ^{207}Pb , “невидимых” в сверхпроводящих оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ традиционными одночастотными методами импульсной спектроскопии ЯМР.

PACS: 74.70.–b, 76.60.–k

С момента открытия сверхпроводимости в системе $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ (ВРВО) [1] много исследований было посвящено выяснению особенностей электронных состояний в зоне проводимости оксида, приводящих к аномально высоким значениям критической температуры сверхпроводящего перехода $T_{C,\text{max}}(x \approx 0.25) = 12$ К. Область сверхпроводящих составов находится вблизи концентрационного перехода металл – полупроводник ($x_{cr} \approx 0.35$), происходящего с ростом концентрации атомов висмута. Оценки T_C с использованием данных электронной теплоемкости о плотности состояний близи энергии Ферми, $N(E_F)$, и дебаевского приближения для фононного спектра приводят к значению критической температуры, существенно меньшей наблюдаемой в эксперименте [2–4].

Согласно данным рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопии [5–7], в электронном спектре оксидов ($x \geq 0.2$) вблизи E_F возникает псевдощелевая особенность, развитие которой в полупроводниковых составах завершается формированием реальной щели на волновых векторах, $q \sim \pi/a$, где a – параметр псевдокубической элементарной ячейки перовскита. Сравнительно малая плотность носителей то-

ка ($n \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$), зарядовые флуктуации, связанные с неоднозначностью валентного состояния ионов висмута ($\text{Bi}^{4+\delta}/\text{Bi}^{4-\delta}$), могут способствовать развитию неустойчивости однородного по кристаллу состояния электронной системы в оксидах металлической фазы [8]. В связи с этим многие исследователи указывают на важную роль коротковолновых зарядовых флуктуаций антисегнетоэлектрического типа в усилении электрон-фононного взаимодействия в металлической фазе оксида.

Из результатов измерений низкотемпературной удельной теплоемкости, $c_p(T)$ [2], магнитной восприимчивости, χ [9,10], сдвига линий ЯМР ^{207}Pb [11–13], ^{17}O [11,14] установлен монотонный рост $N(E_F)$ при переходе к сверхпроводящим составам вблизи $T_{C,\text{max}}$. В наиболее дискутируемой, предпериодной области концентраций висмута $0.2 < x < 0.35$ степень достоверности оценок $N(E_F)$ существенно понижается. По мере приближения к переходу металл – полупроводник резко сужается интервал температур линейного роста $c_p(T)$, а при выделении спиновых вкладов в χ и ^{17}K требуются дополнительные, недостаточно обоснованные предположения о концентрационном поведении соответствующих вкладов неспиновой природы в статическую магнитную восприимчивость и сдвиг линии ЯМР ^{17}O . В этом отношении оценки $N(E_F)$ по результатам

¹⁾ e-mail: pogudin@imp.uran.ru²⁾ А. Трокинер.

измерений сдвига линии ЯМР ^{207}Pb представляются наиболее достоверными.

В работах [11–13] убедительно показано, что доминирующим вкладом в сдвиг линии ЯМР ^{207}Pb является сдвиг Найта, обусловленный контактным взаимодействием Ферми ядер свинца с $6s$ -электронами, участвующими в формировании зоны проводимости ВРВО оксидов:

$$^{207}K_s = 1/\mu_B H_{FC} \chi_s = 2\mu_B H_{FC} N(E_F), \quad (1)$$

где $H_{FC} = 4200 \text{ кЭ}/\mu_B$ – сверхтонкое поле, создаваемое на ядре неспаренным электроном зоны проводимости, а $N(E_F) = \chi_s/2\mu_B^2$ – плотность электронных состояний на уровне Ферми.

Измерения спектров ЯМР ^{207}Pb с последующим анализом формы линии $^{207}g(\nu)$ позволяют проследить изменение с концентрацией однородного вклада в спиновую восприимчивость оксидов $\chi_s(q=0)$:

$$\begin{aligned} \chi_s(q=0) &= \mu_B \langle ^{207}K_s \rangle / H_{FC} = \\ &= \mu_B / H_{FC} \left\{ 1/\nu_0 \int (\nu - \nu_0)^{207}g(\nu) d\nu \right\}. \end{aligned} \quad (2)$$

Средний сдвиг Найта $\langle ^{207}K_s \rangle$ определен как первый момент резонансной линии $^{207}g(\nu)$. Обсуждение деталей тонкой структуры спектра ЯМР ^{207}Pb позволяет выяснить существенные особенности пространственной дисперсии $\chi_s(q)$, связанные с неоднородным по кристаллу распределением электронной плотности в металлической фазе ВРВО оксидов [11].

Данные о концентрационной зависимости $\langle ^{207}K_s \rangle$, приведенные в работе [11] для оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, получены для наиболее широкой области составов металлической фазы, $0 \leq x \leq 0.25$. Спектры ЯМР ^{207}Pb (рис.1а) были измерены с использованием методики спинового эха, традиционно используемой при детектировании неоднородно уширенных линий. В этой методике регистрируется сигнал спинового эха $M(2\tau; \nu)$, возбуждаемый на рабочей частоте спектрометра ν парой мощных радиочастотных импульсов, следующих через интервал времени τ : $(\pi/2) - \tau - (\pi) - \tau - M(2\tau; \nu)$. Спектральная интенсивность $^{207}J(\nu)$ на рис.1б определялась из амплитуды сигнала эха $M(2\tau; \nu)$, восстановленной на момент $\tau = 0$ по известному закону необратимого затухания эха. Основное ограничение методики спинового эха при регистрации спектров ЯМР ^{207}Pb связано с наличием минимально возможного времени задержки между импульсами, $\tau_{\min} \sim 10 \text{ мкс}$, которое определяется процессом восстановления линейного режима усиления приемного тракта спектрометра после

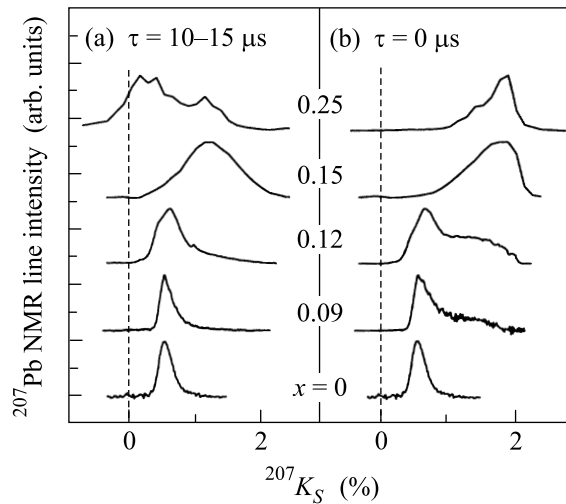


Рис.1. Спектры ЯМР ^{207}Pb в оксиде $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ в магнитном поле 9 Тл в области температур 5–20 К: (а) – измеренные методом спинового эха с различными задержками τ между импульсами и (б) – восстановленные на момент $\tau = 0$ по известному закону необратимого затухания эха

действия возбуждающего рч импульса. Наличие τ_{\min} существенно снижает степень достоверности восстановленной спектральной интенсивности $^{207}J(\nu)$, обусловленной вкладами ядер свинца с характерными временами спин-спиновой релаксации $T_2(\nu) < \tau_{\min}$. Именно эта ситуация возникает при регистрации одночастотной методикой спинового эха спектров ЯМР ^{207}Pb в сверхпроводящих оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x > 0.2$), где по мере приближения к концентрационному переходу сверхпроводящий металл – полупроводник имеет место существенный рост скорости необратимого затухания сигнала эха ^{207}Pb : $^{207}T_2^{-1} > 500 \text{ мс}^{-1}$.

В данной работе представлены результаты измерений спектров ЯМР ^{207}Pb , выполненных для оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ во всей области существования металлической фазы $x < x_{cr}$ с использованием методики двойного резонанса спинового эха (метод SEDOR [15]) ядер ^{17}O – ^{207}Pb . Эксперименты выполнены в магнитном поле 9 Тл при температуре 20 К на обогащенных изотопом ^{17}O поликристаллических образцах оксида. Особенности синтеза, структурной аттестации и подробный анализ спектров ЯМР ^{17}O исследованных образцов ВРВО приведены в [12].

Одно из применений двойного резонанса спинового эха – обнаружение гетероядерной связи между “магнитнонеэквивалентными” ядрами, спектры ЯМР которых не перекрываются между собой. В магнитном поле $\sim 9 \text{ Тл}$ спектр ЯМР ^{17}O расположен

в области частот (51–57) МГц, в то время как спектр ЯМР ^{207}Pb – в области (81–85) МГц. Основная идея SEDOR экспериментов состоит в модуляции статической части гетероядерного взаимодействия, H_{IS} , иона кислорода ^{17}O ($I = 5/2$) с окружающими его N ионами свинца ^{207}Pb ($S = 1/2$) [16]:

$$H_{IS} = \sum_n^{17-207} a_n I_z S_{nz}. \quad (3)$$

На рис.2 представлена схема последовательности SEDOR эксперимента, который проводится в два

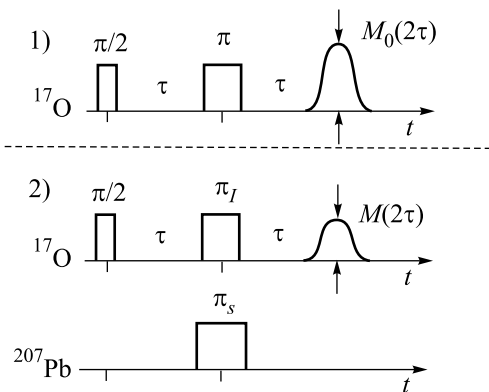


Рис.2. Последовательность радиоимпульсов для экспериментов по двойному ^{17}O – ^{207}Pb резонансу спинного эха (SEDOR)

этапа. На первом этапе последовательность радиоимпульсов $(\pi/2)_I - \tau - (\pi)_I$ возбуждает сигнал эха на частоте ν_I центрального перехода ($m_I = -1/2 \leftrightarrow +1/2$) спин-системы ядер I и в момент времени 2τ регистрируется амплитуда спинного эха $M_0(2\tau)$. Если гамильтониан (3) не имеет явной зависимости от времени на интервале $(0; 2\tau)$, то в результате действия π_I -импульса $H_{IS}(\tau - 0) = -H_{IS}(\tau + 0)$. В этом случае эффект расфокусировки ядерной намагниченности спинов I в статических локальных полях $\sum_n^{17-207} a_n I_z S_{nz}$ спинов S на интервале $(0; \tau)$ сопровождается последующей рефокусировкой ядерной намагниченности спинов I на интервале $(\tau; 2\tau)$, предшествующем формированию сигнала эха. На втором этапе одновременно с π_I -импульсом прикладывался дополнительный π_S -импульс (длительности t_S) на резонансной частоте ν_S ядер ^{207}Pb , инвертирующий направление локальных полей от спинов S и сохраняющий неизменным знак гамильтониана (3) в течение времени эволюции 2τ : $H_{IS}(\tau - 0) = H_{IS}(\tau + 0)$. В результате амплитуда спинного эха $M(2\tau)$ в момент 2τ должна уменьшиться по сравнению с $M_0(2\tau)$ за счет дополнительного затухания, обусловленного гетероядерным вкладом H_{IS} . Относительная разница $M(\nu_S) = \{M_0(2\tau) - M(2\tau)\}/M_0(2\tau)$ пропорцио-

нальна количеству возбуждаемых в полосе частот $\nu_S \pm (1/4t_S)$ импульсом π_S ядер ^{207}Pb и вносящих затухание в амплитуду эха ядер ^{17}O . Регистрируя разницу $M(\nu_S)$ в серии SEDOR экспериментов с различной частотой π_S импульса, мы тем самым получаем спектр ЯМР ^{207}Pb , спектральная интенсивность которого $^{207}J(\nu_S) \sim M(\nu_S)$.

Следует отметить, что в SEDOR экспериментах важную роль играет время спин-решеточной релаксации, T_1 , ядер ^{207}Pb , в течение которого локальное поле $\sum_n^{17-207} a_n I_z S_{nz}$ может полагаться не зависящим от времени. В ВРВО оксидах металлической фазы время спин-решеточной релаксации ядер свинца следует зависимости закона Корринги $^{207}T_1 \sim T^{-1}$ [11] и в области температур ниже 100 К величина $^{207}T_1 > 1$ мс, существенно расширяя возможности детектирования сигналов ЯМР ядер с аномально короткими временами спин-спиновой релаксации.

В исходном составе BaPbO_3 наблюдается одиночная, симметричная линия, близкая по форме к гауссовой кривой. Положение максимума линии не зависит от температуры и соответствует сдвигу Найта $^{207}K_s = 0.55(5)\%$.

На рис.3 представлены спектры ^{207}Pb , измеренные в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ с использованием методик ^{17}O – ^{207}Pb SEDOR ($x = 0.09; 0.21; 0.27; 0.33$) и ^{207}Pb спинного эха ($x = 0.00; 0.09; 0.12$). Для оксида $\text{BaPb}_{0.91}\text{Bi}_{0.09}\text{O}_3$ приведены результаты измерений спектральной интенсивности $^{207}J(\nu)$ с использованием двух методик. Сплошная кривая соответствует спектру, полученному с использованием традиционной одночастотной методики спинного эха ($\tau = 10$ мкс) с последующим восстановлением амплитуды сигнала эха на момент времени $\tau = 0$ [17]. Черными точками представлены результаты измерений $^{207}J(\nu_S)$ с использованием методики ^{17}O – ^{207}Pb SEDOR. Восстановленный спектр совпадает со спектром SEDOR. Удовлетворительное соответствие спектров обосновывает для составов $x < 0.2$ ранее использованную в [11] процедуру восстановления спектра ^{207}Pb и демонстрирует несомненные преимущества двухчастотной методики ^{17}O – ^{207}Pb SEDOR, позволяющей уверенно регистрировать вклады в спектральную интенсивность как от “видимых” ядер ^{207}Pb , так и от ядер ^{207}Pb с аномально коротким временем T_2 .

Согласно результатам детального анализа изменений с концентрацией x магнитного уширения линии ЯМР, тонкая структура спектров в Bi-содержащих составах оксида $x < 0.15$ свидетельствует об аномальном росте спиновой восприимчивости χ_s ($^{207}K_s > 1\%$) в областях, содержащих атомы Bi,

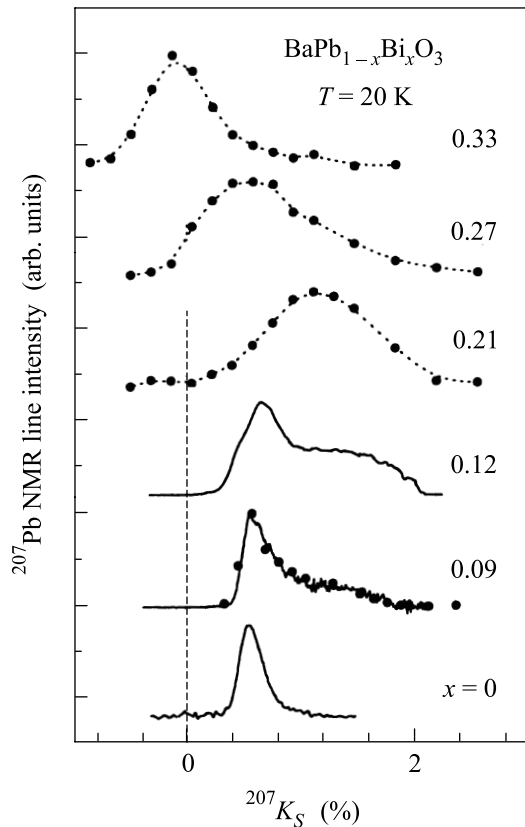


Рис.3. Спектры ЯМР ^{207}Pb в оксиде $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ измеренные с использованием двух методик. Сплошная кривая соответствует спектрам, полученным с использованием одночастотной методики спинового эха с последующим восстановлением на момент времени $\tau = 0$. Черными точками представлены результаты измерений $^{207}J(\nu_S)$ с использованием методики ^{17}O - ^{207}Pb SEDOR

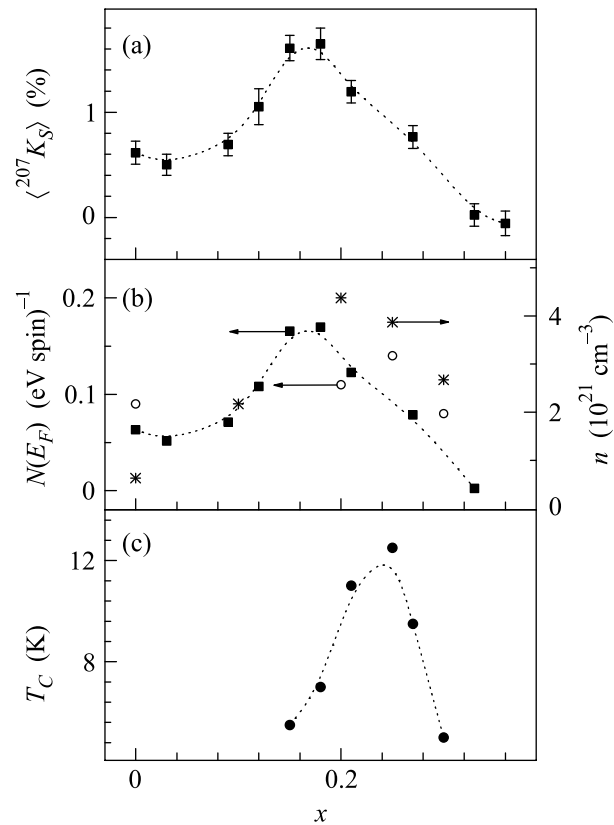


Рис.4. Зависимости от концентрации x в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$: (a) среднего сдвига Найта на ^{207}Pb $\langle^{207}K_s\rangle$; (b) плотности состояний на уровне Ферми $\langle N(E_F) \rangle$ по данным (■) – ЯМР ^{207}Pb и ○ – электронного вклада в теплоемкость [2]; * – плотности носителей заряда [21], (c) температуры сверхпроводящего перехода T_C

с характерными размерами порядка удвоенного параметра псевдокубической элементарной ячейки перовскита [11]. Перекрывание подобных микрообластей ожидается при $x > 0.12$, что указывает на возможно перколяционную природу концентрационного перехода несверхпроводящий металл – сверхпроводник в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$. В экспериментах по затуханию спинового эха ядер ^{207}Pb [16] были получены прямые свидетельства в пользу микроскопического характера неоднородного состояния электронной системы в висмутсодержащих составах оксида, для которых, по данным рентгеновской дифракции, отсутствуют признаки макроскопического фазового расслоения [18].

Для состава вблизи максимума T_C (рис.4с) спектр формируется в области наибольших значений найтовского сдвига. Изменения с концентрацией среднего сдвига Найта $\langle^{207}K_s\rangle$ – (■) и соответствующие

одноточечной плотности одноэлектронных состояний $N(E_F) = \chi_s/2\mu_B^2$ приведены, соответственно, на рис.4а,б. Следует отметить, что при столь малом значении $N(E_F)$ в случае 3D характера движения электронов проводимости в оксиде фермижидкостные поправки, связанные с эффектом обменного усиления спиновой восприимчивости $\chi_s = 2\mu_B^2 N(E_F)/(1 - JN(E_F))$, являются несущественными. Можно показать, воспользовавшись процедурой оценки обменного интеграла J , предложенной в [19], что величина фактора Стонера $JN(E_F)$ для оксида $x = 0.21$ не превышает 0.12. В этой связи неудивительно, что положение максимума значений плотности состояний при $x = 0.21$ совпадает с максимумом в поведении концентрации носителей тока (*) из измерений эффекта Холла в серии сверхпроводящих оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ [20]. На рис.4б для сравнения приведены (○) оценки $N(E_F)$, полученные из измерений электронного вклада в тепло-

емкость [2]. Подобно зависимости $\langle {}^{207}K_s \rangle$, эти данные отражают изменение с концентрацией висмута усредненной по кристаллу плотности электронных состояний на уровне Ферми $\langle N(E_F) \rangle$. Согласно оценкам ЯМР, плотность состояний достигает максимума $N(E_F) \approx 0.16$ (эВ · спин) $^{-1}$ в составах $x \approx 0.21$ по концентрации Вi близким к оксиду $x = 0.25$ с максимальным T_C . При дальнейшем росте концентрации Вi, найтовский сдвиг $\langle {}^{207}K_s \rangle \sim \langle N(E_F) \rangle$ резко уменьшается. Его величина становится пренебрежимо малой, свидетельствуя об открытии энергетической щели в области низких температур для пограничного состава металлической фазы $x = 0.33 \approx x_{cr}$.

Интересно отметить, что уже в спектре ЯМР ${}^{207}\text{Pb}$ сверхпроводящего состава $x = 0.27$ ($T_C = 7$ К) возникает область с $K_s \approx 0$, что может свидетельствовать о локальном зарождении микрообластей с крайне низкой плотностью подвижных носителей заряда. Несомненно, для обоснования этого предположения необходимы дополнительные эксперименты по ЯМР для выявления коротковолновых особенностей пространственной дисперсии спиновой восприимчивости вблизи ядер ${}^{207}\text{Pb}$, дающих вклад в интенсивность низкочастотной части спектра в оксидах вблизи $x \sim x_{cr}$. Пока лишь уместно отметить, что подобная возможность локального зарождения псевдощели вблизи энергии Ферми в сверхпроводящих оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x \geq 0.2$) рассматривается также при обсуждении аномалий спектров фотоэмиссии в сверхпроводящих оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x \geq 0.2$) [5–7].

В заключение еще раз отметим, что в металлической фазе оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x < 0.35$) изучено поведение с концентрацией сдвига Найта, ${}^{207}K_s$, ядер ${}^{207}\text{Pb}$ свинца. Величина сдвига, пропорциональная плотности состояний вблизи энергии Ферми: ${}^{207}K_s \sim N(E_F)$, – достигает максимума вблизи состава с наивысшим значением температуры сверхпроводящего перехода, $T_C(x \approx 0.25) = 12$ К. Для регистрации спектров ЯМР ${}^{207}\text{Pb}$ использована методика двойного резонанса спинового эха ${}^{17}\text{O}$ – ${}^{207}\text{Pb}$, имеющая несомненные преимущества при детектировании сигналов ЯМР ядер, “не видимых” традицион-

ными одночастотными методами в силу аномально большой скорости спин-спиновой релаксации.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 02-02-17762).

1. A. W. Sleight, Solid State Commun. **17**, 27 (1975).
2. B. Batlogg, Physica B **126**, 275 (1984).
3. S. Ushida, Phase Transitions **8**, 95 (1987).
4. T. Itoh, J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 2668 (1984).
5. H. Namatame, Phys. Rev. B **48**, 16917 (1993).
6. H. Sakamoto, J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 365 (1987).
7. S. Tajima, Phys. Rev. B **35**, 696 (1987).
8. K. Machida, Physica C **156**, 276 (1988).
9. T. Rice and L. Sneddon, Phys. Rev. Lett. **47**, 689 (1981).
10. S. Uchida et al., Physica C **156**, 157 (1988).
11. Yu. Piskunov, K. Mikhalev, A. Trokiner et al., Phys. Rev. B **65**, 134518 (2002).
12. T. Tsuda, J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 3032 (1988).
13. F. J. M. Benschop et al., Physica C **235–240**, 2527 (1994).
14. E. Oldfield et al., Phys. Rev. B **41**, 1289 (1990).
15. C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer, NY, 1996.
16. С. Верховский, А. Погудин, В. Оглобличев и др., Письма в ЖЭТФ **80**, 124 (2004).
17. В оксидах $x < 0.2$, для ядер свинца ${}^{207}S = 1/2$ основной вклад в скорость необратимого затухания амплитуды сигнала эха, T_2^{-1} , вносит косвенное межъядерное взаимодействие ${}^{207}J_{ij}S_{zi}S_{zj}$ через электронную систему зоны проводимости оксида с константой ${}^{207}J_{ij} \sim {}^{207}K$. Исключая из рассмотрения осциллирующий характер начального участка затухания, амплитуда сигнала эха уменьшается, следуя экспоненциальной зависимости: $M(2\tau; \nu) \sim \exp(-2\tau/T_2(\nu))$ – с характерным временем поперечной релаксации ядерной намагниченности, $T_2(\nu) \sim ({}^{207}K)^{-1}$.
18. K. Kumagai, Yu. Piskunov, A. Yakubovskii et al., Physica C **274**, 209 (1997).
19. A. M. Clogston, Phys. Rev. **136**, A8 (1964).
20. T. D. Thanh, A. Koma, and S. Tanaka, Appl. Phys. **22**, 205 (1980).