

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ОКСИДАХ $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ДВОЙНОГО ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Ю. В. Пискунов*, В. В. Оглобличев, И. Ю. Арапова,
А. Ф. Садыков, А. П. Геращенко, С. В. Верховский

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 6 апреля 2011 г.

Методами ЯМР экспериментально исследовано влияние зарядового беспорядка на формирование неоднородного состояния электронной системы зоны проводимости в сверхпроводящих оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$. Выполнены систематические измерения ЯМР-спектров ^{17}O и идентифицированы вклады в эти спектры атомов ^{17}O , имеющих различное ближнее окружение катионов. Установлено, что в пределах двух координационных сфер вблизи ионов сурьмы формируются микрообласти с повышенной спиновой плотностью носителей. Обнаружены микроскопически распределенные по образцу зародыши полупроводниковой фазы оксида (области с повышенным содержанием сурьмы) в составах с $x = 0.25$ и $x = 0.33$. Впервые выполнены эксперименты по измерению сигнала двойного резонанса спинового эха ^{17}O – ^{207}Pb , ^{17}O – ^{121}Sb в металлической фазе оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$. Определены константы косвенного гетероядерного спин-спинового взаимодействия ^{17}O – ^{207}Pb в зависимости от величины локального найтовского сдвига $^{207}\text{K}_s$. Оценки констант косвенного взаимодействия ядер ближайших соседей, атомов O – Pb и Pb – Pb , а также анализ эволюции ЯМР-спектров ^{17}O при изменении концентрации сурьмы дают убедительные свидетельства в пользу развития микроскопически неоднородного состояния электронной системы в металлической фазе оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$.

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время изучение причин формирования и развития неоднородного состояния электронной системы в перовскитоподобных оксидах, их взаимосвязи с возникновением и особенностями сверхпроводимости в этом классе соединений является одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений физики конденсированного состояния. К данному классу сверхпроводящих перовскитов относятся металлооксиды на основе свинца $\text{BaPb}_{1-y}\text{Bi}_y\text{O}_3$ (BPBO) [1] и $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ (BPSO) [2]. Для фазовых диаграмм данных оксидов общим является наличие при $0.10 < x, y < 0.35$ области сверхпроводящих составов, примыкающей к концентрационному переходу металл–полупроводник ($x_c, y_c \approx 0.35$). Если принять во внимание подобие кри-

сталлического строения оксидов BPBO и BPSO, то крайне интригующим моментом является большое различие значений критической температуры T_c : $T_{c,max}(y = 0.25) = 13$ К, $T_{c,max}(x = 0.25) = 3.5$ К, что не находит приемлемого объяснения в рамках традиционного механизма куперовского спаривания с использованием усредненных по кристаллу данных о плотности состояний вблизи энергии Ферми, $N(E_F)$ [3–5].

Недостаточность использования приближения однородного кристалла для описания основного состояния электронной системы гетеровалентно-допированных перовскитов $\text{BaPb}_{1-x}(\text{Sb},\text{Bi})_x\text{O}_3$ выявлена в результате исследований электронного транспорта [6–8], особенностей строения валентной зоны и зоны проводимости методами рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопии [9, 10], зонных расчетов [11, 12] и нейтронографических [13] иссле-

*E-mail: piskunov@imp.uran.ru

дований структурного ближнего порядка. В связи с этим широко обсуждается вопрос о роли локальных структурных, зарядовых и спиновых неоднородностей в механизме формирования сверхпроводящего состояния в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}(\text{Sb},\text{Bi})_x\text{O}_3$.

В качестве основной причины развивающейся электронной неустойчивости в оксидах $\text{BaPb}_{1-y}\text{Bi}_y\text{O}_3$ рассматривается наличие в них ионов висмута с разной валентностью, Bi^{3+} и Bi^{5+} [14] вследствие неустойчивости валентных состояний ионов Bi^{4+} . Что касается оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$, в них, по данным ^{121}Sb -мессбауэровской спектроскопии [15,16], ионы сурьмы имеют только одну валентность «5+». Поэтому для удовлетворения условия электронейтральности соединения было предположено, что в оксидах BPSO состояние со смешанной валентностью образуется в системе ионов свинца Pb^{2+} и Pb^{4+} [16–18]. Вопрос о том, какое отношение имеют эти микроскопические зарядовые неоднородности к явлению сверхпроводимости, а также к необычным свойствам этих соединений в нормальном состоянии, до сих пор остается открытым. Локальный метод ЯМР представляется наиболее перспективным для изучения особенностей статического распределения и низкочастотной динамики локальных электрических и магнитных полей, отражающих симметрию ближнего порядка атомов.

Ранее, в результате комплексных ЯМР-исследований, включающих в себя измерения ЯМР-спектров ^{207}Pb , сдвигов Найта $^{207}K_s$, скорости $^{207}T_1^{-1}$ спин-решеточной релаксации и затухания амплитуды $^{207}M(2\tau)$ спинового эха ядер свинца, было показано, что в сверхпроводящих оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.33$) развивается микроскопически неоднородное состояние электронной системы [19]. В данной работе представлены результаты исследования пространственной дисперсии спиновой плотности электронов в металлической фазе оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.33$). Сведения о микроскопически неоднородном распределении по кристаллу спиновой плотности получены на основе анализа ЯМР-спектров ^{17}O и констант косвенного спин-спиновой взаимодействия ядер ^{17}O и ^{207}Pb , $J^{\text{Pb-O}}$, измеренных с помощью методов двойного ядерно-ядерного магнитного резонанса.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поликристаллические образцы оксида $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ с $x = 0, 0.10, 0.18, 0.25, 0.33$

были приготовлены с использованием традиционной керамической технологии твердофазного синтеза, описанной в работах [2, 8]. Затем они были обогащены изотопом кислорода ^{17}O посредством многочасового отжига в потоке газа с 40-процентным содержанием $^{17}\text{O}_2$ [20]. Рентгеноструктурный анализ не обнаружил наличия в исследуемых объектах каких-либо примесных фаз помимо основной орторомбической фазы оксида BPSO. ЯМР-эксперименты были проведены на импульсном спектрометре в магнитном поле 94 кЭ. Компоненты тензора магнитного сдвига кислорода, $^{17}K_{iso}$ и $^{17}K_{ax}$, определены относительно положения резонансной линии ^{17}O в H_2O .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Атомы кислорода в соединении $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ располагаются в вершинах октаэдров, в центре которых находятся атомы свинца или сурьмы. Ядро изотопа ^{17}O обладает спином $^{17}I = 5/2$ и электрическим квадрупольным моментом $^{17}Q = -0.026 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. В этом случае резонансная частота $\nu_Q(m \leftrightarrow m - 1)$ изотопа ^{17}O определяется не только сверхтонкими магнитными взаимодействиями, как в случае атомов свинца, но также взаимодействием квадрупольного момента ядра Q с градиентом электрического поля eV_{ii} ($i = x, y, z$), создаваемого электронным и ионным окружением. На рис. 1 представлены ЯМР-спектры ^{17}O центрального перехода ($m = +1/2 \leftrightarrow -1/2$) в поликристаллических образцах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ при различных значениях x в поле 94 кЭ. Также были измерены спектры сателлитных линий, соответствующих переходам $m = \pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3.2$ и $m = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5.2$ (не показаны). В составе BaPbO_3 ЯМР-спектр ^{17}O удовлетворительно описывается в предположении магнитной эквивалентности всех позиций атомов кислорода в кристалле. Используя процедуру математического моделирования порошковых спектров и привлекая дополнительно данные о резонансных частотах сателлитных линий, для исходного оксида BaPbO_3 мы определили компоненты тензора магнитного сдвига, $^{17}K_{iso}$ и $^{17}K_{ax}$, а также значения квадрупольной частоты ν_Q и параметра асимметрии η . Величины ν_Q и η связаны с компонентами V_{ii} тензора градиента электрического поля следующим образом [21]:

$$\nu_Q = \frac{3eQV_{zz}}{4\pi I(2I-1)\hbar}, \quad \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}. \quad (1)$$

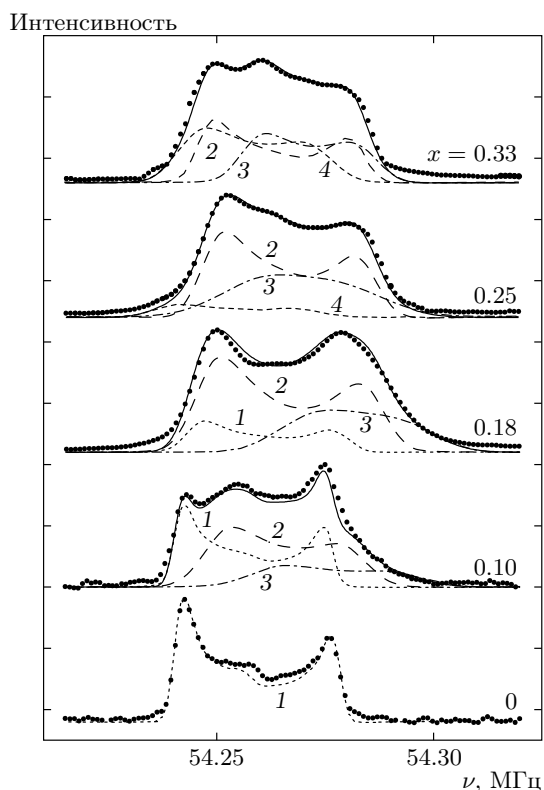


Рис. 1. ЯМР-спектры ^{17}O (переход $m = +1/2 \leftrightarrow -1/2$) в поликристаллических образцах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ при $x = 0, 0.10, 0.18, 0.25, 0.33$ в магнитном поле $H_0 = 94$ кЭ при температуре $T = 20$ К (символы) и результат моделирования порошковых спектров набором из нескольких линий (1–4) с различными значениями компонент тензора магнитного сдвига и тензора градиента электрического поля (сплошная линия)

Результат компьютерного моделирования ЯМР-спектра ^{17}O в BaPbO_3 показан на рис. 1: спектр центрального перехода удовлетворительно описывается одиночной квадрупольно расщепленной линией; тензор градиента электрического поля обладает симметрией, близкой к аксиальной ($\nu_Q = (1.13 \pm 0.01)$ МГц, $\eta < 0.05$).

В оксидах с $x > 0$ кристаллографическая эквивалентность позиций атомов кислорода нарушается, поскольку теперь в ближайшее окружение ^{17}O могут, наряду с ионами Pb^{4+} , входить ионы Sb^{5+} . Неэквивалентность кислородных позиций может проявляться в различных значениях сдвигов их резонансных линий, частот ν_Q и скоростей ядерной магнитной релаксации. Действительно, на спектрах центрального перехода ^{17}O в составах с $x > 0$, представ-

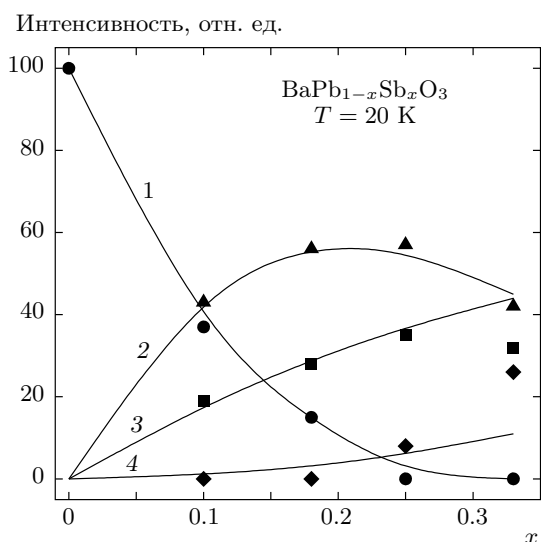


Рис. 2. Относительные интенсивности спектральных линий 1 (●), 2 (■), 3 (▲), 4 (◆), полученные при анализе экспериментальных спектров. Сплошные кривые — результат расчета интенсивностей линий 1, 2, 3, 4 в предположении статистически случайного распределения сурьмы по образцу

ленных на рис. 1, видна слаборазрешенная тонкая структура, и они не могут быть описаны одиночной резонансной линией.

Весьма эффективная методика обнаружения неэквивалентности позиций кислорода в $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ — сравнение спектров, записанных с помощью методики спинового эха при разных временах задержки τ между импульсами, формирующими эхо. Спектры записывались при $\tau = 30\text{--}1000$ мкс. В соединении BaPbO_3 форма линии практически не зависит от того, с какой задержкой между импульсами записывается спектр, в то время как в оксидах с $x > 0$ такая зависимость имеет место. Изменение формы кривой спектральной интенсивности $g(\nu)$ указывает на присутствие в оксидах с $x > 0$ нескольких групп атомов кислорода с разной величиной локального магнитного поля, статическая часть которого определяет магнитный сдвиг резонансной линии, а его флуктуации — время $^{17}\text{T}_2$ необратимого затухания спинового эха.

Измерения ЯМР-спектров ^{17}O с помощью методики спинового эха при разных временах задержки τ между импульсами, формирующими эхо, измерение времен T_2 спин-спиновой релаксации на различных участках ЯМР-спектров ^{17}O , а также использование специальной программы анализа спектров позволили установить, что спектры кислорода в ок-

сидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ с $x = 0.10, 0.18, 0.25, 0.33$ представляют собой суперпозицию четырех отдельных линий (1, 2, 3, 4), как это показано на рис. 1. Подгончными параметрами в процедуре компьютерного моделирования спектров являлись интенсивность, компоненты тензора магнитного сдвига отдельных линий, а также магнитное уширение линий, величина которого была определена как ширина $(\delta\nu)_{0.5}$ гауссовой функции распределения изотропного магнитного сдвига. Результаты обработки спектров, полученные в настоящей работе, приведены в таблице. С ростом концентрации сурьмы компоненты тензора магнитного сдвига $\{K_{iso}, K_{ax}\}_i$ отдельных линий остаются неизменными в пределах погрешности определения величин. На рис. 2 представлены зависимости от x интенсивностей линий 1, 2, 3, 4, полученные в процессе анализа спектров (символы) и в результате расчетов концентраций атомов кислорода, имеющих различное ближнее окружение катионов, а именно, атомов ^{17}O , у которых в двух первых катионных сферах отсутствует сурьма (линия 1), сурьма присутствует только во второй координационной сфере (линия 2), в первой координационной сфере имеется один ион (линия 3) или два иона (линия 4) сурьмы. В результате сравнения данных зависимостей было предложено следующее структурное отнесение резонансных линий ^{17}O в $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$, представленных на рис. 1:

вклад в интенсивность линии 1 дают атомы кислорода, у которых в двух первых катионных сферах отсутствуют ионы сурьмы;

интенсивность линии 2 формируется атомами кислорода, у которых во второй катионной сфере присутствуют ионы сурьмы, но отсутствуют в первой;

линия 3 связана с атомами кислорода, у которых в первой катионной сфере присутствует один ион сурьмы;

линия 4 относится к кислороду, расположенному в зародышах полупроводниковой фазы (области с повышенным содержанием сурьмы).

Идентификация спектральных линий кислорода, предложенная выше, была подтверждена экспериментами по двойному резонансу спинового эха (ДРСЭ) [22, 23]. Неоднородность электронной спиновой плотности, развивающаяся в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ при $x > 0$, проявляется в распределении магнитных сдвигов линий ЯМР как ^{17}O , так и ^{207}Pb . В составе $\text{BaPb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$ тонкая структура ЯМР-спектров этих изотопов является наиболее разрешенной (рис. 1, 3). Тонкая структура спектра кислорода и различие релаксационных характери-

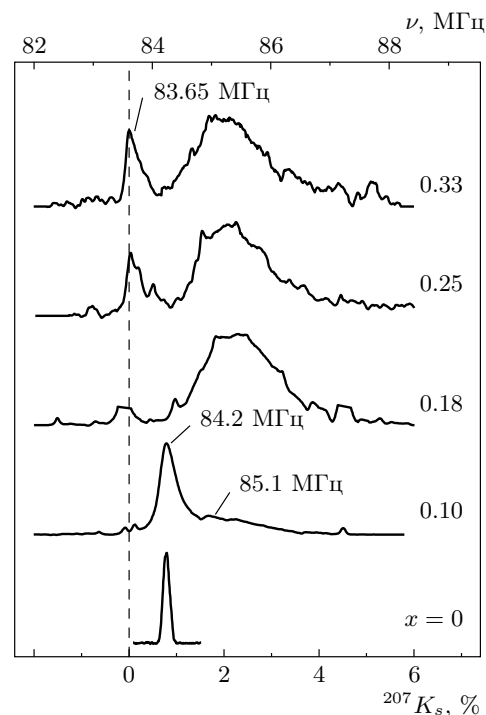


Рис. 3. ЯМР-спектры ^{207}Pb в оксиде $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$, записанные в магнитном поле $H_0 = 94$ кЭ при $T = 20$ К. Стрелками указаны частоты $\nu'_{\text{Pb}} = 84.2$ МГц, $\nu''_{\text{Pb}} = 85.1$ МГц и $\nu'''_{\text{Pb}} = 83.65$ МГц, возбуждаемые в ходе эксперимента по ДРСЭ $^{17}\text{O}-^{207}\text{Pb}$

стик ядер кислорода, формирующих отдельные линии спектра, обусловлены распределением локальных магнитных полей, создаваемых на ядрах атомов кислорода соседними катионами Pb(Sb). Чтобы выяснить, какие особенности ЯМР-спектра ^{17}O соответствуют тому или иному катионному окружению кислорода в решетке, были выполнены ДРСЭ-эксперименты на ядрах $^{17}\text{O}-^{207}\text{Pb}$ и $^{17}\text{O}-^{121}\text{Sb}$. Суть данного метода заключается в возможности селективного изменения локальных полей, создаваемых ядрами определенного сорта (со спином S) на позициях ядра-зонда (со спином I). Если в исследуемом соединении неодинаковые спины I и S связаны спин-спиновым взаимодействием $\mathcal{H}_{IS} = \hbar a^{IS} I_z S_z$, где a^{IS} — константа спин-спинового взаимодействия, то методом ДРСЭ можно выделить вклад этой гетероядерной связи в суммарное взаимодействие ядерного момента I с окружением.

Эксперименты по ДРСЭ проводились в два этапа. На первом этапе (рис. 4) последовательность радиоимпульсов $(\pi/2)_O - \tau - \pi_O$ прикладывалась на

Таблица. Компоненты тензора магнитного сдвига (K_{iso} , K_{ax}), квадрупольные частоты ν_Q и параметры асимметрии η отдельных линий, формирующих тонкую структуру ЯМР-спектра ^{17}O в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$

Образец	Номер линии	K_{iso} , ppm	K_{ax} , ppm	η	ν_Q , МГц	$(\delta\nu)_{0.5}$, кГц
BaPbO_3	1	330 ± 5	-30 ± 5	0.03	1.12 ± 0.01	3.50 ± 0.10
$\text{BaPb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$	1	330 ± 5	-30 ± 5	< 0.05	1.12 ± 0.01	2.25 ± 0.06
	2	470 ± 15	-40 ± 20		1.12 ± 0.01	3.20 ± 0.10
	3	690 ± 10	0 ± 10		1.13 ± 0.02	6.30 ± 0.25
$\text{BaPb}_{0.82}\text{Sb}_{0.18}\text{O}_3$	1	390 ± 10	-20 ± 5	0.03	1.12 ± 0.01	3.70 ± 0.10
	2	470 ± 15	-40 ± 20	0.03	1.12 ± 0.01	5.05 ± 0.08
	3	790 ± 10	60 ± 5	0.03	1.13 ± 0.02	6.40 ± 0.13
$\text{BaPb}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_3$	2	470 ± 15	-40 ± 20	0.03	1.12 ± 0.01	3.40 ± 0.10
	3	560 ± 10	40 ± 5	0.03	1.13 ± 0.02	6.30 ± 0.08
	4	270 ± 20	-10 ± 5	0.04	1.12 ± 0.03	4.90 ± 0.25
$\text{BaPb}_{0.67}\text{Sb}_{0.33}\text{O}_3$	2	470 ± 15	-40 ± 20	0.03	1.12 ± 0.01	3.70 ± 0.10
	3	590 ± 10	60 ± 10	0.03	1.13 ± 0.02	6.65 ± 0.10
	4	350 ± 10	20 ± 5	0.04	1.12 ± 0.03	4.90 ± 0.25

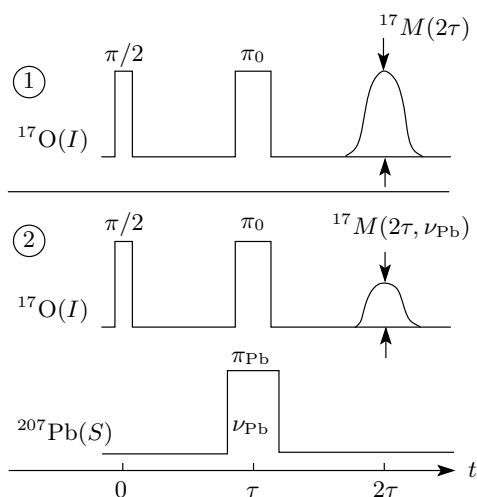


Рис. 4. Последовательности радиоимпульсов для двух этапов экспериментов по ДРСЭ ^{17}O - ^{207}Pb

частоте $\nu_O = 54.3$ МГц к системе ядерных спинов I кислорода и в момент времени 2τ регистрировалась амплитуда $^{17}M(2\tau)$ спинового эха. Поскольку гамильтониан \mathcal{H}_{IS} не имеет явной зависимости от времени на интервале $(0, 2\tau)$, в результате действия π_O -импульса имеем

$$\mathcal{H}_{IS}(\tau - 0) = -\mathcal{H}_{IS}(\tau + 0).$$

В этом случае эффект расфокусировки ядерной намагниченности спинов I в статических локальных полях спинов S в интервале $(0, \tau)$ сопровождается последующей фокусировкой ядерной намагниченности спинов I в интервале $(\tau, 2\tau)$, предшествующем формированию сигнала эха. На втором этапе одновременно с импульсом π_O прикладывался дополнительный импульс π_{Pb} на частоте $\nu_{Pb} = 84-86$ МГц, инвертирующий направление локальных полей от спинов S и сохраняющий неизменным знак гамильтониана $\mathcal{H}_{IS}(t - 0) = \mathcal{H}_{IS}(t + 0)$ в течение времени эволюции 2τ . В результате амплитуда $^{17}M(2\tau, \nu_{Pb})$ спинового эха в момент 2τ должна уменьшиться по сравнению с величиной $^{17}M(2\tau)$ за счет дополнительного затухания, внесенного на втором этапе взаимодействия \mathcal{H}_{IS} . Отношение $m(2\tau, \nu_{Pb}) = M(2\tau, \nu_{Pb})/M(2\tau)$ получило название сигнала ДРСЭ.

Разность спектров, полученных на первом и втором этапах ДРСЭ-эксперимента, определяет, какие особенности спектральных линий ^{17}O и ^{207}Pb соответствуют друг другу. Или, другими словами, какому участку полного кислородного спектра соответствуют ядра ^{17}O , расположенные вблизи ядер ^{207}Pb , резонансные частоты которых находятся в определенной области частот $\Delta\nu_{Pb}$. В настоящем исследовании ДРСЭ-эксперименты были выполнены

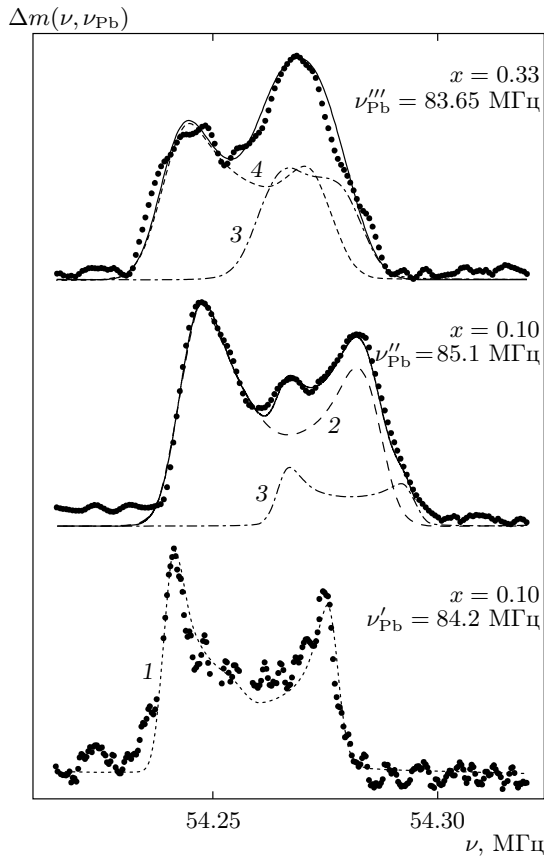


Рис. 5. Разностные спектры $\Delta m(\nu, \nu_{Pb}) = {}^{17}M(\nu) - {}^{17}M(\nu, \nu_{Pb})$: сплошная линия — результат моделирования разностных спектров набором из нескольких линий (1–4), параметры которых совпадают с параметрами соответствующих линий, приведенных в таблице

при селективном возбуждении ядер атомов ${}^{207}Pb$ на частотах $\nu'_{Pb} = 84.20$ МГц, $\nu''_{Pb} = 85.10$ МГц и $\nu'''_{Pb} = 83.65$ МГц (см. рис. 3). На рис. 5 представлены разностные спектральные линии

$$\Delta m(\nu, \nu_{Pb}) = {}^{17}M(\nu) - {}^{17}M(\nu, \nu_{Pb}).$$

Здесь ${}^{17}M(\nu)$ — спектр кислорода, записанный без возбуждения ядер ${}^{207}Pb$, ${}^{17}M(\nu, \nu_{Pb})$ — спектр кислорода, записанный при возбуждении ядер ${}^{207}Pb$ на частоте ν_{Pb} . Разностный ЯМР-спектр ${}^{17}O$, полученный при возбуждении ядер ${}^{207}Pb$ на частоте $\nu'_{Pb} = 84.2$ МГц, полностью совпадает со спектром ${}^{17}O$ в образце $ВаPbO_3$ и с линией 1 на рис. 1. Кроме того, линия свинца на частоте $\nu'_{Pb} = 84.2$ МГц относится к тем позициям свинца, для которых в двух ближайших координационных сферах отсутствуют атомы сурьмы [19]. Таким образом, результат ДРСЭ-экспериментов однозначно указывает на

то, что вклад в интенсивность линии 1 дают атомы кислорода, у которых в двух первых катионных сферах отсутствуют ионы сурьмы.

Селективное возбуждение ${}^{207}Pb$ на частоте $\nu''_{Pb} = 85.1$ МГц, соответствующей позициям свинца, в окружении которого присутствуют ионы Sb , привело к изменениям спектральной интенсивности существенно других фрагментов ЯМР-спектра ${}^{17}O$. Полученный при этом разностный спектр хорошо описывается линиями 2 и 3 с параметрами, указанными в таблице, что подтверждает предложенную ранее структурную идентификацию данных линий. На рис. 5 также приведен разностный спектр ${}^{17}O$, полученный при селективном возбуждении линии ${}^{207}Pb$ на частоте $\nu'''_{Pb} = 83.65$ МГц в образце с $x = 0.33$ (см. рис. 3). Он удовлетворительно моделируется двумя линиями, 3 и 4. Тем самым, данный результат подтверждает сделанное нами ранее предположение [19] о том, что спектральная линия ${}^{207}Pb$ на частоте $\nu'''_{Pb} = 83.65$ МГц соответствует областям образца с повышенным содержанием сурьмы, в которых имеет место зарождение полупроводниковой фазы $ВаPb_{1-x}Sb_xO_3$.

Уникальную информацию об особенностях пространственной дисперсии спиновой восприимчивости $\chi_s(q)$ и сверхтонких электрон-ядерных связях можно получить, исследуя косвенные спин-спиновые взаимодействия между ядерными спинами. Подобные сведения являются ключевыми при обсуждении неоднородного состояния электронной спиновой системы с существенными кулоновскими корреляциями. В подавляющем большинстве случаев в твердом теле не представляется возможным измерить константу J^{IS} косвенного спин-спинового взаимодействия по характерному расщеплению линии неоднородно уширенного спектра ЯМР. В данной работе удалось измерить константы J^{O-Pb} в оксиде $ВаPb_{0.9}Sb_{0.1}O_3$ в ходе экспериментов по ДРСЭ ${}^{17}O-{}^{207}Pb$.

Спин-спиновое взаимодействие \mathcal{H}_{IS} между ядерными спинами $O(I)-Pb(S)$ содержит дипольный и косвенный вклады [24, 25]:

$$\mathcal{H}_{IS} = \mathcal{H}_{IS,dip} + \mathcal{H}_{IS,ind} = \hbar \sum_{i=1}^N (D_i^{IS} + J_i^{IS}) I_z S_{zi}, \quad (2)$$

где

$$D_i^{IS} = \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r_i^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_i), \quad (3)$$

N — число ближайших соседей ядерных спинов S у спина I , r_i — расстояние между взаимодействующими спинами, θ_i — угол между направлениями

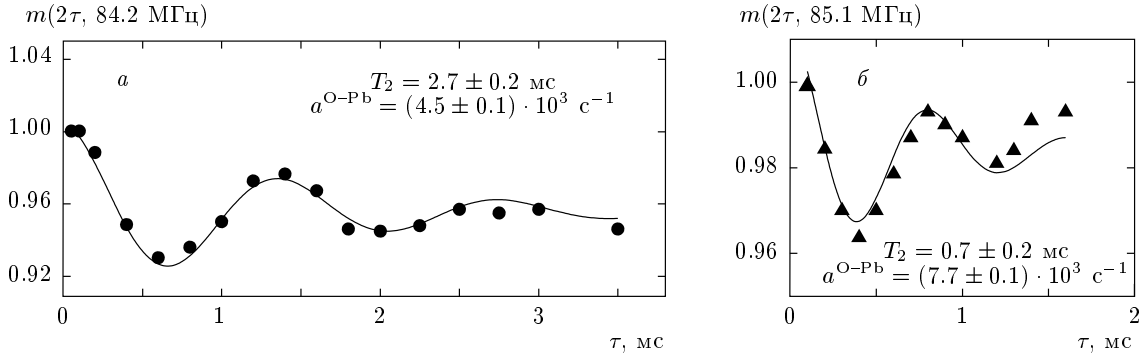


Рис. 6. ДРСЭ-сигналы $m(2\tau, 84.2 \text{ МГц}) = {}^{17}M(2\tau, 84.2 \text{ МГц})/{}^{17}M(2\tau)$ (а) и $m(2\tau, 85.1 \text{ МГц}) = {}^{17}M(2\tau, 85.1 \text{ МГц})/{}^{17}M(2\tau)$ (б), измеренные в двух частотных диапазонах, соответствующих сдвигам Найта ${}^{207}K_s = 0.78\%$ (а) и ${}^{207}K_s = 1.66\%$ (б). Сплошные линии — результаты аппроксимации данных $m(2\tau, \nu_{\text{Pb}})$ функцией $y(2\tau) = A \exp(-2\tau/T_2) \cos(a^{\text{O-Pb}}\tau) + b$

вектора \mathbf{r}_i и внешнего магнитного поля \mathbf{H}_0 ; γ_I и γ_S — гиромагнитные отношения ядерных спинов I и S . Первое слагаемое в выражении (2) учитывает классическое дипольное взаимодействие магнитных моментов спинов I и S . Второе описывает косвенное взаимодействие ядерных спинов через систему электронов зоны проводимости. Величина косвенного взаимодействия является существенной, когда один из взаимодействующих спинов принадлежит тяжелому (с зарядом ядра $Z > 50$) атому, валентные электроны которого участвуют в формировании зоны проводимости. В оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ тяжелыми атомами являются Pb ($Z = 82$) и Sb ($Z = 51$). В выражении (2) мы пренебрегли несекюлярными компонентами спин-спинового взаимодействия (такими как $I_x S_x, I_y S_y$), которые описывают процессы взаимного переворота спинов, так называемые флип-флоп-переходы ($\uparrow\downarrow \leftrightarrow \downarrow\uparrow$), сопровождаемые поглощением или испусканием кванта энергии $h(\nu_i - \nu_j)$. Такое приближение справедливо, если разность частот прецессии соседних взаимодействующих спинов много больше константы спин-спинового взаимодействия $a^{IS} = D^{IS} + J^{IS}$, т. е.

$$|\nu_i - \nu_j| \gg |a_{ij}^{IS}|. \quad (4)$$

Упрощение гамильтониана до формы (2) в данном случае вполне обосновано, так как ларморовские частоты ядер ${}^{17}\text{O}$ и ${}^{207}\text{Pb}$ в магнитном поле $H_0 = 94 \text{ кЭ}$ различаются на десятки мегагерц. Гамильтониан косвенного взаимодействия $H_{IS,ind}$ можно записать в следующем виде [24, 26]:

$$\mathcal{H}_{IS,ind} = \hbar^2 \gamma_I \gamma_S H_{hf}^S H_{hf}^I \Omega^{IS} \chi'(\mathbf{r}) I_z S_z, \quad (5)$$

где Ω^{IS} — объем сферы Вигнера–Зейтца; H_{hf}^I и

H_{hf}^S — сверхтонкие поля, создаваемые электронами зоны проводимости соответственно на ядрах I и S . Как видно из выражений (2) и (5), константа J_i^{IS} косвенного спин-спинового взаимодействия связана с действительной частью $\chi'(\mathbf{r})$ нелокальной восприимчивости.

В работе [23] было показано, что когда гетероядерное взаимодействие между спинами I и S определяется лишь секулярной частью выражения (2) гамильтониана \mathcal{H}_{IS} , зависимость величины ДРСЭ-сигнала $m(2\tau, \nu_{\text{Pb}}) = M(2\tau; \nu_{\text{Pb}})/M(2\tau)$ от расстояния τ между регистрирующими импульсами имеет вид

$$m(2\tau, \nu_{\text{Pb}}) = \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \prod_{n=1}^N A_n \cos(a_n^{\text{O-Pb}}\tau), \quad (6)$$

где A_n — амплитуда колебаний, T_2 — характерное время затухания сигнала $m(2\tau, \nu_{\text{Pb}})$, обусловленное другими механизмами спин-спиновой и спин-решеточной релаксаций. В случае оксидов BPSO, представляющих собой разбавленную систему ядерных магнитных моментов с малой относительной концентрацией в образце ЯМР-изотопов ${}^{207}\text{Pb}$ (${}^{207}c = 0.226$) и ${}^{17}\text{O}$ (${}^{17}c = 0.15$), выполняется условие $N \approx 1$. Тогда для изолированной пары ${}^{17}\text{O}$ – ${}^{207}\text{Pb}$ выражение (6) принимает наиболее простой вид:

$$m(2\tau, \nu_{\text{Pb}}) = A \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \cos(a_n^{\text{O-Pb}}\tau). \quad (7)$$

На рис. 6 представлены кривые затухания ДРСЭ-сигналов

$$m(2\tau; 84.2 \text{ МГц}) = \frac{{}^{17}M(2\tau; 84.2 \text{ МГц})}{{}^{17}M(2\tau)},$$

$$m(2\tau; 85.1 \text{ МГц}) = \frac{{}^{17}M(2\tau; 85.1 \text{ МГц})}{{}^{17}M(2\tau)}$$

в $\text{BaPb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$, полученные при двух различных частотах ν_{Pb} . Зависимости $m(2\tau)$ имеют выраженный осциллирующий характер и удовлетворительно аппроксимируются выражением (7) со значениями $T_2 = 2.7(2)$ мс, $a^{\text{O-Pb}} = 4.5(1) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ для $\nu_{\text{Pb}} = 84.2 \text{ МГц}$ и $T_2 = 0.7(2)$ мс, $a^{\text{O-Pb}} = 7.7(1) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ для $\nu_{\text{Pb}} = 85.1 \text{ МГц}$.

Выше было сказано, что спин-спиновое взаимодействие H_{IS} между ядерным спином I и спинами S , принадлежащими более тяжелым атомам $\text{Pb}(\text{Bi})$, содержит два основных вклада: косвенное J^{IS} и дипольное D^{IS} взаимодействия. Константа дипольного вклада D^{IS} зависит от θ — угла между направлением магнитного поля и вектором \mathbf{r} , соединяющим O и Pb (см. формулу (3)). В порошках BPSO основной вклад в осцилляции ДРСЭ-сигнала дают пары вблизи $\theta \approx \pi/2$ (для $\theta \approx 0$ происходит частичная взаимная компенсация косвенного и дипольного вкладов). Используя значения $\gamma_{\text{O}} = 3626 \text{ (с}^\ominus\text{)}^{-1}$, $\gamma_{\text{Pb}} = 5597 \text{ (с}^\ominus\text{)}^{-1}$, $r = 2.127 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ [2], согласно формуле (3), получаем следующее значение константы дипольного взаимодействия магнитных моментов соседних ядер O-Pb :

$$D^{\text{O-Pb}} = 2100 \pm 90 \text{ с}^{-1}.$$

Оценив дипольную константу, мы можем выделить вклад косвенного взаимодействия в гетероядерную константу:

$$J^{\text{O-Pb}} = a^{\text{O-Pb}} - D^{\text{O-Pb}}.$$

На рис. 7 приведены значения констант косвенного гомоядерного $J^{\text{Pb-Pb}}$ [19] и гетероядерного $J^{\text{O-Pb}}$ взаимодействий в зависимости от сдвига Найта ${}^{207}K_s$ в $\text{BaPb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$. Константы $J^{\text{O-Pb}}$ соответствуют участкам ${}^{207}K_s$ неоднородно уширенной линии ЯМР ${}^{207}\text{Pb}$, приведенной на этом же рисунке, которые возбуждались в ходе ДРСЭ-экспериментов. Обе константы возрастают пропорционально сдвигу Найта:

$$J^{\text{Pb-Pb}} \propto {}^{207}K_s, \quad J^{\text{O-Pb}} \propto {}^{207}K_s.$$

Поскольку сдвиг Найта в BPSO определяется плотностью состояний $N(E_F)$ на уровне Ферми,

$${}^{207}K_s = 2\mu_B H_h^{\text{Pb}} N(E_F),$$

нелокальная спиновая восприимчивость, согласно выражению (5), пропорциональна $N(E_F)$,

$$\chi_s(\mathbf{r}) \propto J^{II,IS} \propto N(E_F),$$

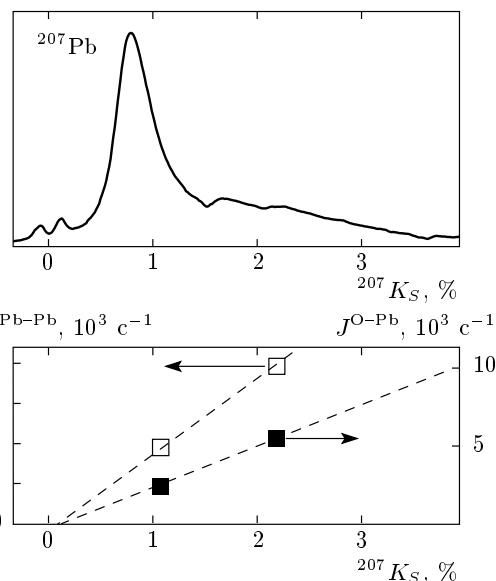


Рис. 7. Константы косвенного гомоядерного $J^{\text{Pb-Pb}}$ и гетероядерного $J^{\text{O-Pb}}$ взаимодействий в зависимости от сдвига Найта ${}^{207}K_s$ в $\text{BaPb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$. Данные соответствуют участкам ${}^{207}K_s$ неоднородно уширенной ЯМР-линии ${}^{207}\text{Pb}$, приведенной сверху

что характерно только для нормальных изотропных металлов с поверхностью Ферми, близкой к сферической [26, 27].

В предыдущих ЯМР-экспериментах на ${}^{207}\text{Pb}$ [19] мы показали, что данные о затухании амплитуды спинового эха ядер свинца и значения констант косвенного взаимодействия ядер ближайших соседей (атомов Pb) свидетельствуют о развитии в оксидах BPSO микроскопически неоднородного по кристаллу состояния электронной системы при частичном замещении свинца сурьмой. Эксперименты, выполненные на ${}^{17}\text{O}$, подтверждают данный вывод. Действительно, относительные интенсивности ЯМР-линий ${}^{17}\text{O}$, входящие в состав полного спектра кислорода, соответствуют статистически равномерному распределению по образцу ионов сурьмы. Объяснить наблюдаемые интенсивности линий кислорода в предположении макроскопического фазового расслоения в составах BPSO не представляется возможным. Кроме того, полученные результаты свидетельствуют о том, что повышенная спиновая плотность носителей формируется в пределах двух первых координационных сфер вокруг ионов Sb . Дальнейшее увеличение концентрации сурьмы приводит к появлению в составах с $x = 0.25$ и $x = 0.33$ дополнительных резонансных линий в спектрах ${}^{207}\text{Pb}$

и ^{17}O со значениями сдвига близкими к нулю. Мы полагаем, что эти линии соответствуют областям оксида с повышенным содержанием сурьмы, которые представляют собой зародыши полупроводниковой фазы. Взаимное перекрытие этих областей приводит к концентрационному переходу сверхпроводящий металл–полупроводник. Что касается экспериментов по двойному резонансу на ядерных парах ^{17}O – ^{121}Sb , обнаружить ДРСЭ-сигнал $m(2\tau, \nu_{\text{Sb}})$ в этих измерениях не удалось. Данный отрицательный результат может быть обусловлен слишком низкой концентрацией изотопа сурьмы ^{121}Sb ($^{121}\text{c} = 0.14$) в образце $\text{BaPb}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_3$, на котором выполнялся ДРСЭ-эксперимент. Кроме того, вследствие большой ширины ЯМР-спектра ^{121}Sb ($(\delta\nu)_{0.5} \approx 3$ МГц) импульсом π_{Sb} реально возбуждалось только около 20% ядер ^{121}Sb , что еще в пять раз уменьшало концентрацию ядер сурьмы ^{121}Sb , дающих вклад в ДРСЭ-сигнал.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами ЯМР экспериментально исследовано влияние зарядового беспорядка на формирование неоднородного состояния электронной системы зоны проводимости в сверхпроводящих оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ с $x = 0, 0.10, 0.18, 0.25, 0.33$. Впервые выполнены систематические измерения ЯМР-спектров ^{17}O с помощью методики спинового эха при разных временах задержки τ между импульсами, формирующими эхо. Использование специальной программы анализа спектров и результатов статистического анализа изменения с концентрацией сурьмы относительной интенсивности отдельных линий в спектрах, а также выполнение уникальных экспериментов по ДРСЭ ^{17}O – ^{207}Pb позволило идентифицировать вклады в ЯМР-спектры ^{17}O атомов кислорода, имеющих различное ближнее окружение катионов в допированных оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$. Установлено, что в пределах двух координационных сфер вблизи ионов сурьмы формируются микрообласти с повышенной спиновой плотностью носителей. Обнаружены микроскопически распределенные по образцу зародыши полупроводниковой фазы оксида (области с повышенным содержанием сурьмы) в составах с $x = 0.25$ и $x = 0.33$. Предложено рассматривать концентрационный переход сверхпроводящий металл–полупроводник как перколяционный переход, возникающий в результате взаимного перекрытия областей с зародышами полупроводниковой фазы.

Впервые выполнены эксперименты по измерению сигнала ДРСЭ ^{17}O – ^{207}Pb , ^{17}O – ^{121}Sb в металлической фазе оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$. Определены константы косвенного гетероядерного ^{17}O – ^{207}Pb спин-спинового взаимодействия ядерных спинов в зависимости от величины локального найтовского сдвига $^{207}K_s$. Обнаружено, что константы взаимодействия $J_{\text{O-Pb}}$ пропорциональны локальной спиновой восприимчивости. Оценки констант косвенного взаимодействия ядер ближайших соседей, атомов O–Pb и Pb–Pb, а также анализ эволюции ЯМР-спектров ^{17}O при изменении концентрации сурьмы дают убедительные свидетельства в пользу развития микроскопически неоднородного состояния электронной системы в металлической фазе оксидов BPSO, для которых, по данным рентгеновской дифракции, отсутствуют признаки макроскопического фазового расслоения.

Авторы благодарны И. А. Леонидову за синтез и рентгеноструктурный анализ оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$, А. Ю. Якубовскому за обогащение образцов изотопом кислорода ^{17}O . Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-02-00789-а) и УрО РАН (проекты №№ 09-П-2-1005, 3-М).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. W. Sleight, J. L. Gilson, and P. E. Bierstadt, *Sol. St. Comm.* **17**, 27 (1975).
2. R. J. Cava, B. Batlogg, G. P. Espinosa et al., *Nature (London)* **339**, 291 (1989).
3. T. Itoh, K. Kitazawa, and S. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 2668 (1984).
4. B. Batlogg, R. J. Cava, L. Rapp, Jr. et al., *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1670 (1988).
5. B. Batlogg, R. J. Cava, L. Rapp, Jr. et al., *Physica C* **162–164**, 1393 (1989).
6. K. Kitazawa, A. Katsui, A. Toriumi, and S. Tanaka, *Sol. St. Comm.* **52**, 459 (1984).
7. M. Itoh, T. Sawada, I.-S. Kim et al., *Physica C* **204**, 194 (1992).
8. M. Yasukawa, A. Kadota, M. Maruta et al., *Sol. St. Comm.* **124**, 49 (2002).
9. H. Namatame, A. Fujimori, H. Takagi et al., *Phys. Rev. B* **48**, 16917 (1993).

10. A. P. Menushenkov, S. Benazeth, J. Purans et al., *Physica C* **277**, 257 (1997).
11. L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **28**, 4227 (1983).
12. J. P. Julien, D. A. Papaconstantopoulos, F. Cyrot-Lackmann et al., *Phys. Rev. B* **43**, 2903 (1991).
13. D. T. Marx, P. G. Radaelli, J. D. Jorgensen et al., *Phys. Rev. B* **46**, 1144 (1992).
14. S. Tajima, S. Uchida, A. Masaki et al., *Phys. Rev. B* **32**, 6302 (1985).
15. M. Eibschutz, W. M. Reiff, R. J. Cava et al., *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2339 (1990).
16. F. M. Mulder and R. C. Thiel, *Physica C* **201**, 80 (1992).
17. W. T. Fu and R. J. Drost, *Physica C* **304**, 51 (1998).
18. F. J. M. Benschop, H. B. Brom, H. W. Zandbergen, and R. J. Cava, *Physica C* **235–240**, 2527 (1994).
19. А. Ф. Садыков, Ю. В. Пискунов, В. В. Оглобличев и др., *Письма в ЖЭТФ* **891**, 263 (2010).
20. Yu. Piskunov, A. Gerashenko, A. Pogudin et al., *Phys. Rev. B* **65**, 134518 (2002).
21. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
22. D. E. Kaplan and E. L. Hahn, *J. Phys. Radium* **19**, 821 (1958).
23. M. Emswiler, E. L. Hahn, and D. Kaplan, *Phys. Rev.* **118**, 414 (1960).
24. C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, New York (1990).
25. *Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах. Избранные лекции и обзоры*, Мир, Москва (1970).
26. Ж. Винтер, *Магнитный резонанс в металлах*, Мир, Москва (1976).
27. M. A. Ruderman and C. Kittel, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954).