

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Пискунов Юрий Владимирович

**Ядерный магнитный резонанс в сверхпроводящих оксидных
соединениях с лестничной и перовскитоподобной структурами**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Научный консультант
доктор физико-математических наук
Михалев Константин Николаевич

Екатеринбург – 2019

Содержание

Введение	5
1 Особенности структурных и электронных свойств спин-лестничных оксидных купратов... 16	
1.1 Кристаллическая структура спин-лестничных купратов $(La,Sr)_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$	16
1.2 Электронные и магнитные свойства спин-лестничной системы $(La,Sr)_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$	20
1.2.1 Недопированные спиновые лестницы	20
1.2.2 Допированные спиновые лестницы и цепочки	23
1.3 Сверхпроводимость в допированном $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ ($x \geq 10$)	29
1.4 Магнитное упорядочение в $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$	35
1.5 Электронные и магнитные свойства соединения $La_5Ca_9Cu_{24}O_{41}$	36
2 Структура и физические свойства сверхпроводящих оксидов $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ и $BaPb_{1-y}Sb_yO_3$.. 39	
2.1 Кристаллическая структура	39
2.2 Электронные и магнитные свойства оксидов BPBO/BPSO	45
2.3 Электронное строение и сверхпроводимость оксидов BPBO/BPSO: модели и проблематика	50
2.4 Ядерные спин-спиновые взаимодействия в металлах	58
3 Образцы и методы магнитного резонанса, использованные в работе	64
3.1 Синтез и аттестация образцов. Обогащение изотопом кислорода ^{17}O	64
3.1.1 $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ и $La_5Ca_9Cu_{24}O_{41}$	64
3.1.2 $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ и $BaPb_{1-y}Sb_yO_3$	67
3.1.3 Обогащение образцов изотопом кислорода ^{17}O	69
3.1.4 Измерение температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c	69
3.2 Одноканальный импульсный спектрометр ЯМР	71
3.3 Двойной резонанс спинового эха (ДРСЭ)	73
3.3.1 Двухканальный спектрометр ЯМР	75
3.3.2 Регистрация сигналов ДРСЭ	79
3.4 ЯМР под высоким гидростатическим давлением	80
3.5 Измерение релаксационных характеристик ядер-зондов в исследуемых материалах	86
3.6 Выводы	88
4 ЯМР-исследование сверхпроводящих спин-лестничных оксидов $(La,Sr)_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$	89
4.1 Спектры и сдвиги ЯМР $^{63,65}Cu$ в $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ и $La_5Ca_9Cu_{24}O_{41}$ при нормальном	

атмосферном и высоком гидростатическом давлениях	89
4.2 Спектры и сдвиги ЯМР ^{17}O в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом давлениях	102
4.3 Распределение дырочных носителей заряда в спиновых лестницах $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом давлениях	119
4.4 Низкочастотная спиновая динамика в спин-лестничных соединениях $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом давлениях	131
4.5 Неоднородное состояние электронной системы в спиновых лестницах $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	149
4.5.1 Низкочастотные зарядовые возбуждения в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом давлениях	149
4.5.2 Микроскопически неоднородное распределение спиновой и зарядовой плотности в Cu_2O_3 -слоях купратов $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$: исследование методом ДРСЭ.....	154
4.6 Роль высокого гидростатического давления в возникновении сверхпроводимости в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	164
4.6.1 Эволюция спиновой щели в зависимости от концентрации Ca и внешнего давления	164
4.6.2 Бесщелевые спиновые возбуждения в составах $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x = 8, 9, 12$) при высоком гидростатическом давлении.....	166
4.6.3 Возможные механизмы возникновения сверхпроводимости в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$: анализ проблемы	173
4.7 Выводы	177
5 ЯМР-исследование сверхпроводящих оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$	179
5.1 ^{137}Ba ЯМР/ЯКР исследование локальных искажений в подрешетке октаэдров BiO_6	179
5.1.1 Спектры ЯМР и ЯКР ^{137}Ba	179
5.1.2 Спин-решеточная релаксация ядер ^{137}Ba	184
5.1.3 Статические решеточные искажения в системе октаэдров $(\text{Pb}/\text{Bi})\text{O}_6$	185
5.1.4 Термически активированная динамика вращательных искажений в подрешетке $(\text{Pb}/\text{Bi})\text{O}_6$	190
5.2 Спектры ЯМР ^{207}Pb и ^{17}O в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$	195

5.2.1 Спектры ЯМР ^{207}Pb	195
5.2.2 Тонкая структура спектров ^{17}O в оксидах ВРВО/ВРСО	201
5.2.3 Идентификация спектров ЯМР ^{17}O методом двойного резонанса спинового эха	208
5.2.4 Запись спектров свинца в ВРВО методом ДРСЭ	214
5.3 Статические и динамические свойства спиновой восприимчивости χ_s в $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$	218
5.3.1 Концентрационные зависимости плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ в $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$	218
5.3.2 Низкочастотная спиновая динамика в металлооксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$	222
5.3.3 Локальный характер энергетической щели в составах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, близких к переходу металл – полупроводник	224
5.3.4 Разделение вкладов в сдвиг линии ЯМР ^{17}O . Оценка сверхтонких полей на ядрах кислорода и свинца.....	227
5.4 Косвенные взаимодействия ядер свинца и кислорода в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$	230
5.4.1 Гомоядерное косвенное спин-спиновое взаимодействие ^{207}Pb – ^{207}Pb	230
5.4.2 Гетероядерное косвенное взаимодействие ^{207}Pb – ^{17}O	237
5.4.3 К вопросу о природе сверхпроводимости в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$	245
5.5 Выводы	247
Заключение	249
Список сокращений и условных обозначений	252
Список литературы	254

Введение

В диссертационной работе представлены результаты исследования методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) особенностей электронной структуры и низкочастотной спиновой динамики в сверхпроводящих оксидных соединениях $(\text{Sr},\text{La})_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$.

Спин-лестничная система $(\text{Sr},\text{La})_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ представляет интерес в связи с ее принадлежностью к огромному классу объектов, содержащих медно-кислородные структурные единицы (пирамиды, плоскости, цепочки, лестницы), в которых могут реализовываться самые разнообразные основные состояния: спиральный магнетизм, коллинеарный антиферромагнетизм, спин-щелевое состояние, сверхпроводимость, сегнетомагнетизм, волна зарядовой плотности (ВЗП). Отдельные лестницы в $(\text{Sr},\text{La})_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ слабо связаны друг с другом, что позволяет рассматривать эту систему как квазиодномерный объект. Наличие частичного катионного замещения в $(\text{Sr},\text{La})_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, кристаллическая несоизмеримость цепочечных CuO_2 - и лестничных Cu_2O_3 -слоев приводят к локальной неоднородности распределения зарядовой и спиновой плотности в этих купратах и делает их чрезвычайно чувствительными к таким внешним воздействиям, как температура, зарядовое допирование, давление.

Соединение $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (Ca_x) с лестничной кристаллической структурой впервые было синтезировано в 1988 г. независимо двумя группами [1] и [2]. Особый интерес к нему возник после того, как Даготто, Риера и Скалапино [3] в 1992 г. предсказали возможность возникновения в спиновых лестницах с двумя направляющими (two-leg ladders) энергетической щели в спектре спиновых возбуждений, а при наличии зарядового допирования лестниц – сверхпроводимости. Действительно, в 1996 г. в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ была экспериментально обнаружена спиновая щель [4, 5, 6], а в составе $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ сверхпроводимость под внешним давлением $P = 30$ кбар (3 ГПа) [7]. Тем самым Ca_x оказался единственным на сегодняшний день квазиодномерным сверхпроводящим купратом.

Нужно отметить, что сверхпроводимость под высоким давлением возникает только в составах с высоким содержанием Ca ($x \geq 9$). Соединение $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ является редчайшим представителем спин-лестничных материалов, допированных носителями. Оно содержит 6 дырок на формульную единицу (ф.е.). Однако до сих пор нет окончательной ясности, в каких именно слоях располагаются эти дырки и какова их эволюция в зависимости от T , P и x . В связи с этим возникает вопрос о роли давления и замещения Sr на Ca в перераспределении носителей между цепочечными и лестничными слоями, а также в формировании сверхпроводимости в спиновых лестницах.

Металлооксид $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ (BPBO), синтезированный Слейтом и др. в 1975 г. [8], сразу

привлек к себе повышенное внимание наличием (на тот момент) наиболее высокой температуры перехода в сверхпроводящее состояние $T_c \approx 13$ К среди веществ, не содержащих атомов переходных элементов. Открытие в 1988 г. сверхпроводимости в родственном соединении $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ ($T_c \approx 30$ К) [9] еще больше подогрело интерес к ВРВО. В 1989 г. был синтезирован сверхпроводник $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$ (BPSO) со значением $T_c \approx 3.5$ К [10]. Во всех трех соединениях не удалось объяснить величину критической температуры T_c в рамках традиционного механизма куперовского спаривания с использованием усредненных по кристаллу данных о плотности состояний вблизи энергии Ферми, $N(E_F)$, и дебаевского приближения для фононного спектра [11, 12, 13].

Актуальность исследования оксидных соединений $(\text{Sr,Lu})_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$ обусловлена, прежде всего, проблемой высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в 2D купратах [14]. После того, как попытки выяснить природу сверхпроводимости в этих системах, что называется, «в лоб» потерпели неудачу, начались интенсивные поиски и исследования более простых сверхпроводящих систем, имеющих не столь сложное, как ВТСП-купраты, кристаллическое и электронное строение, но сверхпроводимость в которых не подчиняется (по крайней мере, на первый взгляд) теории Бардина – Купера – Шриффера (БКШ). К таким объектам и относятся вещества, исследованные в данной работе.

Спиновая лестница $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ имеет ряд сходств с ВТСП-купратами. Прежде всего, это, конечно, наличие в обеих системах медно-кислородных плоскостей, в которых собственно и реализуется сверхпроводимость. В обоих материалах при определенных условиях имеют место зависящие от зарядового допирования и внешних воздействий (давление, магнитное поле) переходы металл – изолятор, антиферромагнитное (АФ) упорядочение, состояние ВЗП. Спиновая лестница Ca_x , так же как и самый известный ВТСП-купрат $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6(7)}$, имеет дырочный резервуар в виде цепочек CuO_2 , который поставляет носители в проводящие плоскости Cu_2O_3 . Кроме того, в обоих классах сверхпроводников имеется энергетическая щель в спектре спиновых возбуждений. Однако, кроме сходств, имеются очень важные отличия. Спин-лестничная система $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ – это квазиодномерный объект. Низкая размерность спиновых лестниц позволяет применять к ним более простые, чем к 2D или 3D системам, теоретические модели для анализа спиновых и зарядовых возбуждений в веществе. Тем самым спиновые лестницы являются естественными модельными объектами при переходе к анализу электронного строения 2D ВТСП-купратов. С другой стороны, сверхпроводимость в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, в отличие от ВТСП-купратов, возникает только при высоком гидростатическом давлении. Вопрос о причинах этого также ждет своего ответа.

В сверхпроводниках $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$ так же, как и в спиновых лестницах,

имеются как сходства с ВТСП-купратами, так и отличия. Общим у обеих систем является наличие перовскитоподобной структуры, характеризуемой присутствием в решетке октаэдров BO_6 ($B = \text{Bi}, \text{Pb}, \text{Sb}, \text{Cu}$) или их остатков в виде пирамид CuO_5 или квадратов CuO_4 (в ВТСП-купратах). Поэтому такие особенности перовскитной структуры, как тилтинг (tilting – качание) октаэдров BO_6 , анизотропия их колебаний, волны зарядовой плотности, концентрационные фазовые переходы металл – изолятор, локальные структурные, зарядовые и спиновые неоднородности, присутствуют в обоих типах сверхпроводников. Кроме того, расчеты T_c в ВРВО с использованием фононного механизма куперовского спаривания (БКШ) приводят к значению $T_c \approx 2$ К, гораздо меньшему наблюдаемого в эксперименте [11]. Имеются также существенные отличия, которые делают системы ВРВО/BPSO более простыми объектами, чем ВТСП-купраты. Во-первых, в отсутствие меди ВРВО/BPSO являются немагнитными (диамагнитными) оксидами, имеющими более простую электронную структуру *sp* валентной зоны в отличие от сложной *dp*-зоны в купратах. Также более удобными для исследования объектами делает перовскиты их простая, близкая к кубической, решетка, отсутствие резервуара носителей заряда вне BO_6 -октаэдров и кристаллографически неэквивалентных позиций ионов.

Кроме вышеперечисленного, оказалось, что спиновые лестницы $(\text{Sr}, \text{La})_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и металлооксиды $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$ связывает между собой их локальная зарядовая и спиновая неоднородность, которая играет важную роль в формировании сверхпроводящего состояния в этих веществах. Это является еще одним обстоятельством, в связи с которым исследование данных материалов объединено в рамках одной диссертационной работы.

В данной работе использовался широчайший спектр возможностей метода ЯМР в исследовании конденсированного состояния вещества. Этот метод позволяет детектировать зарядовые и спиновые неоднородности в отдельных участках кристаллической решетки исследуемого вещества. Непосредственно в данной работе ЯМР позволил изучить особенности электронной структуры не только отдельно в спин-лестничном Cu_2O_3 -слое соединения Ca_x , но даже дал информацию о неоднородном распределении зарядовой и спиновой плотности внутри и между цепочек, составляющих спиновую лестницу. Во многом этого удалось достичь благодаря использованию уникальных образцов Ca_x и ВРВ(S)O, обогащенных изотопом кислорода ^{17}O .

Кроме традиционного ЯМР, в работе были использованы некоторые «экзотические» методы магнитного резонанса, а именно: двойной резонанс спинового эха (ДРСЭ) и ЯМР под высоким гидростатическим давлением. Эти методы были впервые применены к исследованным в данной работе веществам. Их использование потребовало нетривиальных аппаратных и технических решений. Они описаны в данной работе.

Актуальность диссертационной работы подтверждается также тем, что исследования по теме диссертации были выполнены в рамках государственных программ: «Актуальные проблемы физики конденсированного состояния: Сверхпроводимость», № 96123, «Сверхтонкие взаимодействия и электронная структура в конденсированных средах», № гос. рег. 01.200103146; Государственных контрактов Минпромнауки России: «Теоретическое и экспериментальное изучение физических свойств новых сверхпроводников», № 40.012.1.1.1146, «Сверхпроводимость мезоскопических и сильно коррелированных систем», № 40.012.1.1.1356; поддержаны тремя грантами Национального центра научных исследований (CNRS) Франции, проектами РФФИ (№ 96-02-18298, 99-02-16974, 05-02-17846, 08-02-00789), а также рядом программ Президиума УрО РАН.

Цель работы

Целью диссертационной работы является выявление особенностей зарядовых и спиновых состояний в оксидных сверхпроводниках с лестничной и перовскитоподобной кристаллическими структурами в зависимости от катионного замещения, температуры и внешнего гидростатического давления, а также выяснение роли этих факторов в формировании сверхпроводящего состояния в данных системах.

Достижение поставленной цели требовало решения следующих задач.

Задачи исследования

1. Выяснить природу энергетической щели в спектре спиновых возбуждений в спин-лестничных соединениях $(\text{Sr},\text{La})_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Изучить эволюцию спиновой щели в зависимости от катионного замещения и величины гидростатического давления. Установить причины этой эволюции. Выявить роль высокого гидростатического давления и катионного замещения в возникновении сверхпроводящего состояния в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$.
2. Определить концентрацию дырок в лестничных слоях Cu_2O_3 и выяснить картину их распределения по орбиталам ионов меди и кислорода в зависимости от температуры, содержания кальция и давления.
3. Для выполнения экспериментов по двойному резонансу реализовать двухчастотный режим работы импульсного спектрометра ЯМР, обеспечивающий независимое возбуждение и регистрацию резонансов двух типов ядер.

4. Выяснить механизм спин-решеточной релаксации ядерных моментов ^{63}Cu и ^{17}O в лестничных слоях купратов $(\text{Sr},\text{La})_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. В соединениях $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ определить эволюцию динамических структурных факторов $\bar{S}(q_x, q_y)$ в зависимости от температуры и давления.
5. Определить величины градиента электрического поля (ГЭП) в месте расположения ядер Ва в соединениях $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ в зависимости от концентрации ионов Bi и температуры. Выяснить причины возможных изменений ГЭП.
6. Используя метод двойного резонанса спинового эха, выполнить регистрацию спектров ЯМР ^{207}Pb в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ с $x \geq 0.20$, соответствующих металлической и полупроводниковой фазам. Выполнить анализ тонкой структуры спектров кислорода ^{17}O и ^{207}Pb в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$. Выявить особенности распределения спиновой плотности в сверхпроводящих $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$.
7. Определить величину плотности состояний на уровне Ферми, $N(E_F)$, в $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$ при изменении концентрации Bi и Sb. Выяснить особенности распределения спиновой плотности в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$ в зависимости от концентрации висмута и сурьмы.

Научная новизна

Методами ЯМР, включая двойной ядерно-ядерный магнитный резонанс и ЯМР под рекордно высокими гидростатическими давлениями вплоть до $P = 36$ кбар получены новые данные об особенностях зарядовых и спиновых состояний в оксидных сверхпроводниках с лестничной и перовскитоподобной кристаллическими структурами. Экспериментально установлено наличие в спин-лестничной системе $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ кроме триплонных спиновых возбуждений, также квазичастичных возбуждений, обладающих щелью Δ_{qp} . Выяснена роль внешнего давления и катионного замещения в формировании сверхпроводящего состояния в оксидах $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$. Установлена зависимость перераспределения носителей заряда внутри купрата $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ от температуры, содержания кальция и давления. Выяснено, что в сверхпроводящем спин-лестничном соединении $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ существуют пространственные области, в которых высокая спиновая плотность сосуществует с высокой зарядовой плотностью. Определен механизм фазового перехода металл – сверхпроводник – полупроводник в перовскитах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$. Развито направление экспериментальных исследований оксидных систем методом двойного резонанса спинового эха с использованием ядер кислорода ^{17}O .

Научная новизна диссертационной работы отражена в следующих положениях, выносимых на защиту.

Положения и результаты, выносимые на защиту

1. В спин-лестничной системе $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ кроме триплетных спиновых возбуждений, характеризуемых энергетической щелью Δ_s , существуют также квазичастичные возбуждения, обладающие щелью Δ_{qp} . Возникновение сверхпроводимости под высоким давлением ($P \geq 28$ кбар) в этих системах сопровождается исчезновением щели Δ_{qp} . Исчезновение квазичастичной щели вызвано индуцированным давлением увеличением подвижности носителей в лестничном слое Cu_2O_3 и, как следствие, диссоциацией квазичастичных пар в спиновой лестнице. Достигнуто рекордное для ЯМР-измерений в камере высокого давления типа поршень – цилиндр гидростатическое давление $P = 36$ кбар.
2. Основная роль высокого гидростатического давления в формировании сверхпроводящего состояния в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ заключается в дополнительном допировании слоя Cu_2O_3 дырками, в диссоциации квазичастичных пар и делокализации носителей.
3. Получены оценки концентрации дырок в слоях Cu_2O_3 и выяснена картина их распределения по орбиталам ионов меди и кислорода в зависимости от температуры, содержания кальция и давления. Концентрация дырок в лестничных Cu_2O_3 -слоях соединения $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ возрастает как с увеличением содержания кальция в образце, так и при повышении температуры и давления.
4. Для выполнения экспериментов по двойному резонансу реализован оригинальный однокатушечный двухчастотный режим работы импульсного спектрометра ЯМР, обеспечивающий независимое возбуждение и регистрацию резонансов двух типов ядер.
5. В сверхпроводящем спин-лестничном соединении $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ пространственные области кристалла с повышенной спиновой плотностью также обладают и большей концентрацией носителей. По крайней мере, один из линейных размеров таких областей не превышает двух-трех параметров решетки, а их суммарный объем составляет примерно половину от полного объема монокристалла.
6. Выяснен механизм спин-решеточной релаксации ядерных моментов ^{63}Cu и ^{17}O в лестничных слоях оксидов $(\text{Sr},\text{La})_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. В соединениях $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ определена эволюция динамических структурных факторов $\bar{S}(q_x, q_y)$ в зависимости от температуры и давления. Определено, что отношение интегралов обменного взаимодействия в лестничном слое Cu_2O_3 $J_{\perp}/J_{\parallel} = 0.5(1)$.
7. В металлооксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ имеют место локальные искажения кристаллической структуры, связанные с поворотами октаэдров $\text{Bi}(\text{Pb})\text{O}_6$ вокруг осей кубической решетки

[100] и [110]. В сверхпроводящих и полупроводниковых оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ тетрагональная и орторомбическая фазы сосуществуют. Относительные доли этих фаз обратимым образом изменяются с температурой. Определены углы поворота октаэдров в зависимости от температуры и содержания висмута в образце. Выяснен механизм спин-решеточной релаксации ядерных моментов ^{137}Ba в данных соединениях.

8. С помощью метода двойного резонанса спинового эха преодолены принципиальные ограничения, возникающие при исследовании быстрорелаксирующих ядер ^{207}Pb в сверхпроводящих оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ традиционными одночастотными импульсными методами ЯМР-спектроскопии. В результате этого установлено, что величина плотности состояний вблизи энергии Ферми, $N(E_F)$, в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$ достигает максимума в составах, имеющих близкие к максимальному значения T_c . Для оксидов металлической фазы вблизи концентрационного перехода металл – полупроводник получены прямые свидетельства локального характера энергетической щели, возникающей в областях, содержащих катионы висмута.
9. В оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$ при частичном замещении свинца висмутом или сурьмой развивается локально неоднородное по кристаллу состояние электронной системы, заключающееся в том, что в пределах трех первых координационных сфер вокруг ионов $\text{Bi}(\text{Sb})$ формируется повышенная спиновая плотность. Перекрытие этих областей приводит к концентрационным переходам металл – сверхпроводник, сверхпроводник – полупроводник.

Научная и практическая значимость работы

Результаты, представленные в диссертационной работе, носят фундаментальный характер, они дополняют и развивают современные представления о низкоразмерных купратах, содержащих цепочки спинов $S = 1/2$, вносят вклад в понимание процессов формирования сверхпроводящего состояния в оксидах $(\text{Sr},\text{La})_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$ и могут быть использованы при построении микроскопических моделей, описывающих природу сверхпроводимости в ВТСП-купратах и в веществах с выраженной зарядовой и спиновой неоднородностью. Выяснена роль высокого давления в формировании сверхпроводимости и возникновении фазовых переходов диэлектрик – металл в спин-лестничных купратах.

В диссертационной работе получило дальнейшее развитие направление ЯМР-исследований под предельно высокими для существующих на сегодняшний день сверхпрочных материалов гидростатическими давлениями. Реализован двухчастотный режим работы импульсного спектрометра ЯМР, делающий возможным выполнять исследования с

применением метода двойного ядерно-ядерного магнитного резонанса. Данные методики позволяют значительно увеличить объем извлекаемой информации о кристаллической и электронной структуре твердых тел и могут быть использованы при исследовании самых разнообразных веществ.

Методы исследования

В настоящей диссертации для решения поставленных задач совместно использовались методы одночастотного и двойного ядерно-ядерного магнитного резонанса, ЯМР под высоким гидростатическим давлением, ЯКР и магнитометрии, а также компьютерное моделирование. Сигналы ЯМР и ЯКР детектировались методом спинового эха. Методика инвертирования и последующего восстановления ядерной намагниченности применялась при измерении времен спин-решеточной релаксации. Магнитная восприимчивость измерялась методом Фарадея. Компьютерное моделирование ЯМР- и ЯКР-спектров применялось для определения компонент и направлений главных осей тензора ГЭП, сдвигов линий ЯМР.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается надежной аттестацией образцов, применением широко апробированных методов записи спектров ЯМР и измерения параметров магнитной релаксации, последующим воспроизведением в ведущих лабораториях мира.

Апробация результатов

Полученные в диссертации материалы и выводы обсуждались на многочисленных конференциях, совещаниях и семинарах, в том числе на Научной сессии Института физики металлов УрО РАН (2007); Совещании по физике низких температур (Дубна, 1994; Москва, 1998; Екатеринбург, 2003; Ростов-на-Дону, 2006; Черноголовка, 2009; Санкт-Петербург, 2012); Международной конференции «Фундаментальные проблемы сверхпроводимости» (Москва, 2004, 2006, 2011); Международном симпозиуме и летней школе «Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter» (Санкт-Петербург, 2004, 2006); Конференции EUROMAR «Magnetic Resonance for the Future» (Вельдхолен, Нидерланды, 2005); Международном семинаре «NMR/EPR of correlated electron superconductors» (Дрезден, Германия, 2005); Международном симпозиуме «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» (Ростов-на-Дону, 2007); Международном междисциплинарном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов»

(Ростов-на-Дону, 2008).

Личный вклад автора

Результаты, изложенные в работе, получены автором совместно с сотрудниками лаборатории кинетических явлений ИФМ УрО РАН, сотрудниками ведущих научных центров России (ИХТТ УрО РАН, РИЦ «Курчатовский институт», Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН) и ряда зарубежных центров (Лаборатории физики и химии твердого тела Парижского университета, Высшая школа промышленной физики и химии, Франция, Университет Хоккайдо, Япония). Личный вклад автора включает выбор темы исследования, постановку цели и задач диссертационной работы. Автор лично выполнил все ЯМР-измерения, обработку и анализ полученных экспериментальных данных, касающихся спиновых лестниц. Обсуждение результатов, а также подготовка публикаций по спиновым лестницам выполнялась совместно с заведующим лаборатории высоких давлений Парижского университета Дени Жеромом. В работах по системам ВРВО/ВРСО автор также лично выполнял большинство ЯМР измерений, в том числе и с использованием методики двойного ЯМР, обработку и анализ данных, подготовку публикаций, принимал участие в реализации двухчастотного режима работы импульсного спектрометра ЯМР совместно с сотрудниками лаборатории кинетических явлений.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Содержание диссертации соответствует пункту 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления», пункту 3 «Изучение экспериментального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей, низкие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния» и пункту 6 «Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами» Паспорта научной специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Публикации

Основные результаты работы изложены в 20 статьях в журналах, включенных ВАК в Перечень ведущих рецензируемых журналов.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Полный объем диссертации составляет 275 страниц, включая 123 рисунка, 7 таблиц и список цитируемой литературы из 256 наименований.

Во введении приведен краткий обзор состояния исследований по теме диссертационной работы, раскрывающий ее актуальность, сформулированы цели и задачи работы, показаны ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту, перечислены методы исследования, показана степень достоверности и апробация результатов, а также отмечен личный вклад автора.

Первая глава «Особенности структурных и электронных свойств спин-лестничных оксидных купратов». В данной главе приводится краткий литературный обзор кристаллических, электронных и магнитных свойств различных спиновых лестниц. Рассматриваются как экспериментальные факты, так и теоретические представления, касающиеся природы основного состояния этих низкоразмерных соединений в зависимости от катионного легирования и внешнего давления.

Вторая глава «Структура и физические свойства сверхпроводящих оксидов $VaPb_{1-x}Bi_xO_3$ и $VaPb_{1-y}Sb_yO_3$ ». В этой главе дан краткий обзор результатов основных экспериментальных и теоретических исследований, посвященных особенностям кристаллической структуры и электронного строения оксидов $VaPb_{1-x}Bi_xO_3$ и $VaPb_{1-y}Sb_yO_3$. Освещены проблемы, возникшие при определении кристаллической структуры $VaPb_{1-x}Bi_xO_3$ в рентгеноструктурных и нейтронографических исследованиях. Приведены данные измерений параметров, характеризующих электронную структуру металлооксидов ВРВО в различных участках их фазовой диаграммы, таких как плотность состояний на уровне Ферми, плотность носителей заряда, величина сверхпроводящей энергетической щели.

Третья глава «Образцы и методы магнитного резонанса, использованные в работе». В данной главе приведены сведения о синтезе, обогащении изотопом кислорода ^{17}O и аттестации образцов, использованных в настоящей работе. Сообщается об их решеточных параметрах и температурах перехода в сверхпроводящее состояние T_c . Описан способ реализации

двухчастотного режима работы импульсного спектрометра ЯМР, позволяющий выполнять эксперименты по двойному ядерно-ядерному магнитному резонансу. Описаны особенности получения высокого гидростатического давления в специальных устройствах, называемых камерами высокого давления (КВД) типа цилиндр–поршень, а также специфика ЯМР-измерений в широком диапазоне температур с использованием этих камер.

Четвертая глава «ЯМР-исследование сверхпроводящих спин-лестничных оксидов $(La,Sr)_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ ». Данная глава посвящена изучению особенностей зарядовых и спиновых состояний в оксидных сверхпроводниках с лестничной структурой в зависимости от температуры, катионного легирования и внешнего гидростатического давления. Обсуждается роль этих особенностей в формировании сверхпроводимости в этих системах.

Пятая глава «ЯМР-исследование сверхпроводящих оксидных соединений $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ и $BaPb_{1-y}Sb_yO_3$ со структурой перовскита». Данная глава посвящена исследованию искажений кристаллической структуры в $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ в зависимости от Pb-Bi-замещения, локальных зарядовых и спиновых неоднородностей и их роли в формировании сверхпроводящего состояния в соединениях $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ и $BaPb_{1-y}Sb_yO_3$.

В заключении суммированы основные выводы диссертационной работы.

1 Особенности структурных и электронных свойств спин-лестничных оксидных купратов

1.1 Кристаллическая структура спин-лестничных купратов



Исходное соединение $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (Ca0) серии $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (Cax) имеет орторомбическую кристаллическую структуру, содержащую две несоразмерные подрешетки, составленные из CuO_2 -цепочек и Cu_2O_3 -лестниц [1, 2]. В первой соседние CuO_4 -квадраты связываются друг с другом сторонами, тогда как в Cu_2O_3 -лестницах этот контакт обеспечивается вершинами квадратов CuO_4 . Плоскости Cu_2O_3 и CuO_2 чередуются вдоль оси **b**, отделяясь друг от друга слоями из атомов Sr/Ca (см. рисунок 1.1). Лестничные Cu_2O_3 плоскости состоят из медно-кислородных цепочек CuO , связанных между собой перекладинами (рангами) из атомов кислорода. Такая геометрия, напоминающая лестницу, и дала название этому классу соединений – лэддеры. Отдельные лестницы в слое сдвинуты относительно друг друга на полпериода вдоль оси **c**. Цепочки CuO_2 немного смещены друг относительно друга в плоскости *ac*. У обеих подрешеток решеточные константы *a* и *b* почти совпадают. Что же касается параметра решетки *c*, то он различен для цепочек и лестниц. Это обусловлено уже упоминавшимся выше различием связи соседних CuO_4 -квадратов, соединенных сторонами в CuO_2 -цепочках и углами в Cu_2O_3 -лестницах. Соотношение периодов цепочек и лестниц вдоль оси **c** можно представить как $10c_{\text{chain}} = 7c_{\text{ladder}}$. Это означает, что имеется большая универсальная элементарная ячейка, которая содержит 10 цепочечных и 7 лестничных подъячеек вдоль оси **c**. Пространственные группы и решеточные константы этих подъячеек и универсальной ячейки следующие [1].

CuO_2 -цепочки: Amma , $a = 11.456 \text{ \AA}$, $b = 13.361 \text{ \AA}$, $c_C = 2.749 \text{ \AA}$;

Cu_2O_3 -плоскости: Fmmm , $a = 11.462 \text{ \AA}$, $b = 13.376 \text{ \AA}$, $c_L = 3.931 \text{ \AA}$;

$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$: Pcc2 , $a = 11.459 \text{ \AA}$, $b = 13.368 \text{ \AA}$, $c = 27.501 \text{ \AA}$.

Таким образом, 14 и 10 из 24 катионов Cu^{2+} универсальной ячейки расположены соответственно в лестничной и цепочечной подрешетках. Это означает, что в Ca_x имеется две кристаллографически неэквивалентные позиции меди Cu1 в лестничных и Cu2 в цепочечных слоях. Что касается ионов кислорода, то они занимают три структурно неэквивалентные позиции: две из них, O1 и O2, расположены соответственно на направляющих и рангах спиновой лестницы, третья, O3 – в цепочечных слоях кристалла.

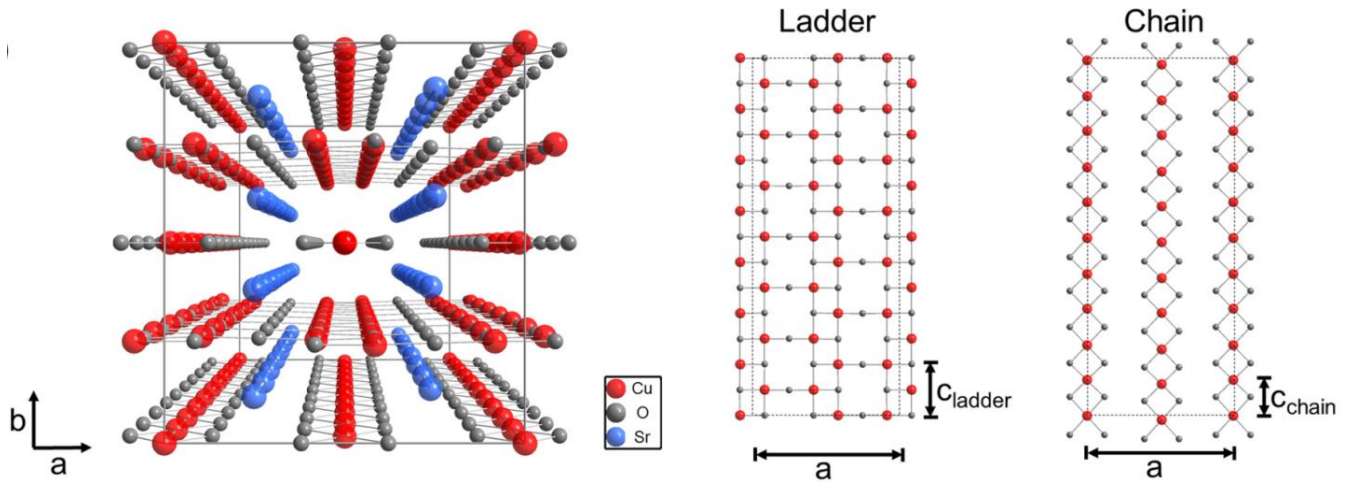


Рисунок 1.1 – Слева представлена кристаллическая структура соединения $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Справа отдельно показаны лестничная Cu_2O_3 и цепочечная CuO_2 плоскости (круги большего диаметра соответствуют ионам меди), параметры решетки a , c_{ladder} и c_{chain} [15].

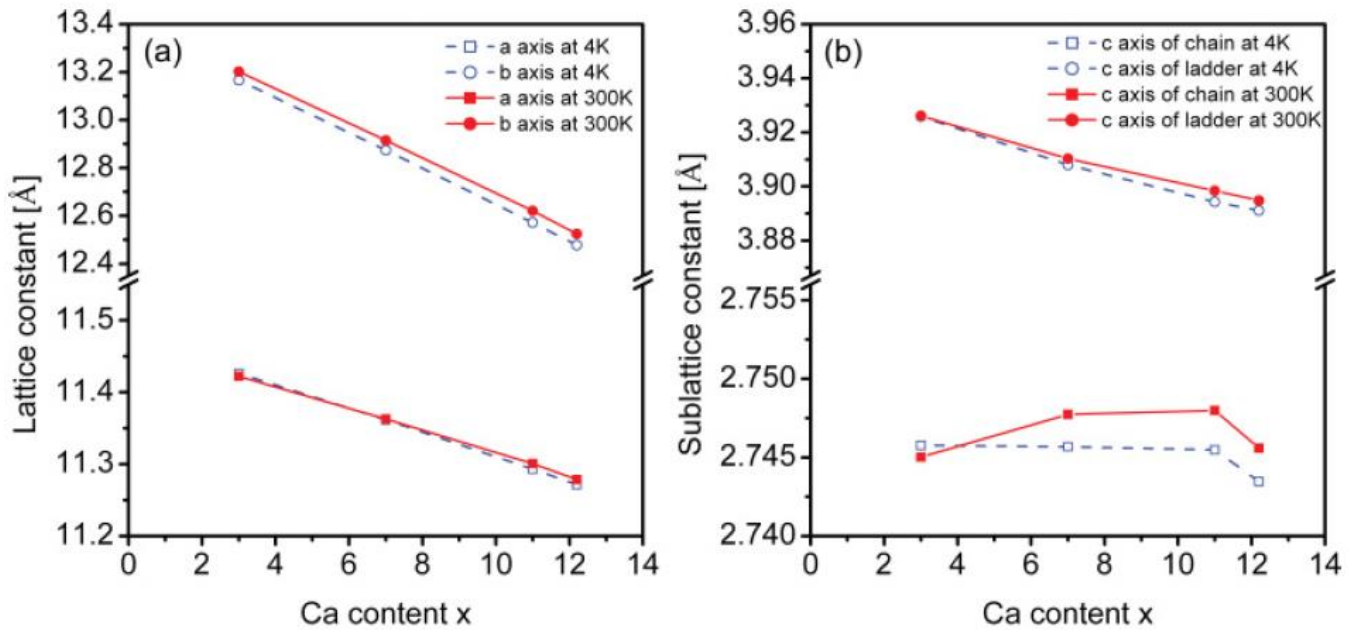


Рисунок 1.2 – Зависимости параметров решетки a , b (a) и c_L , c_C (b) при $T = 300$ К и $T = 4$ К от содержания Ca x [16].

В лестницах Cu_2O_3 расстояния между ионами Cu^{2+} и O^{2-} вдоль направляющей и вдоль ранга равны соответственно $R(\text{Cu1-O1}) = 1.965 \text{ \AA}$, $R(\text{Cu1-O2}) = 1.905 \text{ \AA}$. Расстояние между отдельными лестницами в слое равно $R_L = 1.873 \text{ \AA}$. В цепочках CuO_2 расстояние между ионами меди и кислорода равно $R(\text{Cu2-O3}) = 1.875 \text{ \AA}$ [1].

Как видно на рисунке 1.1, ионы меди Cu^{2+} и в цепочках, и в лестницах находятся в почти квадратном кислородном окружении. Однако, если в первых соседние Cu^{2+} связаны через так называемую 90° Cu-O-Cu конфигурацию, то в спиновых лестницах ионы меди взаимодействуют через $180^\circ \text{ Cu-O-Cu}$ связь как вдоль \mathbf{a} , так и вдоль \mathbf{c} осей. В свою очередь, межлестничное взаимодействие внутри Cu_2O_3 -слоя осуществляется через 90° Cu-O-Cu связь.

Поскольку радиус иона Ca^{2+} $R(\text{Ca}^{2+}) = 1.00 \text{ \AA}$ меньше ионного радиуса Sr^{2+} $R(\text{Sr}^{2+}) = 1.18 \text{ \AA}$, замещение Sr^{2+} на Ca^{2+} приводит к изменению параметров решетки и межионных расстояний в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. На рисунке 1.2 представлены зависимости параметров решетки a , b , c_C и c_L при $T = 300 \text{ K}$ и $T = 4 \text{ K}$ от содержания Ca x .

Параметры a , b и c_L линейно уменьшаются с ростом x , что не удивительно, поскольку $R(\text{Ca}^{2+}) < R(\text{Sr}^{2+})$. Замещение Sr на Ca в большей степени влияет на параметр решетки b . Так, при переходе от состава Ca_3 к Ca_{12} , параметр b сокращается на 6 % в отличие от a (~ 1.5 %) и c_L (~ 1 %). С понижением температуры величины a , b и c_L немного уменьшаются (т. е. Ca_x имеет положительный коэффициент теплового расширения), причем, это уменьшение растет с x . Что касается c_C , ее зависимость от x более сложная. При $T = 4 \text{ K}$ c_C не изменяется до $x = 11$ и далее уменьшается на 0.4 % в составе Ca_{12} . При $T = 300 \text{ K}$ наблюдается рост c_C при изменении x от 3 до 11 с последующим уменьшением при переходе к составу Ca_{12} .

Рисунок 1.3 демонстрирует зависимости расстояний Cu-O в цепочках и лестницах от содержания Ca в образце. Видно, что длина Cu-O связи в цепочках CuO_2 имеет положительную корреляцию с концентрацией Ca x . Противоположная тенденция, а именно укорочение с ростом x дистанций Cu-O как вдоль направляющих, так и вдоль рангов, наблюдается в Cu_2O_3 -лестницах. При этом расстояние между соседними лестницами R_L , наоборот, увеличивается. Следует также отметить, что с увеличением содержания кальция в кристаллах Ca_x кластеры CuO_4 как в цепочечных, так и в лестничных слоях по своей форме приближаются к квадратам.

Внешнее гидростатическое сжатие ожидаемо приводит к сокращению постоянных кристаллической решетки Ca_x . В этом смысле оно подобно кальциевому легированию (допированию) спин-лестничных систем Ca_x , хотя и имеет ряд отличий. Зависимость параметров решетки соединения $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ от величины гидростатического давления показана на рисунке 1.4.

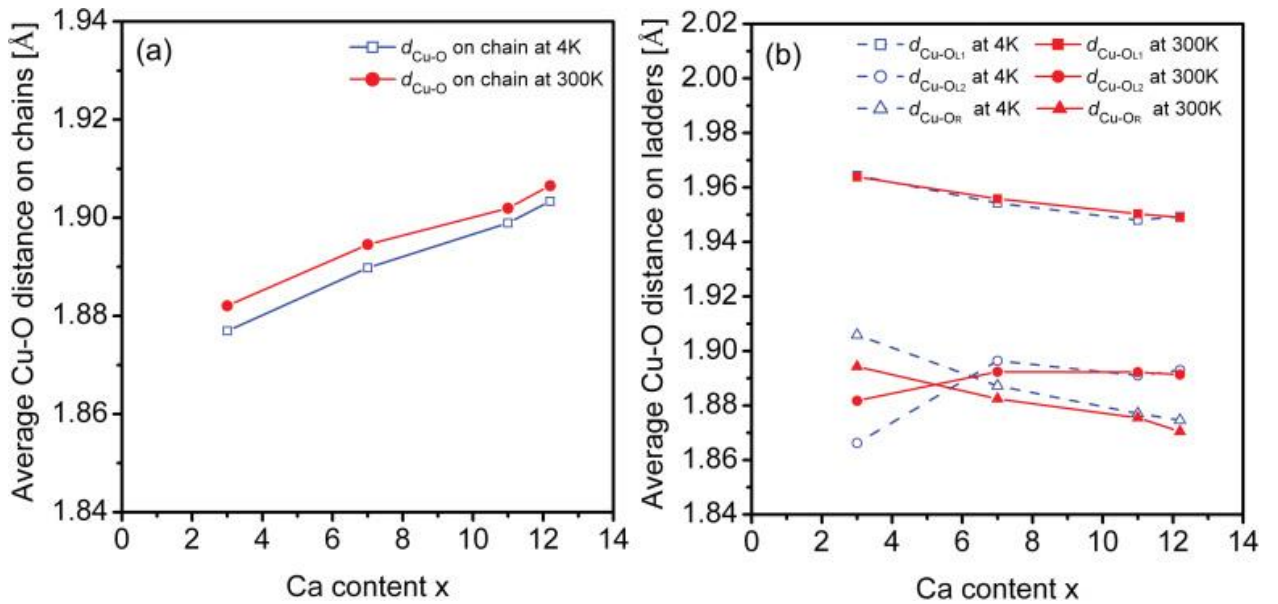


Рисунок 1.3 – Расстояния между ионами меди и кислорода в цепочках CuO_2 – (a) и спиновых лестницах Cu_2O_3 – (b) при $T = 4 \text{ K}$ и $T = 300 \text{ K}$ в зависимости от содержания Ca в образце. Величины $d_{\text{Cu-O}}$, $d_{\text{Cu-OL1}}$, $d_{\text{Cu-OL2}}$, $d_{\text{Cu-OR}}$ на рисунке соответствуют ранее введенным длинам связей $R(\text{Cu2-O3})$, $R(\text{Cu1-O1})$, R_L , $R(\text{Cu1-O2})$ [16].

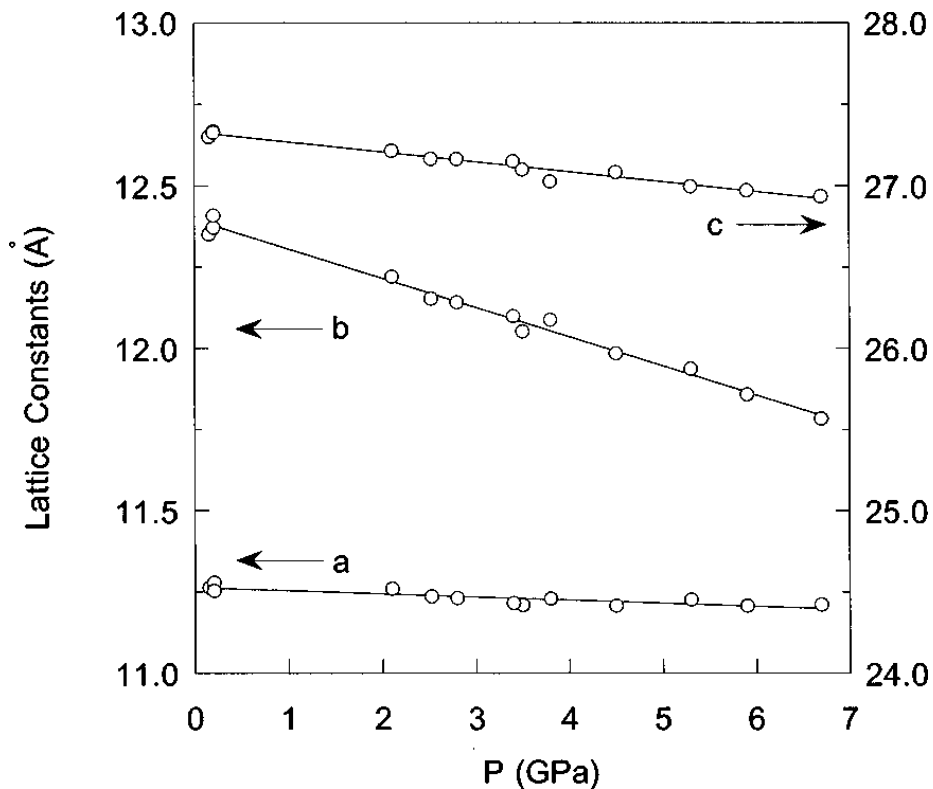


Рисунок 1.4 – Зависимость параметров решетки спиновой лестницы $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ от гидростатического давления P [17].

Хорошо видна анизотропия сжимаемости кристалла вдоль разных направлений. Так, если сокращение параметра b составляет 0.73 % на 1 ГПа, а параметра c – 0.22 %, то величина константы a уменьшается всего на 0.08 %. Это говорит о более сильных внутривоскостных взаимодействиях по сравнению с межвоскостными. Такое сокращение постоянных решетки a , b и c под давлением в 1 ГПа соответствует (при нормальном давлении) увеличению содержания Са на соответственно 0.6, 1.24 и 2.13 атомов на формульную единицу. Подобные изменения решеточных параметров наблюдались также в других составах Са $_x$, в частности в Са0 и Са6 [18, 19].

Таким образом, основным эффектом, как при замещении ионов Sr ионами Са, так и при гидростатическом сжатии кристаллов Са $_x$, является существенное уменьшение постоянной решетки b , что приводит к усилению связи между цепочечными и лестничными слоями.

1.2 Электронные и магнитные свойства спин-лестничной системы



1.2.1 Недопированные спиновые лестницы

Согласно теореме Мермина – Вагнера [20], в идеальной одно- (1D) и двумерной (2D) изотропной гейзенберговской спиновой системе установление дальнего магнитного порядка при любой конечной температуре невозможно. Этому, как известно, препятствуют сильные квантовые флуктуации в низкоразмерных системах [21]. Однако же любые малые межцепочечные (в 1D случае) или межслоевые (в 2D случае) обменные взаимодействия нарушают условия теоремы Мермина – Вагнера и поэтому могут приводить к трехмерному (3D) упорядочению. Большинство исследованных к настоящему моменту реальных низкоразмерных спиновых систем обнаруживают дальний магнитный порядок при низких температурах, даже при пренебрежимо малых межцепочечных или межслоевых обменных взаимодействиях. Тем не менее, как в 1D, так и в 2D системах в спектре спиновых возбуждений отсутствует энергетическая щель, т. е. для создания возбужденных состояний не требуется затрат некоей конечной энергии. В этой связи исследование спиновых лестниц обусловлено, с одной стороны, тем, что они структурно и по иерархии межспиновых взаимодействий занимают промежуточное положение между одно- и двумерными системами, а с другой стороны, наличием в них спиновой щели.

Ионы меди Cu^{2+} в лестничных слоях $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ связаны вдоль CuO_2 -цепочек продольным суперобменным гейзенберговским взаимодействием J_{\parallel} , а вдоль ранга – поперечным суперобменным взаимодействием J_{\perp} . Эти взаимодействия осуществляются посредством так

называемой 180° связи между не полностью заполненными $3d$ -орбиталями ионов Cu^{2+} через мостиковый ион кислорода O^{2-} . Такая связь, согласно правилу Гуденафа – Канамори [22], приводит к сильному АФ обмену между магнитными моментами (см. рисунок 1.5). Отдельные лестницы взаимодействуют между собой посредством слабого суперобменного межлестничного взаимодействия J_\perp , которое реализуется посредством 90° связи Cu-O-Cu (рисунок 1.5). Согласно тому же правилу [22], в этом случае суперобмен между ионами меди Cu^{2+} будет ферромагнитным (ФМ). Такой же ФМ суперобмен между Cu^{2+} имеет место в цепочечных слоях, в которых CuO_4 -квадраты связаны между собой по общей стороне. А вот межцепочечное взаимодействие в этих слоях реализуется через 180° связь Cu-O-O-Cu и является антиферромагнитным.

В 1992 г. Даготто, Риера и Скалапино [3] показали, что спиновая лестница с двумя направляющими может иметь щель в спектре спиновых возбуждений. Они рассмотрели задачу в предположении, что обменное взаимодействие между ионами Cu^{2+} вдоль ранга J_\perp много больше обменного взаимодействия J_\parallel вдоль направляющей лестницы (в так называемом пределе сильной связи $J_\perp \gg J_\parallel$). В этом случае взаимодействие между рангами является слабым, и предпочтительной спиновой конфигурацией в основном состоянии лестницы становится синглетное состояние спинов, расположенных на одном и том же ранге (рисунок 1.6 (а)). Полный спин такой системы равен нулю. Низшее возбужденное состояние возникает, когда один из спинов на ранге лестницы переворачивается. При этом возникает спиновый триплет с полным спином единица. Это требует некоторой конечной минимальной энергии Δ_s , т. е. имеется энергетическая щель в спектре спиновых возбуждений.

Триплет, изолированный на одном ранге, имеет энергию порядка J_\perp . Включение взаимодействия вдоль цепочек $J_\parallel > 0$ позволяет триплетам перемещаться вдоль лестницы, при этом образуется зона квазичастиц, *триплов*¹, обладающих спином $S = 1$ и моментом k . Закон дисперсии для этих возбуждений в пределе $J_\perp \gg J_\parallel$ определяется следующим выражением:

$$\omega(k) = J_\perp + J_\parallel \cos(k). \quad (1.1)$$

Спиновая щель – минимальная энергия триплов – соответствует $k = \pi$ и равна $\Delta_s = \omega(\pi) = J_\perp - J_\parallel$. Когда спины на отдельных рангах образуют димеры, им тяжело коррелировать с соседними спинами вдоль цепочки.

¹В ранних работах эти элементарные возбуждения называли магнонами. Впоследствии, дабы отличать их от «классических» магнонов в магнитоупорядоченных средах, стали называть триплонами.

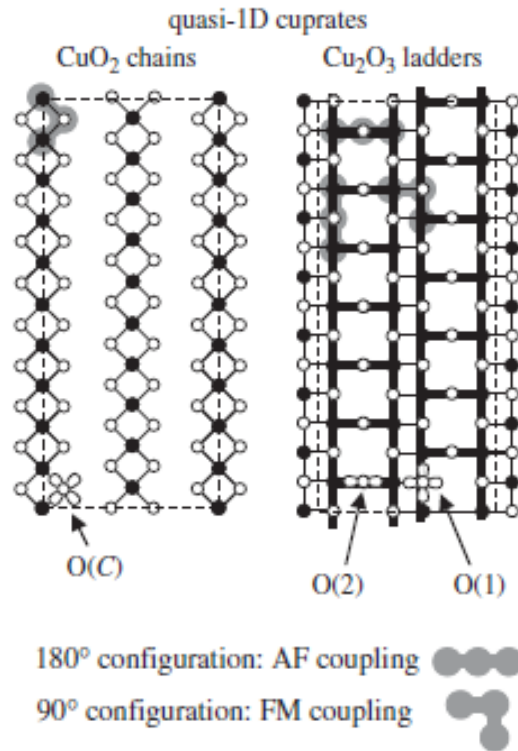


Рисунок 1.5 – Показаны 180° АФ и 90° ФМ связи Cu–O–Cu в спин-лестничных и цепочечных слоях Sr₁₄Cu₂₄O₄₁ [23].

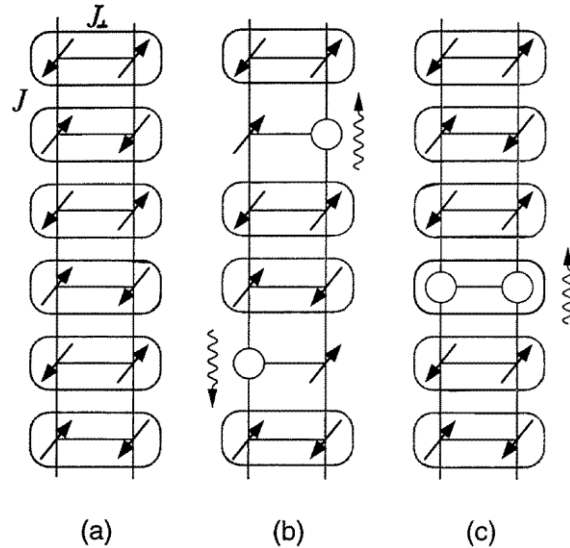


Рисунок 1.6 – Схематическое представление основного состояния двухцепочечной спиновой лестницы. Стрелками обозначены спины $S = \frac{1}{2}$, кругами – допированные дырки: (a) – в недопированной лестнице пары спинов $S = \frac{1}{2}$ на одном и том же ранге лестницы формируют спиновые синглеты; (b) – допированные дырки разрушают спиновые синглеты; (c) – для минимизации увеличения энергии системы, вызванного разрушением синглетов, дырки образуют дырочные пары на ранге лестницы [24].

Поэтому спиновые корреляции вдоль направляющих лестницы затухают по экспоненциальному закону. В этом случае говорят, что спиновая система находится в состоянии *щелевой спиновой жидкости*.

В другом предельном случае, $J_{\perp}/J_{\parallel} = 0$, две цепочки, составляющие лестницу, становятся невзаимодействующими. А, как упоминалось выше, изолированная гейзенберговская цепочка спинов $S = 1/2$ не имеет спиновой щели. Предполагалось [3], что между двумя пределами $J_{\perp} \gg J_{\parallel}$ и $J_{\perp}/J_{\parallel} = 0$ энергия спиновой щели плавно понижается с уменьшением отношения J_{\perp}/J_{\parallel} , достигая значения $\Delta_s = 0$ при некоторой величине $J_{\perp}/J_{\parallel} \neq 0$. Позже Barnes et al. [25] показали, что затухание спиновых корреляций в цепочке по степенному закону предполагает нахождение цепочки в критическом состоянии, в котором достаточно самого малого возмущения, чтобы качественно изменить ее свойства. Они предсказали, что спиновая щель должна исчезать только при $J_{\perp}/J_{\parallel} = 0$ и быть $\Delta_s > 0$ при всех $J_{\perp}/J_{\parallel} > 0$. Таким образом, согласно этим исследованиям, в реальных спиновых лестницах всегда должна наблюдаться спиновая щель в отличие от 1D и 2D бесщелевых гейзенберговских систем.

На рисунке 1.7 показана зависимость величины Δ_s/J_{\parallel} от отношения J_{\perp}/J_{\parallel} , полученная в результате численных расчетов в работе [25]. Действительно, авторы [25] получили, что $\Delta_s > 0$ при всех $J_{\perp}/J_{\parallel} > 0$. Отметим, что для изотропного случая $J_{\perp} = J_{\parallel}$ щель равна $\Delta_s \approx 0.5J_{\parallel}$. Аналогичный результат позже был получен в работе [26] при использовании метода ренормализационной группы.

С уменьшением отношения J_{\perp}/J_{\parallel} в спиновых лестницах с двумя направляющими функция дисперсии $\omega(k)$ вблизи минимума при $k = \pi$ эволюционирует от косинусоидальной при $J_{\perp} \gg J_{\parallel}$ к линейной при $J_{\perp} = J_{\parallel}$ [25, 27]. Это может быть связано с размыванием спинового триплета по более чем одному рангу при $J_{\perp} \leq J_{\parallel}$ [28].

1.2.2 Допированные спиновые лестницы и цепочки

Соединение $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ является дырочно допированным материалом [29]. Оно содержит 6 дырок на формульную единицу. В исходном составе $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ почти все дырки находятся в цепочечных слоях. В этом случае спиновые лестницы (слои Cu_2O_3) этого соединения считаются слабо допированными. При изовалентном замещении атомов Sr кальцием общее число дырок в Ca_x остается неизменным, но происходит их перераспределение между цепочками CuO_2 и лестницами Cu_2O_3 .

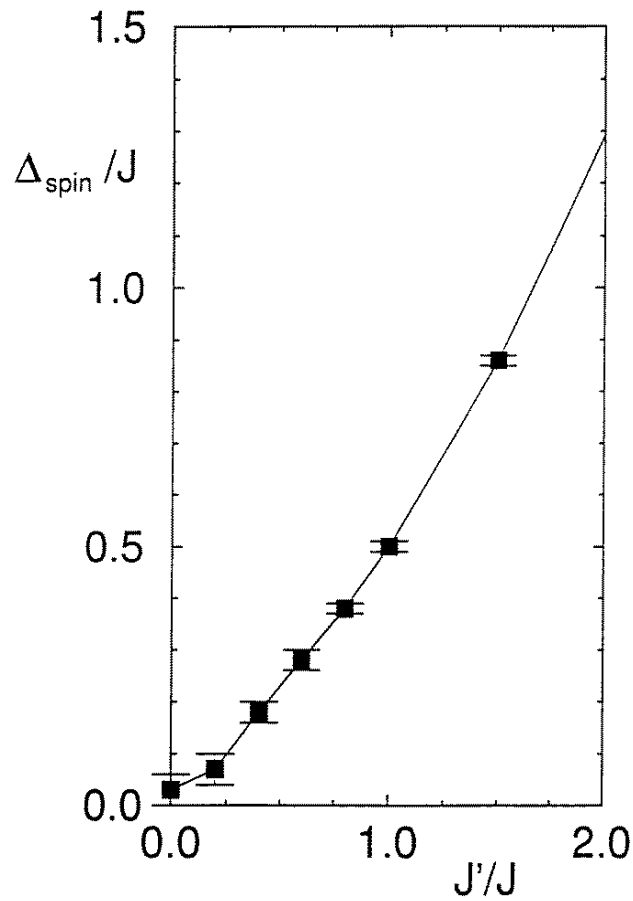


Рисунок 1.7 – Зависимость величины Δ_s/J от отношения J'/J ($J \equiv J_{\parallel}$, $J' \equiv J_{\perp}$). Рисунок взят из обзора [30].

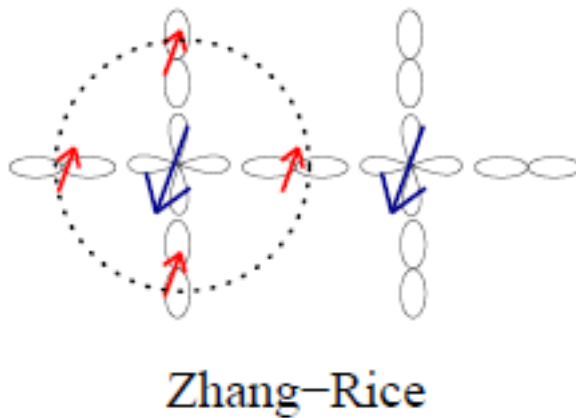


Рисунок 1.8 – Схематическое изображение синглета Жанга – Райса на ранге лестницы. Большими стрелками обозначены спины $S = \frac{1}{2}$ ионов Cu^{2+} . Маленькие стрелки показывают спин дырки, размазанной по четырем кислородным орбиталям.

Детальное обсуждение особенностей этого перераспределения будет дано в главе 4, здесь же отметим, что из-за меньшего ионного радиуса ионов Ca замещение Sr на Ca приводит к переносу части дырок из цепочечных в лестничные слои. Таким образом, замещением Sr на Ca достигается дырочное допирование слоев Cu_2O_3 . При этом принято называть составы $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ с высоким содержанием кальция ($x \geq 9$) сильно допированными спиновыми лестницами.

Дырочное допирование порождает внутри спиновых лестниц эффективные ионы Cu^{3+} . Они представляют собой синглетно связанное состояние иона Cu^{2+} со спином $S = 1/2$ с дыркой, расположенной на $2p$ -орбиталях четырех соседних ионов кислорода (рисунок 1.8). Данное образование называют синглетом Жанга – Райса (СЖР) [31]. Перенос электронов между ближайшими соседями приводит к эффективному движению СЖР в «море» Cu^{2+} -ионов со спином $S = 1/2$. Каноническая модель, описывающая такое движение, известна как t - J -модель [32].

Каждый одиночный СЖР (далее для краткости называемый просто дырка) ломает спиновый синглет (рисунок 1.6b), тем самым повышая энергию спиновой лестницы. Вместо спинового синглета на ранге формируется квазичастица (КЧ на рис. 1.9), представляющая собой связанное состояние спина $S = 1/2$ и СЖР на одном и том же ранге. В пределе сильной связи $J_{\perp} \gg J_{\parallel}$ энергетически более выгодна ситуация, когда дырки ломают как можно меньше спиновых синглетов. А это может быть тогда, когда две дырки садятся на один и тот же ранг, образуя дырочную пару, как показано на рисунке 1.6c. Однако в пределе слабой связи, т. е. когда $J_{\perp} < J_{\parallel}$, а именно этот случай реализуется в реальных спиновых лестницах ($J_{\parallel} = 1500$ К, $J_{\perp} = 850$ К [33]), энергетически более выгодно, когда две дырки располагаются на соседних рангах и на разных направляющих лестницы, как показано на рисунке 1.9a [34]. При этом две получившиеся квазичастицы формируют синглетную квазичастичную пару (КЧП на рис. 1.9) с полным нулевым спином. В этом случае основное состояние допированной спиновой лестницы – это спиновые синглеты на рангах плюс квазичастичные пары на некоторых из них. Это несколько усложняет ситуацию. Чтобы разорвать квазичастичную пару, нужно также затратить некоторую энергию Δ_{qp} , при этом возникает возбужденное состояние – две одиночные квазичастицы (рисунок 1.9б). Таким образом, в допированной спиновой лестнице имеется два типа возбуждений – триплетные с щелью Δ_s и квазичастичные с щелью Δ_{qp} .

Как упоминалось выше, в гейзенберговских цепочках со спином $S = 1/2$ щель в спектре спиновых возбуждений отсутствует. Однако в экспериментах по измерению магнитной восприимчивости [35, 36, 37] и неупругому рассеянию нейтронов [38, 33, 39, 40] в цепочках CuO_2 -соединений $(\text{La,Sr})_{14-x}(\text{Ca,Y})_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ была обнаружена спиновая щель $\Delta_{\text{ch}} \approx 130$ К.

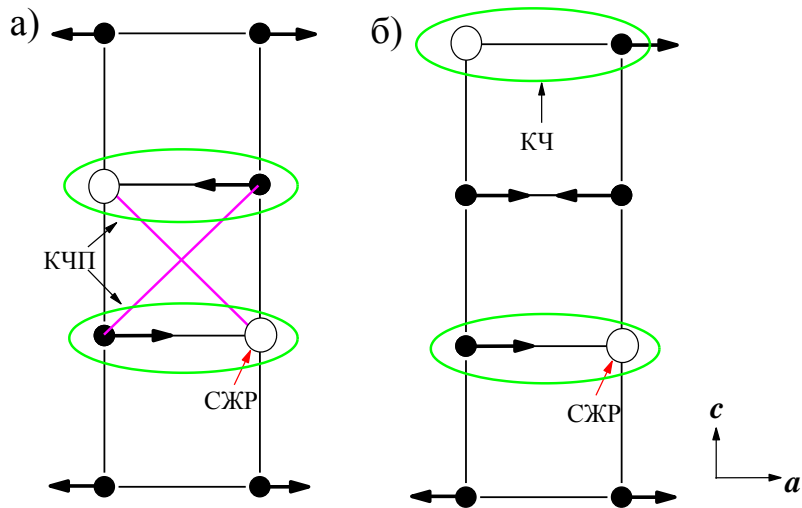


Рисунок 1.9 – Схематическое изображение синглетно коррелированной квазичастичной пары – (а) и двух одиночных квазичастиц – (б) в спиновой лестнице.

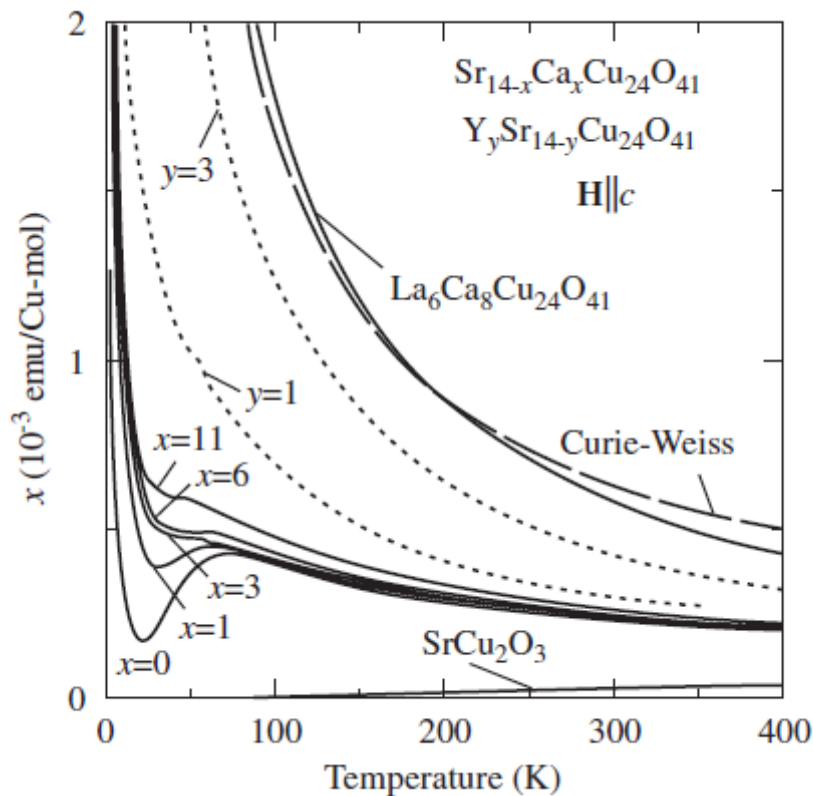


Рисунок 1.10 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости материалов $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ с разным уровнем легирования Ca ($x = 0, 1, 3, 6, 11$) и $\text{Sr}_{14-y}\text{Y}_y\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($y = 1, 3$), $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ с разной степенью дырочного допирования. Также показана восприимчивость спин-лестничного соединения с двумя направляющими SrCu_2O_3 , в котором отсутствуют цепочечные слои CuO_2 . Рисунок взят из [37].

Наличие данной щели непосредственно проявляется в температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$. Хотя данная величина не является локальной характеристикой, т. е. в общем случае невозможно разделить вклады в восприимчивость от лестниц и цепочек, в конкретном случае $(\text{La,Sr})_{14-x}(\text{Ca,Y})_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ это удастся сделать. В этих материалах спиновая щель в лестничных слоях гораздо больше, чем щель в цепочках: $\Delta_s \approx 600 \text{ K} > \Delta_{ch} \approx 130 \text{ K}$. Поэтому при температурах ниже комнатной вклад в восприимчивость от лестниц стремится к нулю, и наблюдается только вклад в $\chi(T)$ от цепочек. На рисунке 1.10 представлены T -зависимости восприимчивости материалов $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ с разным уровнем легирования Ca, $\text{Sr}_{14-y}\text{Y}_y\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ с разной степенью дырочного допирования и двухцепочечного спин-лестничного соединения SrCu_2O_3 . Рисунок показывает, что в соединениях с числом дырок на формульную единицу меньше 6 ($\text{Sr}_{14-y}\text{Y}_y\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ $y = 1, y = 3, \text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$) восприимчивость ведет себя по закону Кюри – Вейса, а спиновая щель отсутствует. В соединениях же $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ восприимчивость при $T < 100 \text{ K}$ сильно отклоняется от закона Кюри – Вейса и демонстрирует щелевое поведение. Наиболее четко это поведение проявляется в составах слабо легированных кальцием. С возрастанием x провал в $\chi(T)$, обусловленный открытием щели в спектре спиновых возбуждений, постепенно становится менее выраженным.

В работе [33] авторы предложили модель возникновения в цепочках спиновых димеров, в которой они образуются между антиферромагнитно связанными спинами $S = 1/2$, разделенными двумя параметрами решетки и промежуточной дыркой (СЖР), как показано на рисунке 1.11 (верхняя цепочка). В свою очередь димеры отделены друг от друга двумя дырками. В этой модели на формульную единицу приходится 2 димера, а период суперструктуры димеризованной цепочки составляет $5c_C$. Такая конфигурация димеров требует наличия в цепочке CuO_2 шести дырок на формульную единицу. Это подразумевает, что при температуре $T \leq 20 \text{ K}$ все дырки в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ находятся в цепочках. Eccleston et al. [33] установили, что внутримерное взаимодействие спинов составляет $J_D \approx 130 \text{ K}$, и в основном состоянии они образуют синглет. Элементарное возбуждение в этом случае – триплетное состояние димера. Сами же димеры связаны слабым ферромагнитным взаимодействием $J_c \approx -11 \text{ K}$.

Позже результаты [33] были подтверждены другими экспериментами по неупругому рассеянию нейтронов [39, 40]. Кроме того, в них было показано, что димеризация цепочек имеет 2D характер со сравнимыми, но разного знака, междимерными взаимодействиями вдоль цепочки и между цепочками: $|J_c| \approx |J_a|$. Другая модель спиновых димеров была предложена в работе [41]. В ней димеры отделены друг от друга не двумя, а одной дыркой (рисунок 1.11 (нижняя цепочка)). Соответственно на формульную единицу приходится 3 димера, 5 дырок, а период сверхрешетки составляет $4c_C$.

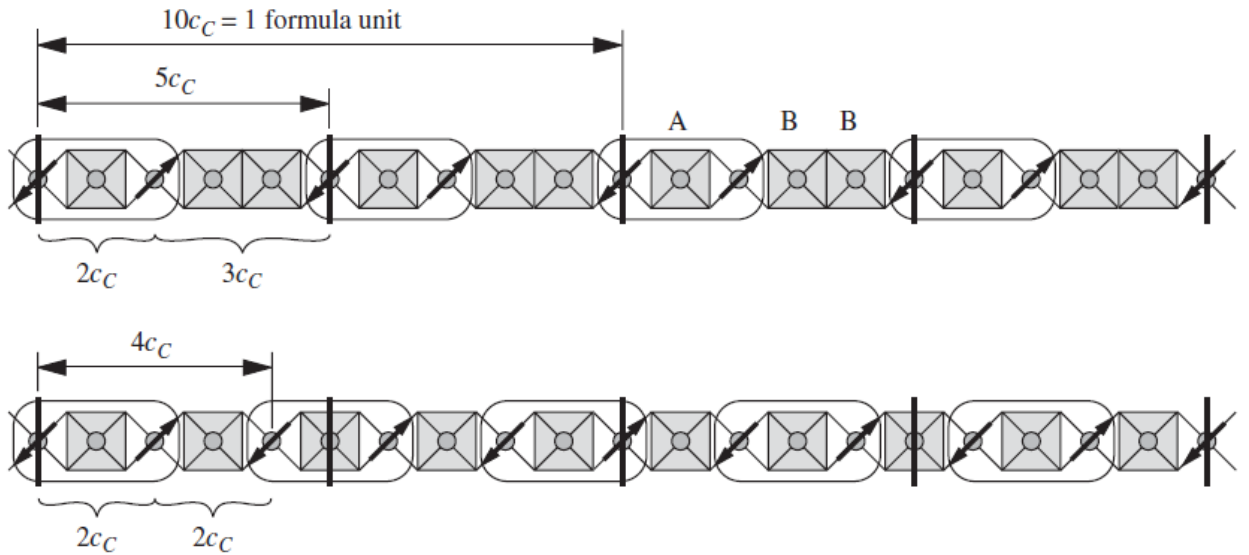


Рисунок 1.11 – Схематическое представление АФ димерной структуры в CuO_2 -цепочке $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, определенное в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов [33] при $T \leq 20$ К (верхняя цепочка) и рентгеновской дифракции [41] при $T = 50$ К (нижняя цепочка). Спины и дырки обозначены соответственно стрелками и затененными квадратами. Рисунок взят из [23].

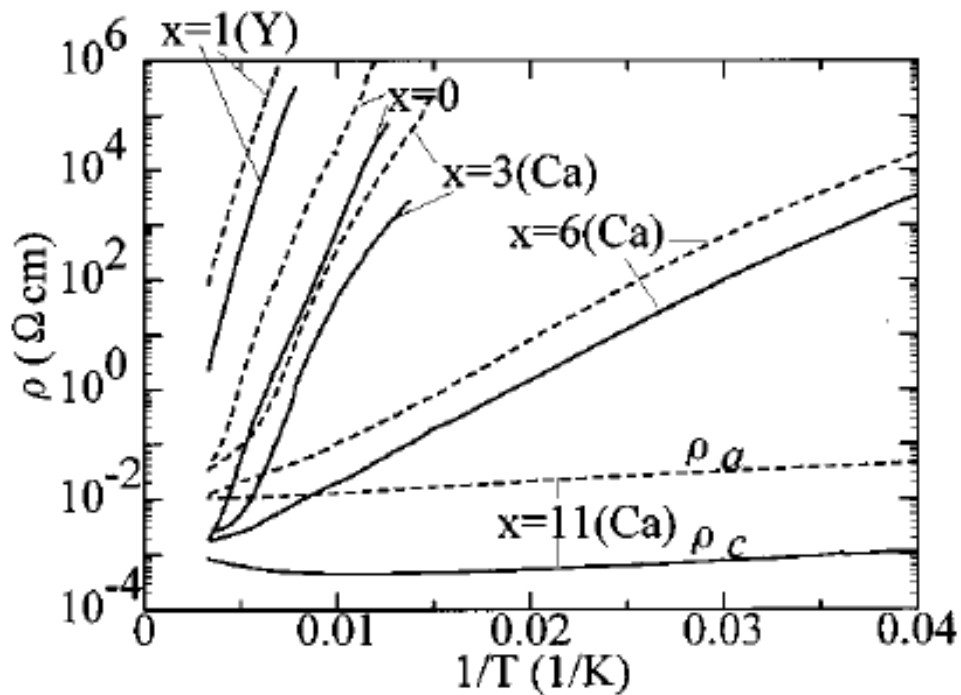


Рисунок 1.12 – Зависимость сопротивления от обратной температуры в спин-лестничных системах $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x = 0, 3, 6$) и $\text{Sr}_{13}\text{YCu}_{24}\text{O}_{41}$ вдоль a и c (штриховые и сплошные линии соответственно) [37].

1.3 Сверхпроводимость в допированном $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x \geq 10$)

На рисунке 1.12 представлены температурные зависимости удельного электрического сопротивления вдоль осей **c** и **a** монокристалла $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при различных x . При комнатной температуре ρ_c в $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ составляет около 2 Ом·см и немного убывает при возрастании содержания Ca. Во всех составах, за исключением $x = 11$, ρ_c резко возрастает с понижением температуры, демонстрируя изоляторное поведение. В соединении Ca11 ρ_c показывает металлическое поведение при $T \geq 100$ К. Сопротивление вдоль оси **a**, ρ_a , на один-два порядка величины больше ρ_c . Анизотропия ρ_a/ρ_c не сильно зависит от x .

В 1996 году произошло важное событие в области исследования спин-лестничных систем: S. Uehara et al. [7] обнаружили сверхпроводимость в соединении $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Правда, только под высоким гидростатическим давлением $P = 30$ кбар (3 ГПа). Это открытие послужило спусковым крючком для огромного числа работ, посвященных исследованию природы и причин сверхпроводящего состояния в этом классе допированных спин-лестничных систем.

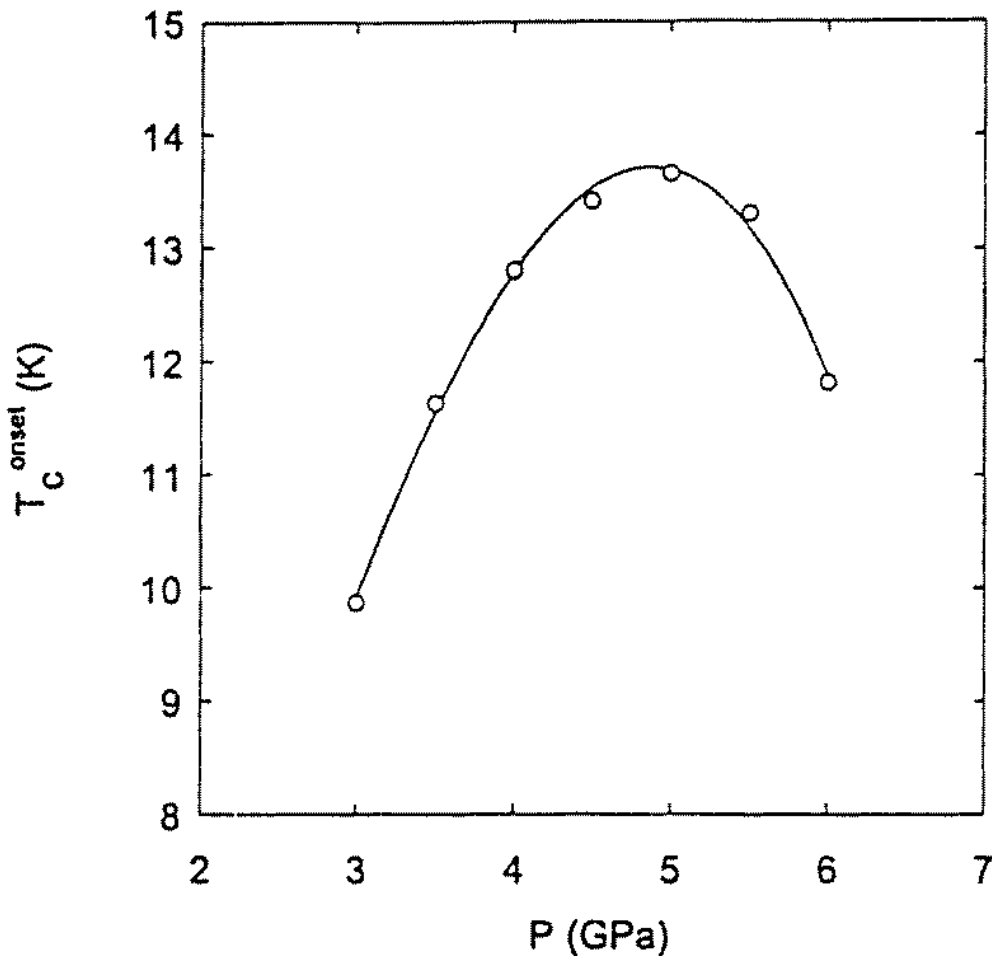


Рисунок 1.13 – Зависимость T_c от внешнего давления в соединении $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ [17].

Чуть позже Isobe et al. [17] получили подробную зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c от давления в Ca13.6 , обнаружив, что максимум $T_{c,\text{max}} = 13.7$ К достигается при некотором оптимальном давлении $P_{\text{opt}} \cong 50$ кбар. Данная зависимость представлена на рисунке 1.13. Ее колоколообразная форма ясно напоминает зависимость T_c от концентрации свободных носителей (от степени допирования) в ВТСП-купратах. Отметим, что хотя $T_{c,\text{max}} = 13.7$ К значительно ниже критических температур, имеющих место в ВТСП-купратах, она, тем не менее, выше T_c в типичных металлах, несмотря на малую плотность носителей в Ca13.6 . Кроме того, $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ – единственное на сегодняшний день медно-оксидное сверхпроводящее соединение без двумерных Cu-O -слоев. Поэтому оно представляет собой весьма интересный случай для анализа сверхпроводимости в медь содержащих оксидах.

Спустя год после открытия сверхпроводимости в соединении Ca13.6 та же группа исследователей обнаружила сверхпроводимость в соединении $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ с максимумом $T_c = 6.5$ К при гидростатическом давлении $P_{\text{opt}} = 45$ кбар [42]. На рисунке 1.14 показаны температурные зависимости удельного сопротивления в Ca11.5 вдоль и поперек спиновых лестниц, полученные при различных значениях внешнего давления $P = 0 - 45$ кбар.

На рисунке прекрасно видно, как повышение давления подавляет изоляторное поведение ρ_a при низких температурах и приводит к возникновению сверхпроводимости при $P \geq 30$ кбар. Отметим также, что полупроводниковое поведение сопротивления ρ_a вдоль оси **a** при $P \leq 15$ кбар говорит о квазиодномерном характере зарядовой динамики в составе Ca11.5 , выраженном в удержании носителей внутри отдельных лестниц CuO_2 . Данный факт наглядно демонстрируется на рисунке 1.15, где видно, что анизотропия ρ_a/ρ_c при нормальном давлении может достигать ~ 85 вблизи $T = 70$ К. Это напоминает удержание носителей внутри одного слоя, что имеет место в ВТСП-купратах. При повышении давления анизотропия уменьшается, свидетельствуя о большей «двумерности» движения носителей в лестничных слоях и об ослаблении их удержания в лестнице.

Температурное поведение анизотропии ρ_a/ρ_c при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом давлении в соединениях с высоким содержанием Са находится в соответствии с результатами рентгеновских исследований состава Ca13.6 [17]. При нормальном давлении решетка лестничной плоскости сжимается при понижении температуры анизотропно: при изменении температуры от комнатной до $T = 10$ К параметр решетки c_L уменьшается в 2.5 раза сильнее, чем параметр a . При высоком давлении ситуация меняется. Параметр a сокращается, при охлаждении до $T = 10$ К, сильнее, чем параметр c_L . Это коррелирует с подавлением T -зависимости анизотропии ρ_a/ρ_c и переходом к когерентному межлестничному транспорту носителей.

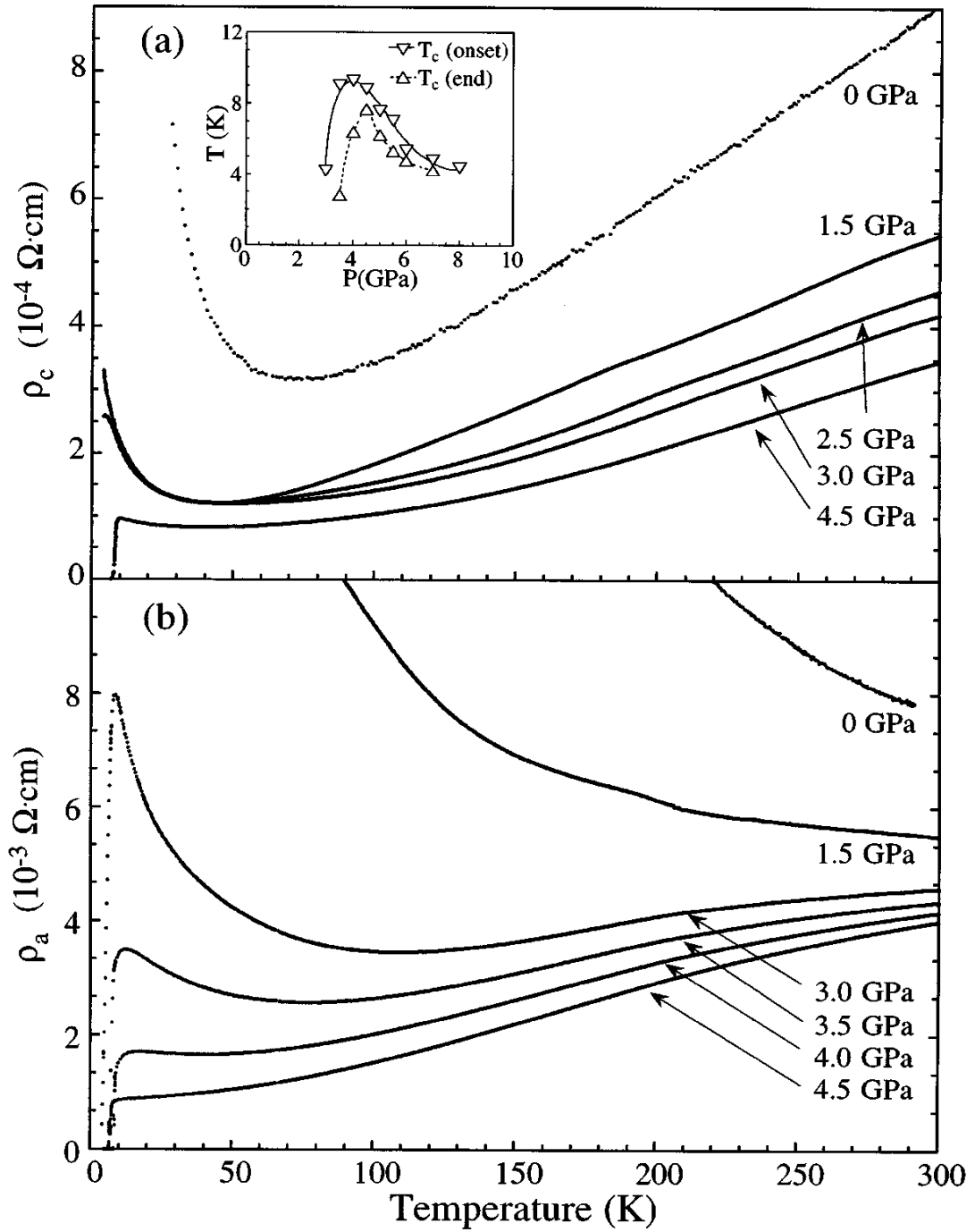


Рисунок 1.14 – Влияние давления на температурную зависимость сопротивления вдоль оси c (a) и вдоль оси a (b) в $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Во вставке показана зависимость T_c от P [43].

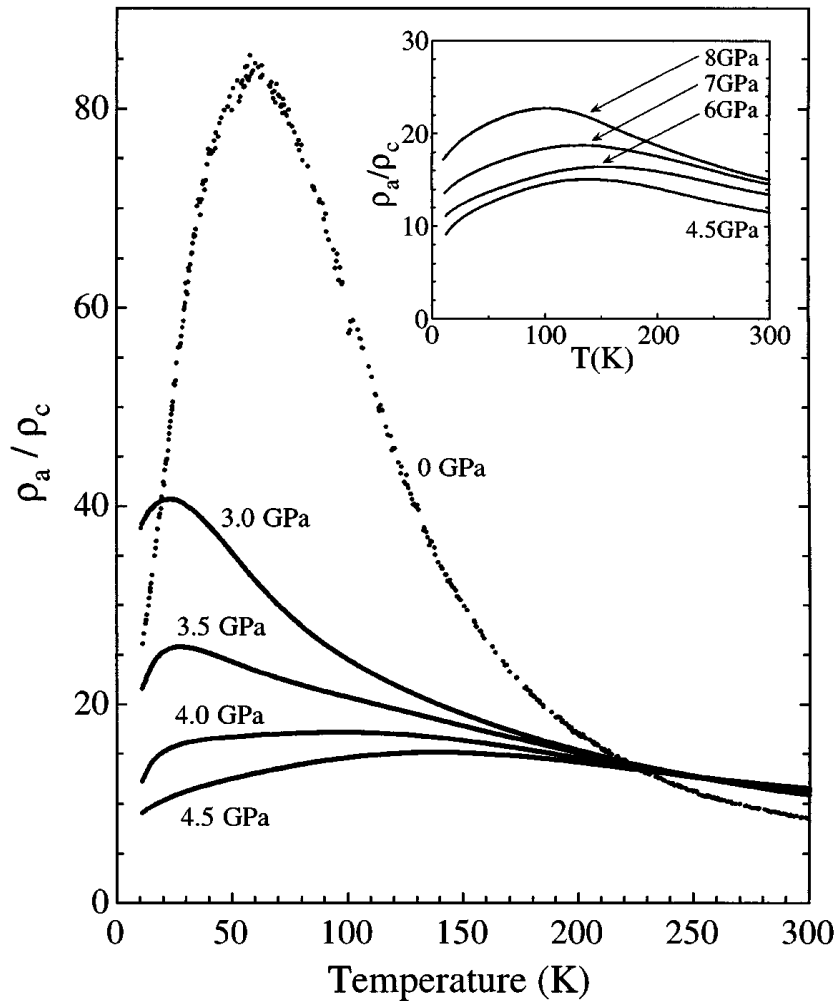


Рисунок 1.15 – Влияние давления на температурную зависимость анизотропии сопротивления ρ_a/ρ_c в $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Во вставке показана T -зависимость ρ_a/ρ_c при давлениях выше 4.5 ГПа [43].

Для объяснения температурной зависимости анизотропии ρ_a/ρ_c и ее эволюции при изменении давления авторы работ [43, 44, 45] предположили, что ниже некоторой характеристической температуры T^* одиночные дырки в спиновой лестнице начинают образовывать дырочные пары. Они могут свободно двигаться вдоль лестницы, оставляя металлический характер зависимости $\rho_c(T)$, но удерживаются внутри спиновой лестницы, приводя к полупроводниковому характеру температурной зависимости сопротивления $\rho_a(T)$ ниже $T = T^*$ (см. рисунок 1.16). Вблизи другой характеристической температуры T_0 рост ρ_a/ρ_c прекращается, и наблюдается уменьшение этого отношения с понижением T . По мнению авторов [43, 44, 45], это связано с переходом металл – полупроводник при $T = T_0$ в направлении оси c . При этом $\rho_c(T)$ с понижением T увеличивается существенно, чем $\rho_a(T)$, что проявляется в уменьшении отношения ρ_a/ρ_c .

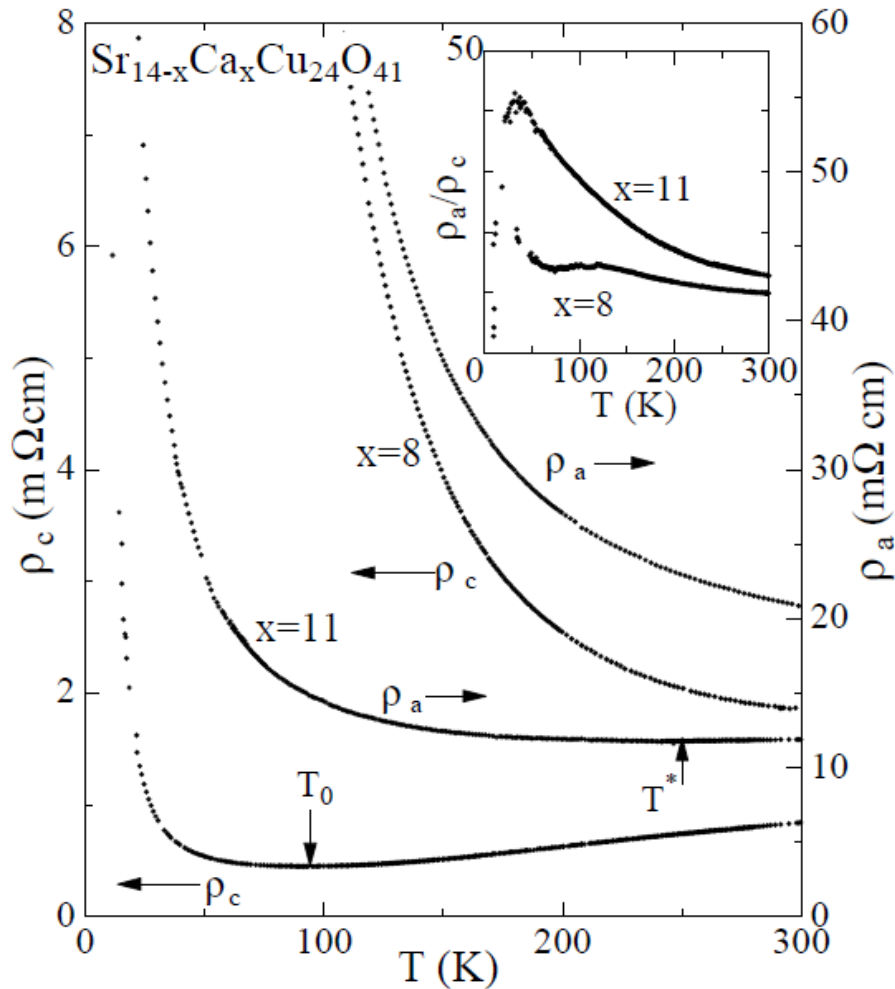


Рисунок 1.16 – T -зависимости сопротивлений параллельно (ρ_c) и перпендикулярно (ρ_a) спиновым лестницам в составах Ca8 и Ca11 при нормальном атмосферном давлении. Характеристические температуры T^* и T_0 , показанные стрелками для Ca11, определены как температуры, при которых производная $\frac{d\rho}{dT}$ изменяет знак. Во вставке показаны T -зависимости анизотропии ρ_a/ρ_c [44].

Уменьшение же величины максимума в зависимости $\rho_a/\rho_c(T)$ под высоким давлением в работах [43, 44, 45] объясняется увеличением межлестничного взаимодействия J_L и, следовательно, смещением спин-лестничных Cu_2O_3 -слоев в сторону двумерности. Важно отметить, что максимум T_c в составе Ca11.5 достигается при давлении $P = 45$ кбар, которому соответствует минимальное отношение ρ_a/ρ_c (см. вставку на рисунке 1.15) и наиболее слабая температурная зависимость этого отношения. Как видно на рисунках 1.13 и 1.14, при возрастании давления выше оптимального величина критической температуры T_c падает, а выше определенной величины давления P_{max} сверхпроводящее состояние полностью исчезает.

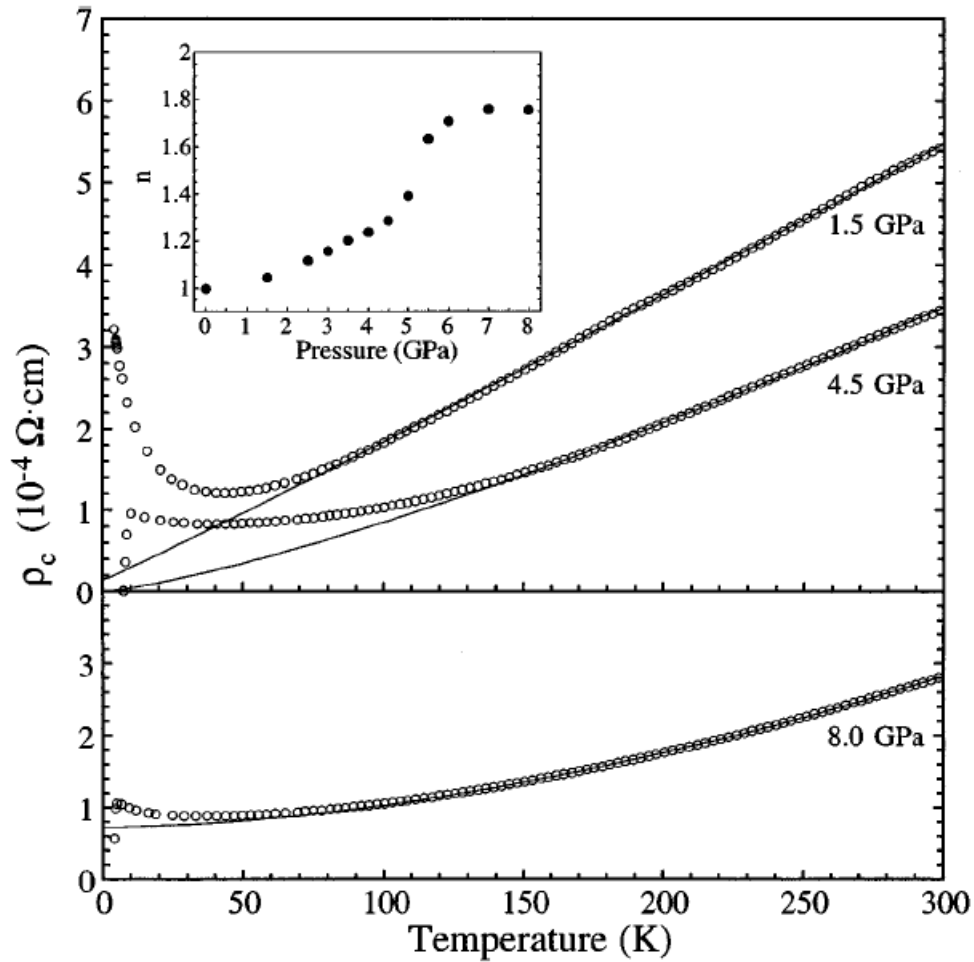


Рисунок 1.17 – Влияние давления на температурную зависимость сопротивления вдоль оси c в $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Сплошные линии – результат аппроксимации данных показательной функцией (1.2). Во вставке показана зависимость показателя n из выражения (1.2) от P [43].

Авторы работы [43] предположили, что слишком высокое давление увеличивает межлестничное взаимодействие, трансформируя электронную систему $\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}$ -соединений в трехмерную ферми-жидкость, не способствующую реализации сверхпроводящего состояния. Это предположение подтверждается температурной зависимостью сопротивления вида:

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^n, \quad (1.2)$$

в которой показатель n растет с повышением давления от единицы, что характерно для квазиодномерных систем, до двух, что наблюдается в двух- и трехмерной ферми-жидкости [43] (см. рисунок 1.17).

1.4 Магнитное упорядочение в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

В 1999-м году в экспериментах по рассеянию нейтронов и измерению удельной теплоемкости в спин-лестничном соединении $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ был обнаружен дальний АФ порядок с температурой Нееля $T_N = 2.3$ К [46]. В том же году авторы работы [47], используя метод ЯМР, определили, что магнитное упорядочение имеет место как в лестничных слоях с малыми эффективными магнитными моментами $\mu_{\text{eff}} \approx 0.02 \mu_B$ на ионах меди, так и в цепочечных слоях с $\mu_{\text{eff}} \approx 0.56 \mu_B$. Позднее удалось наблюдать магнитное упорядочение в составах $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ с $x = 10$ и 9 [48], $x = 12$ [49]. На рисунке 1.18 представлены температурные зависимости теплоемкости в форме C/T от T . В составе Ca11.5 наблюдается хорошо выраженный пик, соответствующий $T_N = 2.3$ К. С уменьшением содержания кальция в соединении пик сдвигается к более низким температурам и соответствует $T_N(x = 10) = 1.0$ К и $T_N(x = 9) = 0.6$ К. В составах с меньшим содержанием Ca пик не наблюдался вплоть до 0.4 К.

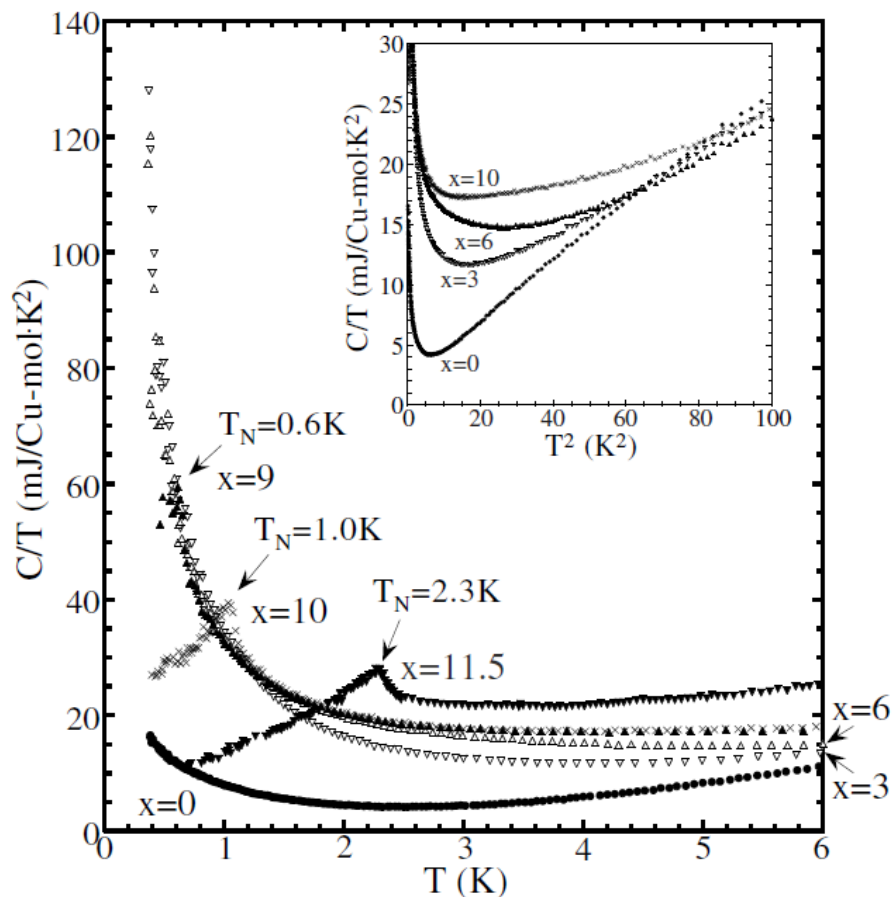


Рисунок 1.18 – Температурные зависимости удельной теплоемкости в форме C/T от T в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x = 0, 3, 6, 9, 10, 11.5$). Во вставке показана зависимость удельной теплоемкости в форме C/T от T^2 в составах с $x = 0, 3, 6, 10$ [48].

Возникновение дальнего магнитного порядка в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x = 9, 10, 11.5$) при вышеприведенных температурах Нееля также было подтверждено в экспериментах по рассеянию нейтронов, в которых наблюдался резкий рост интенсивности соответствующих брэгговских пиков при этих температурах [48]. Кроме того, было установлено, что магнитное упорядочение сосуществует со спин-синглетным основным состоянием как в цепочках, так и в лестницах.

Как упоминалось выше, увеличение содержания Ca в спин-лестничной системе $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ приводит к переносу части дырок из цепочечных слоев в лестничные. Поэтому авторы [48] справедливо связали возникновение АФ порядка в Ca_x с этим переносом. Они предложили следующий сценарий реализации смешанного (спин-синглетного и магнитоупорядоченного) основного состояния в этом купрате. При попадании дырки в лестничный слой она порождает свободный неспаренный спин. Поскольку при $T \approx T_N$ дырки локализованы [43], то локализованы и эти свободные спины, которые упорядочиваются ниже T_N . С другой стороны, в цепочках CuO_2 к появлению свободных, не димеризованных спинов приводит, наоборот, уменьшение количества дырок в цепочке. Поскольку, как было показано в разделе 1.2.2, спиновые димеры в цепочках устойчивы, если только они отделены друг от друга двумя дырками, перенос одной дырки из цепочки может породить в ней до 5 свободных спинов. Вот эти спины и участвуют в реализации дальнего магнитного порядка в цепочках.

В работе [48] также было исследовано влияние внешнего гидростатического давления на магнитный порядок в $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Результаты этого исследования показаны на рисунке 1.19. Выяснилось, что с ростом давления T_N монотонно увеличивается с 2.3 К при атмосферном давлении до 3 К при $P = 30$ кбар. При этом интенсивность брэгговского («магнитного») пика понижается, и выше $P = 30$ кбар магнитоупорядоченное состояние исчезает. Рост T_N с давлением объясняется авторами усилением трехмерных корреляций между лестницами и цепочками, а исчезновение магнитного порядка при $P \geq 30$ кбар – делокализацией дырок под высоким давлением.

1.5 Электронные и магнитные свойства соединения $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

Соединение $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (La5) принципиально отличается от семейства купратов $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ тем, что в нем в результате замены Sr^{2+} на La^{3+} имеется всего одна дырка на формульную единицу. При этом все дырки находятся в цепочечном CuO_2 -слое [50]. Поэтому состав $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ может служить неким эталонным образцом с полностью недопированными спин-лестничными слоями Cu_2O_3 .

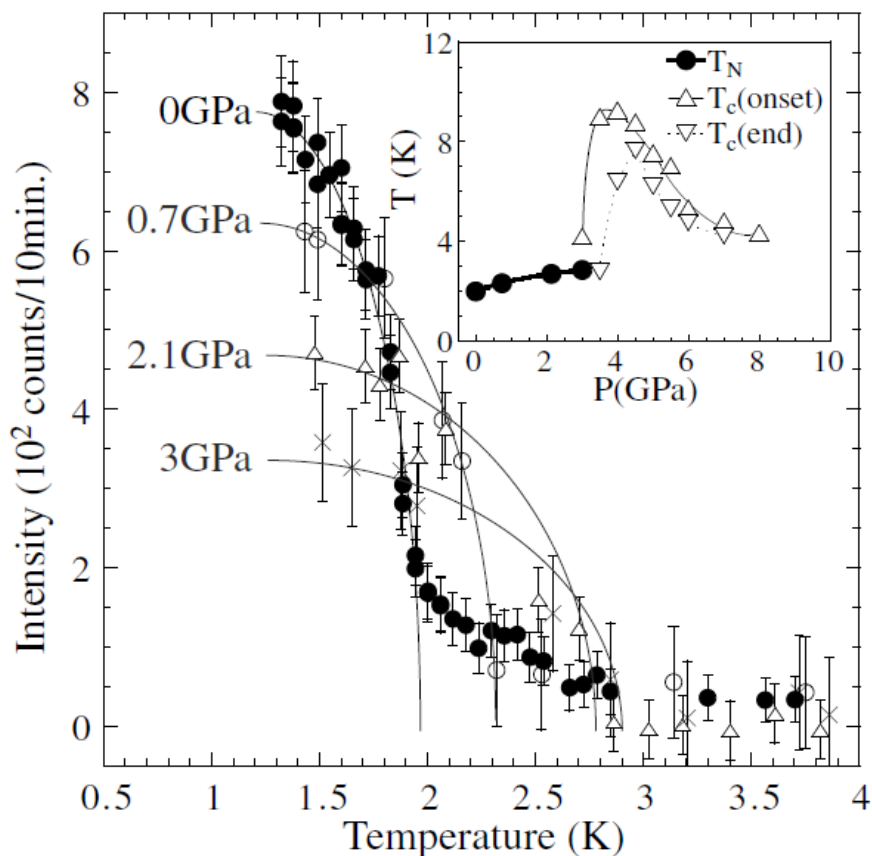


Рисунок 1.19 – Температурная зависимость интенсивности магнитного брэгговского пика (1 0 12) в $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при различных внешних давлениях. Во вставке показана зависимость T_N и T_c от давления [48].

С этим и связаны все основные отличия в электронных и магнитных свойствах данного соединения и системы $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ².

Исследование магнитной восприимчивости χ_m , вклад в которую ниже комнатной температуры, как отмечалось выше, вносят практически только магнитные моменты в цепочках CuO_2 , показало отсутствие в цепочечных слоях $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ спиновых синглетов [51]. Данный факт не удивителен в виду того, что для образования спиновых димеров в цепочке необходимы дырки, которые почти отсутствуют в $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. С другой стороны, как было отмечено в предыдущем разделе, дефицит дырок в цепочках благоприятствует возникновению в них дальнего магнитного порядка. И действительно, в экспериментах по рассеянию нейтронов и измерению магнитной восприимчивости в $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ был обнаружен дальний АФ порядок с температурой Нееля $T_N = 10.5$ К [51].

² Казалось бы логичнее использовать для исследования в качестве недопированного спин-лестничного материала соединение $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, в котором дырки отсутствуют вообще. Однако, к сожалению, при синтезе монокристалла $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ не удается добиться его однофазности.

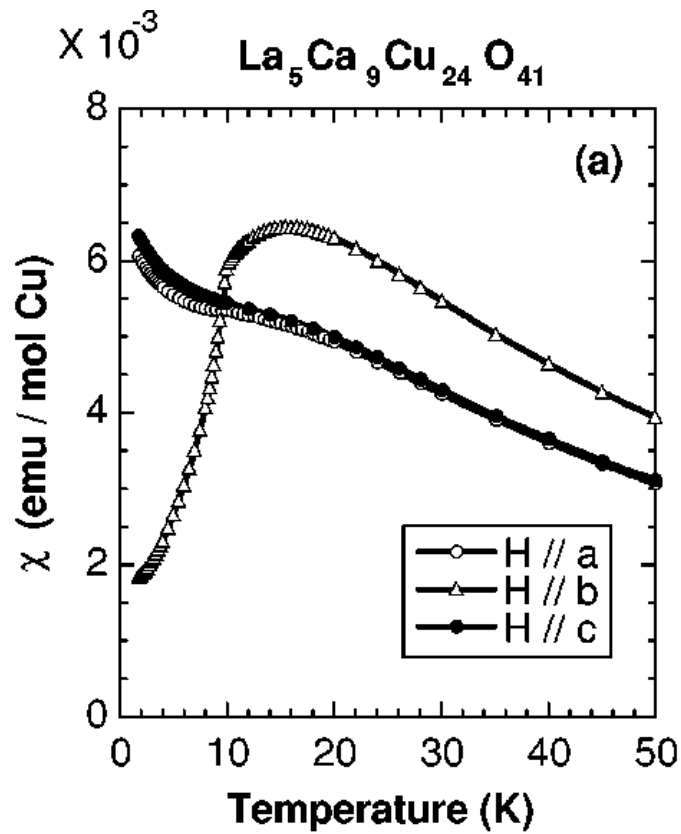


Рисунок 1.20 – Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ_α ($\alpha = a, b, c$), измеренная вдоль трех различных осей монокристалла $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ [51].

На рисунке 1.20 показана температурная зависимость магнитной восприимчивости χ_α ($\alpha = a, b, c$), измеренная вдоль трех различных осей монокристалла $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Она представляет собой типичную зависимость χ_α в антиферромагнетике с магнитными моментами, направленными вдоль оси b . Анализ рассеяния нейтронов в $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ позволил точно определить температуру Нееля ($T_N = 10.5$ К) и величину магнитных моментов ионов меди ($\sim 0.2 \mu_B$), которые упорядочены ферромагнитно внутри цепочки, но имеют противоположные направления в соседних цепочках.

Исследование основного состояния спин-лестничных слоев в близком к соединению $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ купрате $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ было выполнено в экспериментах по нейтронному неупругому рассеянию [52] и ЯМР [53]. В обеих работах было установлено, что в $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ имеется щель в спектре спиновых возбуждений в лестничных Cu_2O_3 -слоях. Однако в оценках величины щели, полученных различными методами, имеется существенное расхождение: нейтронные измерения [52] дают в 1.5 раза меньшее значение щели $\Delta_{L,n} = 350$ К, чем $\Delta_{L,NMR} = 510$ К, измеренное методом ЯМР.

2 Структура и физические свойства сверхпроводящих оксидов

$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$

2.1 Кристаллическая структура

Оксиды $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.4$) принадлежат к хорошо известному структурному типу перовскитов ABO_3 [8, 10]. Их кристаллическая решетка представляет собой систему связанных вершинами октаэдрических комплексов $\text{Pb}(\text{Bi},\text{Sb})\text{O}_6$ из анионов кислорода с катионами Pb/Bi или Pb/Sb в центрах этих октаэдров и ионами Ba^{2+} между ними (рисунок 2.1).

Особенности кристаллической структуры оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ (Bi_x), их эволюция при изменении температуры и концентрации ионов свинца (висмута) интенсивно исследовались, начиная с 1975 года, различными рентгеновскими и нейтронографическими методами. В своей основе решетка PbVO может быть описана как перовскитная суперячейка с параметрами $a \approx b \approx \sqrt{2} a_{\text{pc}}$ и $c \approx 2a_{\text{pc}}$, где $a_{\text{pc}} \approx 4.27 \text{ \AA}$ – параметр псевдокубической решетки. Проблема построения фазовой диаграммы в этом классе оксидов заключается в том, что структурные искажения идеальной кубической симметрии в них едва различимы и трудноопределимы. Поэтому композиционная и температурная зависимости кристаллической структуры PbVO до сих пор вызывают споры.

В работах [54, 55] было установлено, что при температурах выше 600 – 700 К оксиды $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ имеют кубическую кристаллическую решетку во всем диапазоне концентрации допанта $0 \leq x \leq 1$. При понижении температуры симметрия высокотемпературной фазы, единой для всех составов PbVO , понижается. $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ испытывает серию структурных фазовых переходов между моноклинной, орторомбической и тетрагональной фазами вследствие развития коллективных поворотов (тилтинга) в системе октаэдров $(\text{Pb}/\text{Bi})\text{O}_6$ в комбинации с искажениями идеальной формы октаэдра типа «дышащая мода» (breathing mode).

При комнатной температуре исходный оксид BaBiO_3 является полупроводником с энергетической оптической щелью $E_g \cong 1.9 \text{ эВ}$ [56, 57] (рисунок 2.2). Вращательные и дыхательные искажения, имеющие место в BaBiO_3 , приводят к моноклинной симметрии его кристаллической решетки (пространственная группа $I2/m$) [58]. При этом элементарная ячейка BaBiO_3 содержит два октаэдрических комплекса BiO_6 с различной длиной $\text{Bi} - \text{O}$ связи. Соответствующие соседние октаэдры с упорядоченным расположением ионов висмута различной валентности: Bi^{3+} и Bi^{5+} [59], повернуты на угол около 10° вокруг осей типа $[110]$.

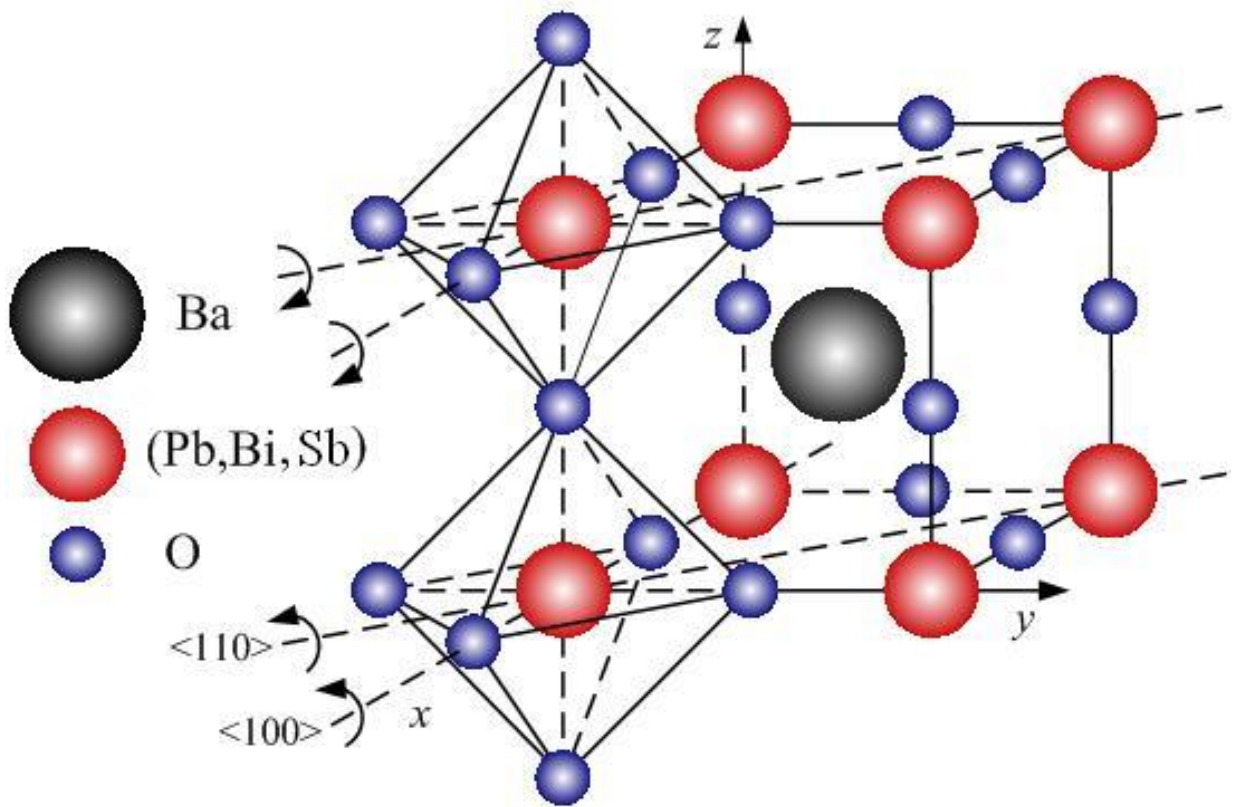


Рисунок 2.1 – Кристаллическая структура оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$.

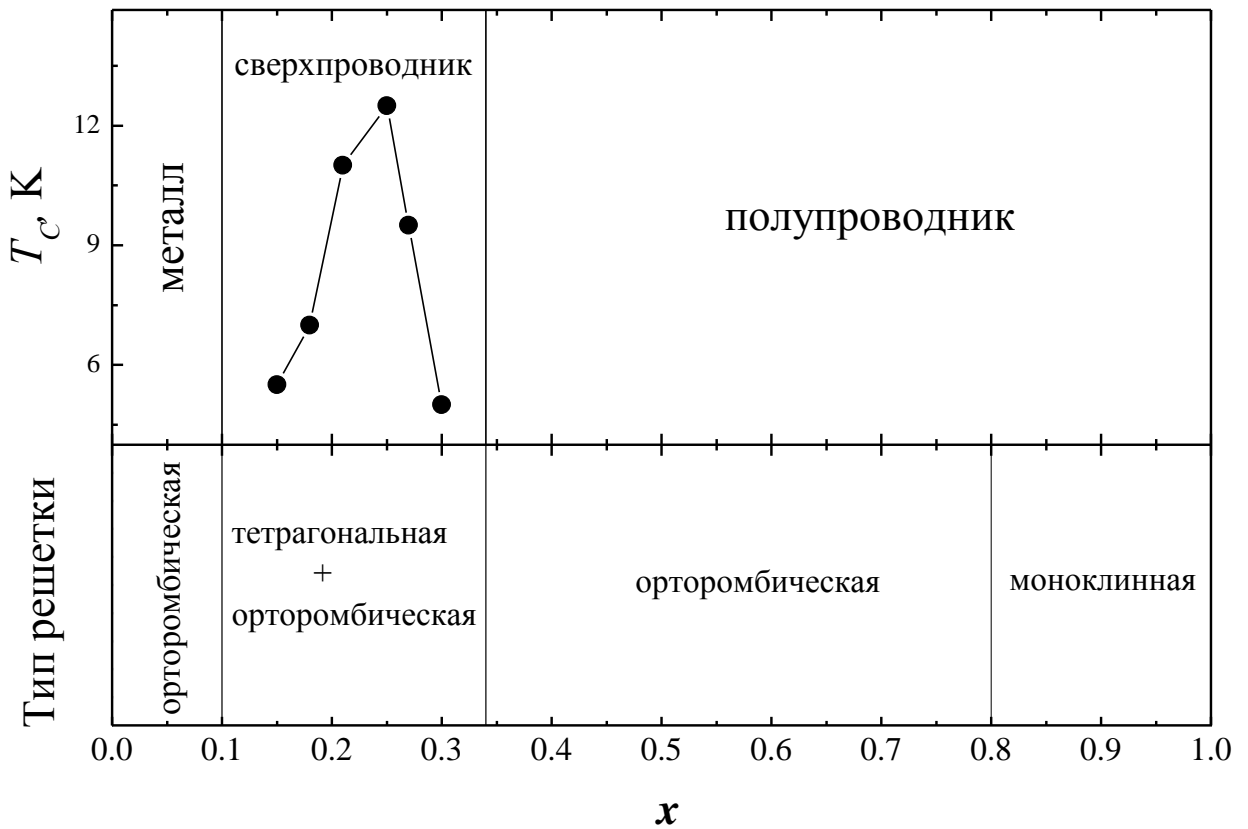


Рисунок 2.2 – Фазовая диаграмма оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$.

Возрастание доли свинца в оксиде ВРВО приводит к уменьшению дыхательного и вращательного статических искажений. Это сопровождается повышением симметрии ВРВО от моноклинной к орторомбической ($Ibmm$) в диапазоне $0.35 \leq x < 0.8$ [60]. В более ранних работах сообщалось, что переход в орторомбическую фазу происходит уже при $x = 0.9$ [58, 61, 62]. Ниже $x_{cr} = 0.36$ металлооксид $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ испытывает фазовый переход полупроводник – металл и вплоть до концентрации $x = 0.1$ является сверхпроводящим.

Анализ дальней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (EXAFS) и исследования тонкой структуры рентгеновских спектров вблизи края поглощения (XANES) [63, 64, 65] позволили установить ряд особенностей локального окружения висмута в исходном соединении BaBiO_3 и проследить изменение его локального окружения при концентрационном переходе в металлическую фазу оксида. Так, для составов металлической фазы установлено присутствие одной длины $\text{Pb} - \text{O}$ связи и двух длин $\text{Bi} - \text{O}$ связей, т. е. выявлено сохранение неэквивалентности октаэдрического окружения висмута вплоть до самых низких концентраций Bi в оксиде.

Для оксидов наиболее интересной области фазовой диаграммы $0.10 \leq x < 0.36$ выводы о типе симметрии кристаллической структуры неоднозначны. Так, в более ранних работах утверждалось, что в области сверхпроводящих составов решетка ВРВО имеет орторомбическую симметрию [55, 61, 54, 62] и даже моноклинную [66, 67]. С другой стороны, авторы [58] в результате рентгенографических и нейтронографических исследований сделали вывод о том, что составы с $0.05 \leq x \leq 0.35$ имеют тетрагональную структуру. Позже Ода и др. [68] и Асано и др. [69] сообщили, что в зависимости от условий приготовления образцов ВРВО тетрагональная фаза при $0.05 \leq x \leq 0.35$ может трансформироваться в орторомбическую, и что обе эти фазы могут превращаться в моноклинную при низких температурах. Интересный результат, касающийся кристаллической структуры сверхпроводящих оксидов ВРВО, был получен в работе [60]. В ней по данным нейтронной дифракции в сверхпроводящем оксиде $\text{BaPb}_{0.80}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_3$ было обнаружено сосуществование двух фаз – орторомбической и тетрагональной (рисунок 2.3). Эти фазы отличаются друг от друга поворотом октаэдров из атомов кислорода вокруг соответствующих осей $[110]$ и $[100]$ кубической элементарной ячейки идеальной перовскитной структуры. Измеряя угол поворота в зависимости от температуры, авторы обнаружили, что с ростом температуры выше 150 К угол поворота для орторомбической фазы монотонно уменьшается до нуля, в то же время для тетрагональной фазы уменьшение угла «тилтинга» происходит скачком при $T \approx 600$ К. Крайне интересными являются данные о температурной зависимости объемных долей сосуществующих фаз, представленные на рисунке 2.4.

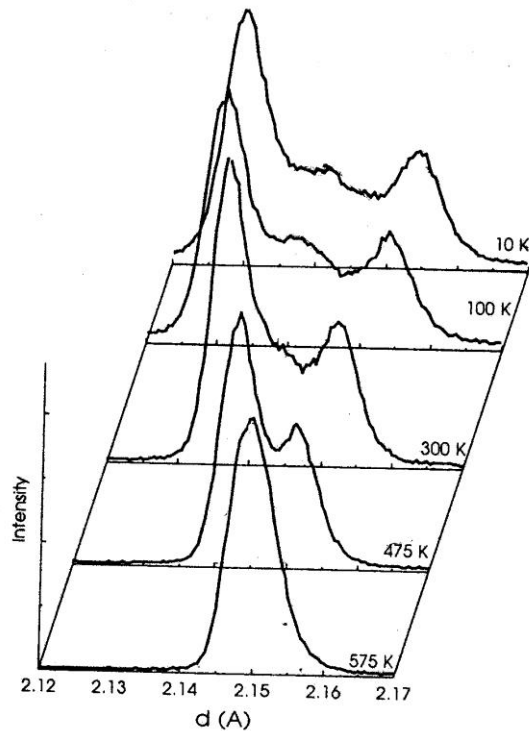


Рисунок 2.3 – Данные по дифракции нейтронов на $\text{BaPb}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_3$ [60], демонстрирующие изменение с температурой структуры решетки оксида в металлической фазе: выше 500 К образец имеет одну тетрагональную фазу, ниже 500 К образец содержит две фазы – тетрагональную и орторомбическую.

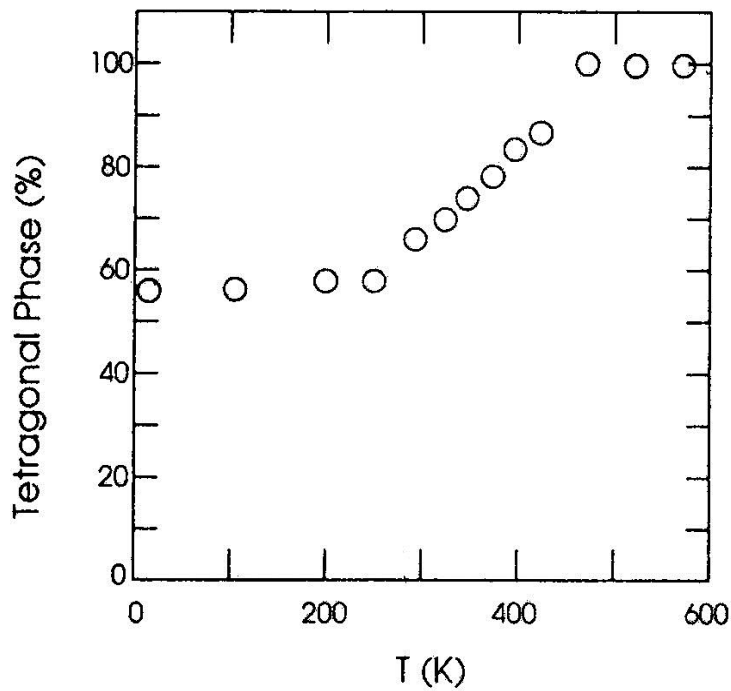


Рисунок 2.4 Изменения с температурой объемной доли тетрагональной фазы в структуре оксида $\text{BaPb}_{0.80}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_3$ по данным дифракции нейтронов [60].

Измерения [60] показали, что объемная доля тетрагональной фазы изменяется от 100 % при 475 К до 60 % при 250 К без признаков гистерезиса, что является крайне удивительным при предположении о сосуществовании двух различных фаз макроскопических размеров с хорошо выраженной границей раздела. Отсутствие гистерезиса указывает на аномально малые размеры областей с различным типом локальной симметрии. Кроме того, в оксидах металлической фазы наблюдался существенный рост ширины брэгговских рефлексов [60], что существенно снижает однозначность выводов о реальной структуре оксидов, полученных на основе дифракционных экспериментов. Это уширение может также свидетельствовать о малости (менее 100 нм) характерных размеров областей сосуществующих фаз. В подобной ситуации подходы традиционной теории фазовых переходов становятся крайне ограниченными при анализе особенностей обратимого с температурой структурного состояния оксида. Таким образом, неоднозначность выводов о типе симметрии кристаллической структуры в сверхпроводящих составах ВРВО обусловлена, по-видимому, наличием катионного беспорядка $Pb(Vi)$, приводящего с понижением температуры к неоднородному распределению по кристаллу структурных искажений типа «тилтинг» и/или «дышащая мода». Именно *микроскопическая* структурная неоднородность может вызывать, на наш взгляд, большие сложности при интерпретации результатов исследования сверхпроводящих составов ВРВО дифракционными методами. В этом случае важны данные об особенностях ближнего структурного упорядочения, полученные локальными методами исследования.

Дальнейшее уменьшение концентрации Vi в $BaPb_{1-x}Vi_xO_3$ приводит, по мнению большинства исследователей, к тому, что в области несверхпроводящих металлических составов $0 < x < 0.10$ и температур, ниже комнатной, реализуется орторомбический (*Ibmm*) тип симметрии [62, 68, 70, 69, 61]. Соответствующая орторомбическая структура описывается чередованием искажений «тилтинг – антитилтинг» вокруг осей типа [110] в системе $Pb(Vi)O_6$ октаэдров. Что касается исходного состава $BaPbO_3$, в ранних работах утверждалось, что он имеет моноклинный тип структуры [55, 62], в более поздних, что орторомбический [71, 72, 73].

Кристаллическая структура соединений $BaPb_{1-y}Sb_yO_3$ (Sby) была исследована не столь тщательно и детально, как решетка оксидов $BaPb_{1-x}Vi_xO_3$. На сегодняшний день известно, что допирование исходного состава $BaPbO_3$ сурьмой приводит к уменьшению угла вращательных искажений в подрешетке октаэдров $Pb(Sb)O_6$. Это уменьшение сопровождается последовательным повышением симметрии кристаллической решетки. В диапазоне концентраций $0 < y \leq 0.2$ оксиды имеют орторомбическую решетку, при $0.2 < y \leq 0.35$ симметрия элементарной ячейки становится тетрагональной, решетка крайнего состава $y \cong 0.4$ – кубическая (рисунок 2.5) [10, 76, 74]. $y = 0.4$ соответствует пределу растворимости Sb в $BaPbO_3$.

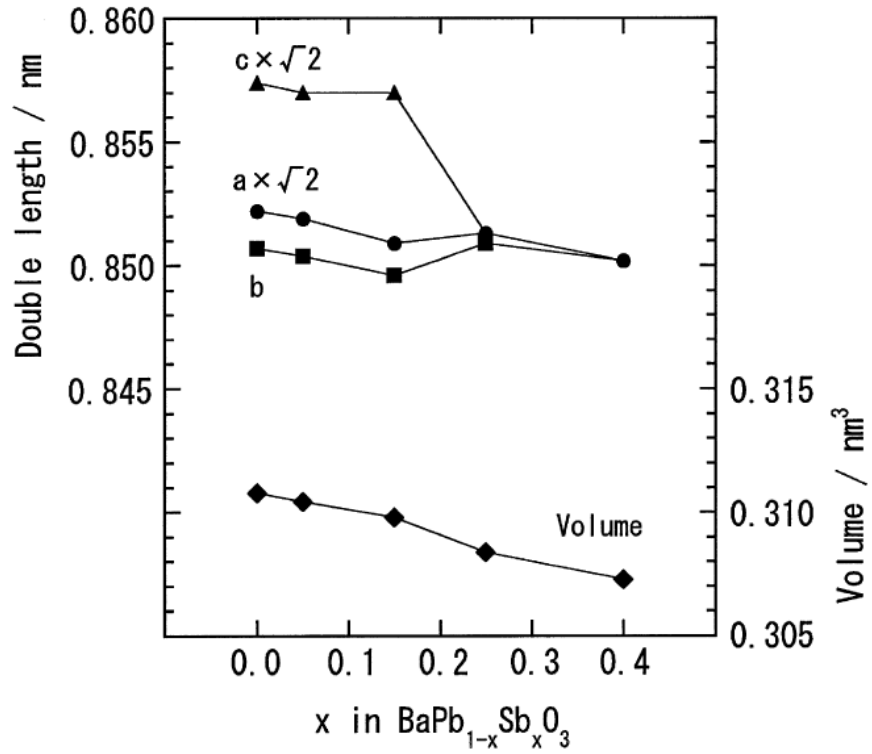


Рисунок 2.5 – Зависимость параметров решетки и объема элементарной решетки оксида $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ от концентрации сурьмы [74].

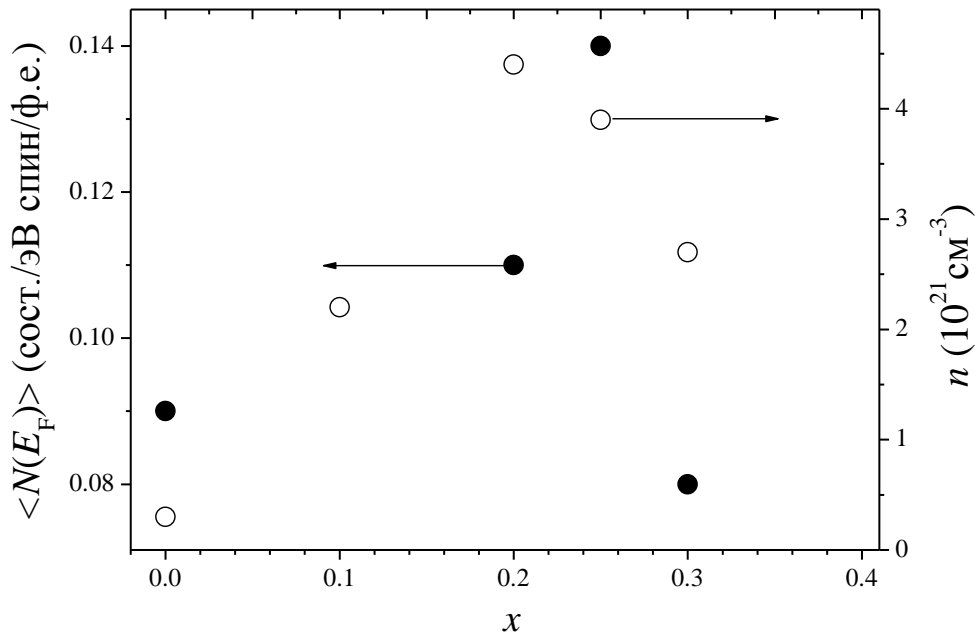


Рисунок 2.6 – Усредненная по кристаллу плотность электронных состояний на уровне Ферми $\langle N(E_F) \rangle$ по данным измерений электронного вклада в теплоемкость [11] – (●) и концентрация носителей заряда [75] – (○) в зависимости от концентрации Вi в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$.

При дальнейшем увеличении Sb фаза $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$ становится неустойчивой: она распадается на BaPbO_3 и BaSb_2O_6 [10, 77]. Измерения электрического сопротивления [76, 74] и коэффициента Холла [76], выполненные на поликристаллических образцах $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.4$), показали, что в диапазоне концентраций сурьмы $0 \leq y \leq 0.3$ проводимость оксидов носит металлический характер, а вблизи $y \approx 0.3$ имеет место фазовый переход металл – полупроводник. Кроме того, авторы [76] обнаружили, что при $T < 300$ К электрическое сопротивление растет с увеличением y , а концентрация носителей в оксидах $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$ достигает своего максимума при $y = 0.3$.

2.2 Электронные и магнитные свойства оксидов ВРВО/ВРСО

Оксиды $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ являются сверхпроводящими в области концентраций висмута $0.10 < x < x_{mp} = 0.36$. С ростом x температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c возрастает, достигая максимума $T_c = 13$ К вблизи концентраций $x \approx 0.2 - 0.25$ с последующим понижением при дальнейшем росте концентрации висмута. Наличие сильного изотоп-эффекта ($T_c \propto M^{-\alpha}$, $\alpha = 0.22 - 0.25$ [12]) наводит на мысль, что важную роль в формировании сверхпроводящего состояния в оксидах ВРВО играет электрон-фононный механизм спаривания носителей. Туннельные эксперименты показали, что сверхпроводящая энергетическая щель $2\Delta = 3.6 k_B T_c$ [78] близка к величине щели, получаемой в модели БКШ в приближении слабой связи. В той же работе из полевой зависимости туннельной проводимости была сделана оценка верхнего критического магнитного поля $H_{c2} = 42$ кЭ, которое является достаточно низким по сравнению с d -электронными сверхпроводниками. В работе [61] удалось определить длину свободного пробега $l \sim 0.72$ нм в сверхпроводящем оксиде $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$, которая оказалась существенно меньше длины когерентности $\xi \sim (10 - 80)$ нм и лондоновской глубины проникновения магнитного поля в сверхпроводящей фазе $\lambda_L \sim 110$ нм [79]. Такая иерархия длин позволяет отнести $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ ($T_c = 13$ К) к сверхпроводникам второго рода в «грязном» пределе ($l \ll \xi$).

В сравнении с типичными металлами ВРВО является уникальным сверхпроводником. Измерения коэффициента Холла, выполненные в поли- и монокристаллах ВРВО при $x \leq 0.3$, показали, что концентрация носителей тока (дырок) в этих оксидах крайне мала $n_{\text{hole}} \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [75, 80]. С ростом содержания висмута ее величина растет (рисунок 2.6), достигая максимума $n_{\text{hole}} \approx 4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ в составах $x = (0.20 - 0.25)$, имеющих максимальные температуры сверхпроводящего перехода $T_{c,\text{max}} \approx 13$ К. Как видим, концентрация носителей тока в ВРВО более чем на порядок ниже, чем n в хороших металлах со сравнимыми T_c (например, Pb, Nb), а зависимости T_c и n_{hole} от x коррелируют между собой.

Данные экспериментов по измерению термо-э.д.с. [81] и спектров отражения света в инфракрасной области [56, 82] показали, что эффективная масса носителей тока $m^* = 1.10(6)m_e$ лишь незначительно превышает массу свободного электрона. Такая масса на порядок величины меньше, чем m^* в соединениях со структурой A15 и фазах Шевреля, в которых зона проводимости формируется из d - или f -состояний.

Результаты анализа электронного вклада в теплоемкость при низких температурах [11] приводят также к малым значениям усредненной одночастичной плотности состояний вблизи уровня Ферми, $\langle N(E_F) \rangle < 0.15$ сост./эВ спин/ф.е. (рисунок 2.6). Оценки фононного вклада в теплоемкость позволили также определить температуру Дебая θ_D . Она изменяется в диапазоне $T = 166 - 196$ К для $0 \leq x \leq 0.3$. Расчет температуры T_c с использованием данных электронной теплоемкости в дебаевском приближении для фононного спектра приводит к величине $T_{c,calc} < 2$ К, что существенно меньше значений критической температуры, наблюдаемых в эксперименте. Также необходимо отметить, что для сверхпроводящих оксидов вблизи перехода металл–полупроводник достоверность калориметрических оценок $\langle N(E_F) \rangle$ становится весьма проблематичной вследствие крайне ограниченного температурного интервала (5 – 7) К линейного роста теплоемкости, а также необходимости учета электрон-фононного взаимодействия при определении $\langle N(E_F) \rangle$.

На рисунке 2.7 представлены значения магнитной восприимчивости χ_m в зависимости от концентрации Вi для двух температур, 300 К и 150 К, полученные в работе [83]. Эти данные показывают, что в $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ системе не наблюдается какого-либо сильного магнетизма во всем композиционном диапазоне. Основной вклад в восприимчивость этих систем вносит диамагнитное слагаемое χ_{dia} (прямая штрихпунктирная линия на рисунке 2.7), обусловленное ланжевенским диамагнетизмом ионных остовов, который может быть рассчитан. Отклонение экспериментальных значений χ_m от χ_{dia} связано с наличием двух дополнительных парамагнитных вкладов, а именно: с паулиевской восприимчивостью χ_s , пропорциональной $N(E_F)$, и ван-флековским слагаемым χ_{VV} , учитывающим орбитальный парамагнетизм валентных электронов. Концентрационная зависимость магнитной восприимчивости χ_m на рисунке 2.7 качественно подтверждает немонотонное с наличием максимума поведение $N_\chi(E_F)$ в области концентраций висмута $0 < x < 0.36$. Однако степень достоверности оценок $N_\chi(E_F)$ не является высокой, поскольку при выделении спинового вклада χ_s в χ_m требуются дополнительные, недостаточно обоснованные, предположения о концентрационном поведении вклада неспиновой природы χ_{VV} в статическую магнитную восприимчивость. Как видим на рисунке 2.7, восприимчивость χ_m является зависимой от температуры в области составов, близких к переходу металл – полупроводник.

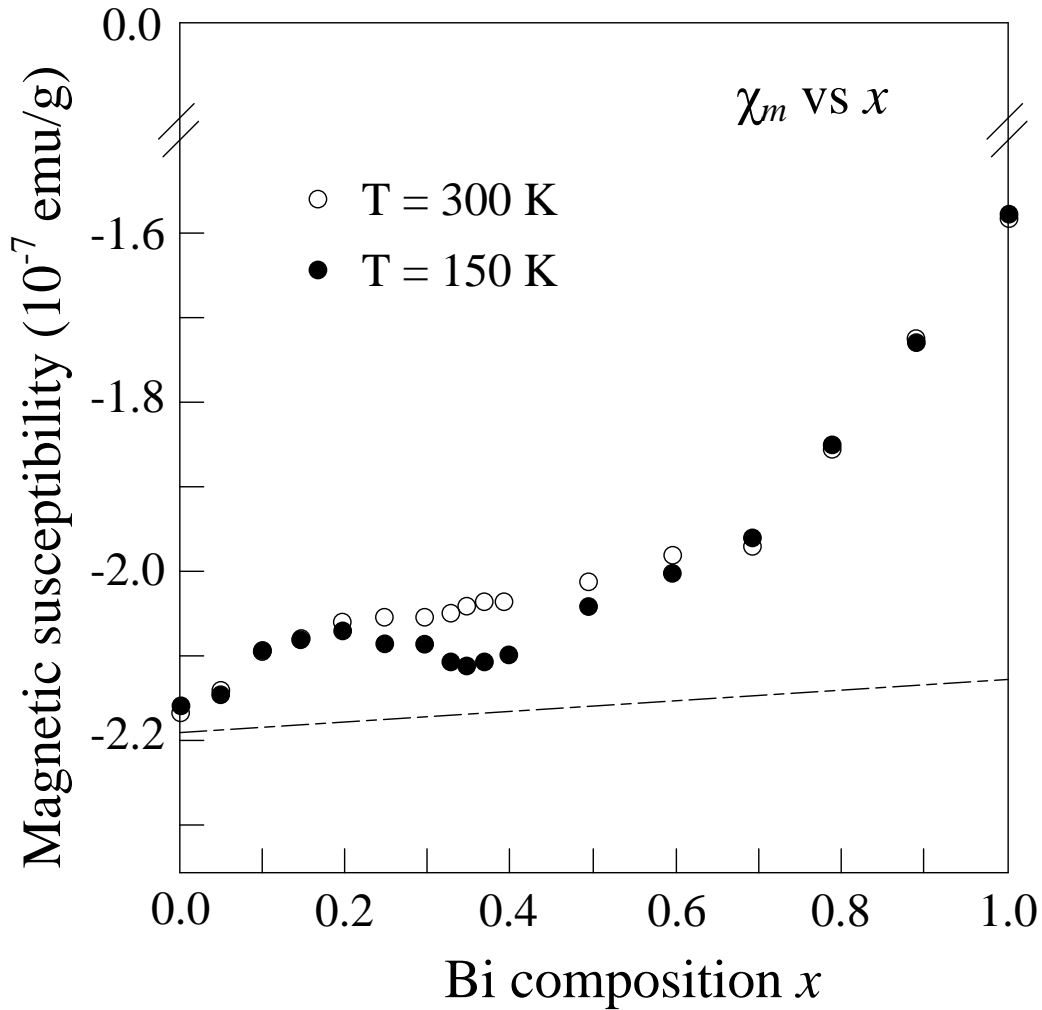


Рисунок 2.7 – Магнитная восприимчивость χ_m в зависимости от концентрации Bi для двух температур, (○) – 300 К и (●) – 150 К [83]. Прямая штрихпунктирная линия соответствует диамагнитной компоненте χ_{dia} .

Изменение χ_m связано, по-видимому, с уменьшением спиновой восприимчивости χ_s при понижении температуры (вклад χ_{VV} является, как правило, температурно независимым). Такое поведение χ_s часто является признаком открытия энергетической щели в спектре электронных возбуждений. Действительно, данные фотоэмиссионных спектров свидетельствуют о зарождении энергетической псевдощели на уровне Ферми в сверхпроводящих составах $x \geq 0.20$, которая трансформируется в реальную щель при концентрационном переходе в область полупроводниковых составов [84, 82]. В связи с этим широко обсуждается возможность усиления электрон-фононного взаимодействия за счет предполагаемого присутствия в металлической фазе коротковолновых флуктуаций заряда, обусловленных гетеровалентным характером допирования в катионной подрешетке кубических перовскитов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$. К сожалению, представленные результаты фотоэмиссии не позволяют установить характерный масштаб микронеоднородностей, возникающих в электронной системе сверхпроводящих

оксидов.

Что касается электронных свойств металлооксида $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$, работ, посвященных этим вопросам, значительно меньше в сравнении с ВРВО. Впервые сверхпроводимость в перовските $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$ была найдена Р. Кава и др. [10] в 1989 г. Так же как и в ВРВО, в этом классе оксидов с ростом y критическая температура T_c возрастает, достигая максимума $T_c = 3.5$ К при $y = 0.25$. ВРВО является сверхпроводником 2-го рода. Нижнее $H_{c1}(T=1.5\text{K}) \approx 5 \pm 0.5$ Э и верхнее $H_{c2}(T=1.5\text{K}) \approx 7 \pm 1$ кЭ критические поля были определены в экспериментах по измерению полевой зависимости намагниченности $M(H)$ при постоянной температуре и температурной зависимости $M(T)$ в постоянном магнитном поле соответственно [13]. Отметим, что H_{c2} в ВРВО в несколько раз ниже, чем в ВРВО. Кроме того, в [13] по наклонам T -зависимостей полей H_{c1} и H_{c2} в оксиде $\text{BaPb}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{O}_3$ была сделана оценка плотности состояний $N(E_F) = 0.09$ сост./эВ спин/ф.е., значение которой очень близко к $N(E_F)$ в $\text{BaPb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_3$ (см. рисунок 2.6).

Измерения коэффициента Холла, выполненные в поликристаллах ВРВО при $x \leq 0.3$, показали, что концентрация носителей тока в этих оксидах монотонно увеличивается с ростом содержания сурьмы, достигая максимума $n \approx 1.1 \cdot 10^{20}$ см⁻³ в составе $y = 0.30$ [76]. Как видим, концентрации носителей в сверхпроводящих составах ВРВО и ВРВО, соответствующих максимальным значениям T_c , отличаются в 4 раза. С другой стороны, подвижность носителей с ростом y , наоборот, уменьшается. По-видимому, замещение атомов Pb на Sb, помимо допирования $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$ электронами, приводит еще к двум эффектам, понижающим подвижность носителей, а именно: катионы сурьмы выступают в роли примесей, способствующих дополнительному электронному рассеянию в образце. Кроме того, введение Sb уменьшает перекрытие между $\text{Pb}6s$ - и $\text{O}2p$ -орбиталями, приводя к слабой локализации носителей [74].

Магнитная восприимчивость χ_m в металлической фазе ВРВО является отрицательной, как и в изоструктурном ВРВО, вследствие доминирующего диамагнитного вклада ионных остовов, а также практически не зависит от температуры [10]. На рисунке 2.8 представлены температурные зависимости парамагнитного вклада в χ_m [76]. Как видим, этот вклад уменьшается с ростом концентрации сурьмы в образце. Из чего авторы [76] сделали вывод о понижении плотности состояний $N(E_F)$ при увеличении содержания сурьмы в образце. Отсутствие же корреляции между T_c и $N(E_F)$ в ВРВО они объясняют возможным немонотонным изменением с концентрацией сурьмы константы электрон-фононного взаимодействия. Подобный вывод является спорным, поскольку выделенная авторами [76] парамагнитная восприимчивость является суммой вкладов χ_s и χ_{VV} , последний из которых не зависит от плотности состояний $N(E_F)$.

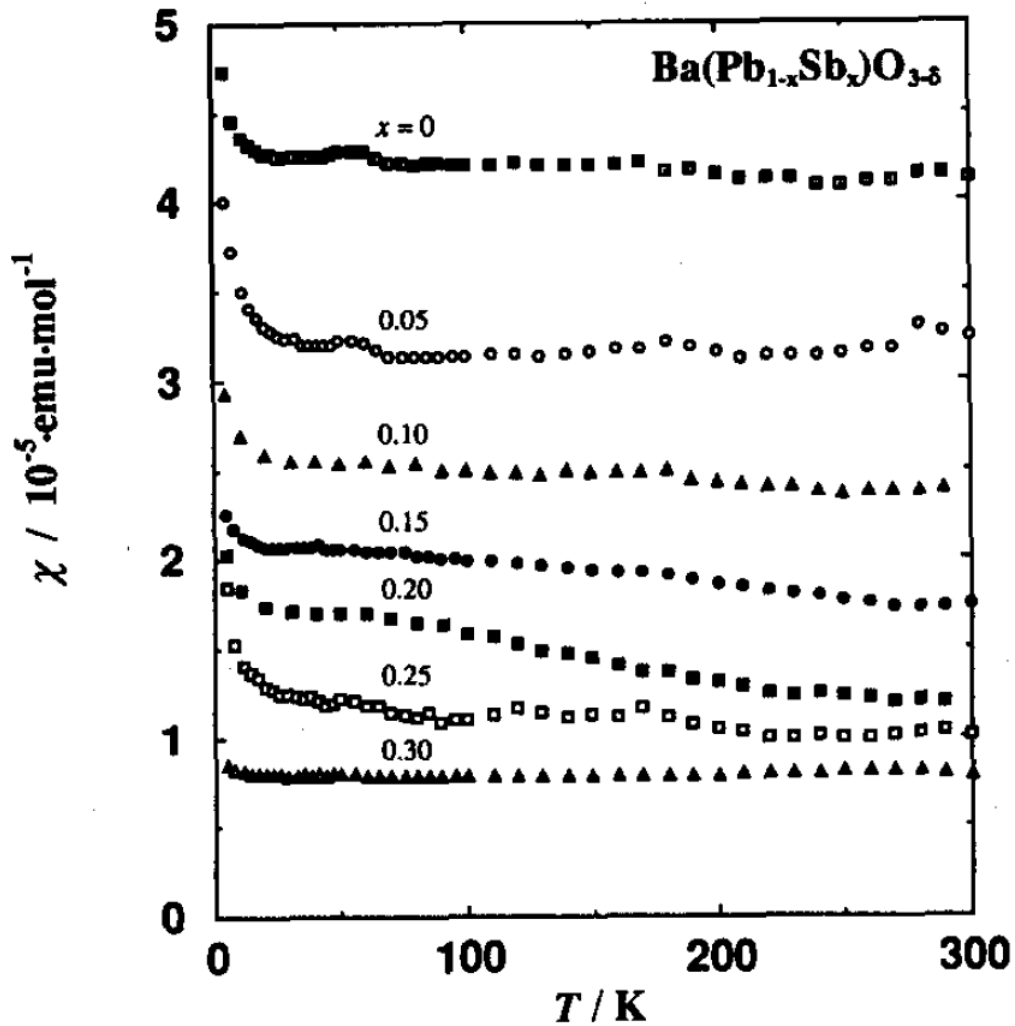


Рисунок 2.8 – Парамагнитный вклад в полную восприимчивость χ_m для серии образцов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ с различным содержанием Sb [76].

Из всего вышесказанного следует, что данные макроскопических методов исследования, отражая параметры электронной системы, усредненные по кристаллу, не позволяют адекватно описать основное состояние электронной системы оксидов в металлической фазе.

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 [80, 76, 74], особенностей строения валентной зоны и зоны проводимости методами рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопии [84], зонных расчетов [85, 86], нейтронографических [60] и EXAFS [87] исследований структурного ближнего порядка.

Действительно, низкая концентрация подвижных носителей ($n \sim 10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) способствует появлению в зоне проводимости оксидов ВРВО/ВРСО корреляционных эффектов, обусловленных слабым экранированием дальнедействующего кулоновского взаимодействия

носителей тока с ионами в узлах решетки. В этой ситуации гетеровалентный характер допирования исходного BaPbO_3 и склонность к зарядовому диспропорционированию иона-допанта в подрешетке октаэдров $(\text{Pb}, \text{Sb}, \text{Bi})\text{O}_6$ могут дополнительно способствовать формированию существенно неоднородного состояния электронной системы с тенденцией к локализации носителей тока в областях вблизи более электроотрицательного катиона Bi^{+5} (Sb^{+5}). Поэтому широко обсуждается вопрос о роли *локальных* структурных, зарядовых и спиновых неоднородностей в механизме формирования сверхпроводящего состояния в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}(\text{Sb}, \text{Bi})_x\text{O}_3$.

2.3 Электронное строение и сверхпроводимость оксидов ВРВО/ВРСО: модели и проблематика

В предложенных моделях электронного строения ВРВО оксидов основное внимание уделено анализу причин концентрационного перехода металл – полупроводник, выяснению роли сегнетоэлектрической неустойчивости в формировании основного состояния электронной системы в сверхпроводящих составах.

Зонные из «первых принципов» расчеты электронного спектра, выполненные в [85], показали, что состояния зоны проводимости формируются, в основном, из $6s$ -состояний атомов свинца (висмута) и $2p_\sigma$ -состояний атомов кислорода. При этом зона получается очень широкой с шириной $W \sim 16$ эВ.

Оксиды ВРВО/ВРСО не содержат каких-либо элементов переходных металлов, в них не наблюдается магнитного упорядочения. Следовательно, формирование сверхпроводящего состояния в этих оксидах не может быть объяснено в рамках магнитного механизма спаривания. Наличие же значительного изотопического эффекта в данном классе перовскитов выдвигает на первое место предположение о важности электрон-фононного механизма спаривания. Поэтому с момента открытия сверхпроводимости в оксидах ВРВО/ВРСО и по настоящее время для объяснения механизма образования в этих объектах сверхпроводящей фазы использовались и используются теоретические модели, в основе которых, так или иначе, лежит взаимодействие электронов с фононами.

В ряде ранних работ [88, 79, 89, 90] были предприняты попытки получить теоретические оценки T_c в оксидах ВРВО в рамках теории БКШ [91] и различных ее модификаций [92, 93, 94, 95, 96].

Согласно теории БКШ высокие значения T_c в соединениях с низкой плотностью $N(E_F)$ могут быть получены при сильном электрон-фононном взаимодействии. Соединения ВРВО/ВРСО являются как раз теми объектами, в которых можно ожидать сильную электрон-

фононную связь, поскольку в них, вследствие низкой плотности носителей, кулоновское взаимодействие экранируется слабо. Для расчета T_c в приближении сильной связи обычное соотношение БКШ для температуры перехода в сверхпроводящее состояние должно быть заменено на известное выражение Макмиллана–Аллена–Дайнеса [94, 95], учитывающее детали фононного спектра:

$$T_c = \frac{\langle \omega \rangle}{1.2} \exp \left(\frac{-1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^* (1 + 0.62\lambda)} \right) \quad (2.1)$$

где μ^* – псевдопотенциал межэлектронного кулоновского взаимодействия, а средняя фононная частота $\langle \omega \rangle$ и константа электрон-фононной связи λ выражаются через безразмерную фононную спектральную функцию $\alpha^2 F(\omega)$ (здесь α^2 – мера связи электронов с фононами и $F(\omega)$ – плотность фононных состояний):

$$\ln \langle \omega \rangle \equiv \frac{\int_0^\infty \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} \ln \omega d\omega}{\int_0^\infty \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega}, \quad (2.2)$$

$$\lambda = 2 \int_0^\infty \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega. \quad (2.3)$$

Формула (2.1) является полуэмпирической. Она получена из численного решения уравнений Элиашберга для конкретной функции $\alpha^2 F(\omega)$, отвечающей металлическому ниобию, где $\alpha^2 F(\omega)$ представляет собой два узких и близких по энергии пика [97]. Несмотря на эти приближения, формула Макмиллана хорошо зарекомендовала себя при оценках T_c широкого класса низкотемпературных сверхпроводников.

Как видно из выражений (2.1) – (2.3), для вычисления температуры перехода в сверхпроводящее состояние того или иного соединения необходимо знать функцию Элиашберга $\alpha^2 F(\omega)$ в этом объекте. Однако для оксидов ВРВО до сих пор отсутствуют надежные данные о виде функции $\alpha^2 F(\omega)$. Так, в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов была определена плотность фононных состояний $F(\omega)$ в соединениях ВаВіО₃ [98] и ВаРb_{0.75}Vi_{0.25}О₃ [99]. Фононные спектры в этих двух составах подобны, но в сверхпроводящем ВаРb_{0.75}Vi_{0.25}О₃ функция $F(\omega)$ сдвинута на 5 мэВ в область низких частот. Вид же функции $\alpha^2 F(\omega)$ в данных работах определен не был. По результатам измерения туннельной

проводимости в оксидах ВРВО [100] была получена энергетическая зависимость $\alpha^2 F(\omega)$, из которой авторы нашли значения $\lambda = 1$ и $T_c = 11$ К, но ее вид совершенно отличается от вида $F(\omega)$ в [98, 99]. Здесь необходимо отметить, что одним из решающих тестов на фононный механизм сверхпроводимости является сравнение частотных зависимостей функций $\alpha^2 F(\omega)$ и $F(\omega)$. Хотя параметр α может зависеть от ω , т. е. форма $\alpha^2 F(\omega)$ может отличаться от $F(\omega)$, основные особенности этих функций, такие как пики и минимумы, должны соответствовать тем же самым частотам. В БКШ-сверхпроводниках имеет место разительное сходство между функциями Элиашберга $\alpha^2 F(\omega)$ и плотностью фононных состояний $F(\omega)$ (см., например, [101]). Исследования [99, 98, 100] показали, что в ВРВО такого сходства не наблюдается.

Кроме экспериментального определения функций $F(\omega)$, $\alpha^2 F(\omega)$ и параметра λ были также предприняты попытки теоретического определения этих величин. Так, в работе [89] в модели жесткой связи был выполнен всесторонний анализ электрон-фононного взаимодействия и сверхпроводимости в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ в широком диапазоне концентрации Bi . При сравнении функций $F(\omega)$ и $\alpha^2 F(\omega)$ было обнаружено, что их частотные зависимости сильно различаются. При увеличении x спектральная функция $\alpha^2 F(\omega)$ значительно сдвигается в сторону низких частот, а ее интенсивность возрастает. В то же время $F(\omega)$ гораздо менее чувствительна к изменению содержания висмута. Сдвиг $\alpha^2 F(\omega)$ к низким частотам и рост ее интенсивности приводит к резкому увеличению λ (см. выражение (2.3)). Она изменяется от $\lambda = 0.1$ при $x = 0.1$ до $\lambda = 1.2$ при $x = 0.7$. В составе с максимальным T_c при $x = 0.25$ величина параметра электрон-фононного взаимодействия составляет всего $\lambda = 0.2$, а рассчитанная T_c – не более 1 К, что весьма далеко от экспериментальных значений. Подобный результат был также получен и в работе [102], где авторы выполнили расширенные расчеты в приближении жесткой связи с учетом детального анализа матричных элементов кристаллического поля и их зависимости от допирования.

В работах [56, 103, 104, 105] исследовалось влияние статических и динамических флуктуаций заряда в подрешетке октаэдров $\text{Pb}(\text{Bi},\text{Sb})\text{O}_6$ на электронный спектр зоны проводимости в металлической и полупроводниковой фазах. В них для объяснения достаточно высоких значений критической температуры T_c в рамках теории БКШ предполагается возможность усиления электрон-фононного взаимодействия через антисегнетоэлектрическую (breathing) моду, сохраняющуюся в виде коротковолновых зарядовых флуктуаций в предпереходной области составов металлической фазы оксидов ВРВО. Однако каких-то количественных оценок T_c в данных работах не получено.

Таким образом, из вышеприведенного обзора работ ясно, что вопрос об объяснении сверхпроводимости в перовскитах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ в рамках теории БКШ остается до сих пор

открытым.

Учет достаточно сильных корреляций в электронной системе оксидов ВРВО/BPSO проводился в рамках моделей Хаббарда с отталкиванием ($U > 0$) и притяжением на узле ($U < 0$) при различных соотношениях между интегралом перескока t и энергией Хаббарда (U), учитывающей кулоновское взаимодействие электронов на узле [105]. Особенно большое внимание уделялось разработке моделей при $U < 0$. Разработка подобных моделей, несомненно, инициирована работами [106, 107]. Еще в 1975 году Ф. Андерсон предположил, что в ряде случаев сила электрон-фононного взаимодействия может быть столь велика, что оно переключает кулоновское отталкивание и приведет к спариванию электронов в реальном пространстве [106]. Эта ситуация соответствует эффективному отрицательному Хаббардовскому взаимодействию $U < 0$ для двух электронов с противоположно направленными спинами на одном узле (на одной и той же позиции i). Для объяснения некоторых необычных свойств халькогенидов Андерсон ввел понятие биполярона малого радиуса, основанное на концепции поляронов, восходящей еще к работам Л.Д. Ландау 30-х годов. Полярон – это связанное образование из электрона (дырки) и созданного им поля упругой деформации (поляризации) решетки, т. е. полярон это некая квазичастица с определенным квазиимпульсом и энергией, представляющая собой связанное состояние электрона с облаком фононов. Двигаясь по кристаллу, электрон может настолько сильно локально исказить решетку, что возникает его автолокализация в потенциальной яме, которую электрон сам же и создал вследствие поляризации положительных ионов решетки [108]. Подобное явление иногда имеет место в ионных кристаллах и оксидах, электроны в которых движутся с тепловыми скоростями. При определенных условиях два полярона могут спариваться, образуя новую квазичастицу – биполярон. Биполярон состоит из двух электронов, имеет заряд $2e$ и спин, равный нулю (в основном состоянии). В работе [107] Райс и Снеддон представили теорию такого типа спаривания. Они получили, что даже если эффективное взаимодействие между электронами на одном узле является отталкивающим, то биполяроны все равно могут образовываться вследствие межузельных взаимодействий. Применив эту теорию к ВРВО, авторы [107] показали, что в BaBiO_3 , вследствие зарядовой неустойчивости ионов висмута и наличия искажений типа «дышащая мода», могут возникать электронные пары в реальном пространстве. Они представляют собой два $6s$ -электрона, расположенных на позициях Bi^{3+} . Замещение ионов Bi свинцом приводит к разбавлению андерсоновских биполяронов, что в свою очередь приводит к переходу в металлическое состояние, в котором может реализоваться сверхпроводящее состояние, но уже по типу БКШ, т. е. со спариванием в импульсном k -пространстве.

Модель Райса – Снеддона тесно связана с моделью биполяронов со спариванием поляронов, принадлежащих не одному узлу, а двум разным [109, 110]. Чакраверти [109]

показал, что при уменьшении величины электрон-фононного взаимодействия биполярное состояние переходит в металлическое, которое, при определенных условиях, может стать сверхпроводящим. Александров и Раннингер [110], в свою очередь, рассмотрели возможность бозе-конденсации биполяронов малого радиуса. Несколько лет спустя Александровым была разработана биполярная теория сверхпроводимости [111], в основу которой был положен такой известный эффект при образовании полярона малого радиуса, как резкое сужение электронной зоны с образованием так называемой поляронной зоны. Основными предсказаниями поляронной теории сверхпроводимости являются увеличение эффективной массы носителей, сужение электронной зоны и биполярная (заряд $2e$) структура элементарных носителей тока выше T_c . Ни одно из этих предсказаний до сих пор не нашло соответствующего экспериментального подтверждения.

Что касается оксидов $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$, то в них, по данным ^{121}Sb мессбауэровской спектроскопии [112, 113], ионы сурьмы имеют только одну валентность «5+». Поэтому для удовлетворения условия электронейтральности соединения было выдвинуто предположение, что в оксидах BPSO имеет место зарядовое диспропорционирование ионов свинца Pb^{2+} и Pb^{4+} [113, 77, 114]. 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.

Другим важным направлением исследования сверхпроводящих перовскитов BPBO/BPSO является выяснение природы фазового перехода металл – полупроводник в этих системах. В модельных расчетах электронной структуры $\text{BaPb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ [115] выявлена важная роль ближнего атомного порядка и переменной валентности катионов V при зарождении полупроводниковых кластеров в металлической фазе, сопровождаемом ростом флуктуаций зарядовой плотности и структурных параметров [60, 87]. Близкие, по сути, выводы сделаны в работе [116], где переход в металлическую фазу рассматривается как переход типа «порядок – беспорядок» в подрешетке атомов кислорода с образованием делокализованных дырочных состояний.

Для полупроводниковой фазы в настоящее время остается открытым вопрос о природе подвижных носителей. Оценки энергетической щели для одночастичных электронных возбуждений, полученные в результате оптических экспериментов, примерно на порядок превышают оценку значений щели из измерений электропроводности кристаллов. Крайне важно установить является ли это различие следствием аномального широкого распределения величины энергетической щели или, возможно, обусловлено коррелированным движением носителей, подобно рассматриваемому в работах [116, 105].

Согласно наиболее распространенным на сегодняшний день представлениям об электронной структуре BPBO, предполагаются следующие механизмы фазовых и структурных

превращений при переходе между двумя крайними составами BaBiO_3 и BaPbO_3 . Формальная валентность ионов висмута в перовските BaBiO_3 – Bi^{4+} . В этом случае у Bi на внешней оболочке должен присутствовать только один $6s$ -электрон, что соответствует ровно наполовину заполненной $6s$ -зоне (рисунок 2.9а). Тогда, согласно зонной теории, BaBiO_3 должен быть хорошим металлом. В действительности же этот состав является полупроводниковым. Такое состояние оксида BaBiO_3 объясняется зарядовым диспропорционированием ионов висмута: $2\text{Bi}^{4+} \rightarrow \text{Bi}^{3+} + \text{Bi}^{5+}$. Действительно, состояние s^1 в пост-переходных тяжелых металлах является очень нестабильным [117]. Оно может реализовываться в сильно разбавленных сплавах или твердых растворах, однако, если такие s^1 -катионы располагаются друг от друга на расстоянии, достаточно близком для их взаимодействия, то происходит зарядовое диспропорционирование катионов. Формирование двух различных висмутовых позиций Bi^{3+} и Bi^{5+} в BaBiO_3 изменяет трансляционную симметрию кристалла и расщепляет $6s$ -зону на две: незаполненную $6s^0$ -зону, соответствующую ионам Bi^{5+} и полностью заполненную $6s^2$, соответствующую ионам Bi^{3+} (рисунок 2.9б). Эти зоны отделены друг от друга энергетической щелью, а потому проводимость оксида BaBiO_3 носит полупроводниковый характер [118]. Таким образом, зарядовое диспропорционирование приводит к эффективному удержанию двух электронов на одном узле. Такое поведение обычно объясняется в рамках концепции отрицательного U , в которой обычное кулоновское отталкивание между двумя электронами ($U > 0$) заменяется притяжением ($U < 0$). Эта ситуация отличается от той, что имеет место в ВТСП-купратах. Там исходные соединения являются не диамагнитными изоляторами, а моттовскими АФ изоляторами. В них происходит не парная локализация $6s$ -электронов, а локализация неспаренных d -электронов и, как следствие, возникает сильный магнетизм.

Зарядовое диспропорционирование ионов висмута сопровождается превращением идеальной кубической решетки в моноклинную. Возникает чередование октаэдров Bi^{3+}O_6 с большим расстоянием $\text{Bi}^{3+} - \text{O}$ и Bi^{5+}O_6 с меньшей длиной связи $\text{Bi}^{5+} - \text{O}$ [59, 119] (искажение типа «дышащая мода»). Кроме того, соответствующие соседние октаэдры поворачиваются на угол около $\pm 10^\circ$ вокруг осей [110] (тилтинг). Таким образом, неустойчивость состояния Bi^{4+} приводит, вследствие электрон-фононного взаимодействия, к искажению кристаллической решетки BaBiO_3 и формированию волны зарядовой плотности пайерлсовского типа.

При замещении Bi на Pb происходит небольшое сжатие решетки. При этом степень перекрытия орбиталей на связях $\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}$, $\text{Bi}-\text{O}-\text{Pb}$, $\text{Pb}-\text{O}-\text{Pb}$ увеличивается, и $\text{O}2p-(\text{Pb},\text{Bi})6s$ -зона уширяется [120]. Щель, соответственно, уменьшается и при $x \approx 0.35$ она исчезает: имеет место переход полупроводник–металл (рисунок 2.9в). При дальнейшем увеличении концентрации свинца возникает широкая частично заполненная $\text{O}2p-(\text{Pb},\text{Bi})6s$ -зона с ненулевой плотностью состояний на уровне Ферми (рисунок 2.9г). Помимо этого, разбавление ионов Bi

свинцом может привести к исчезновению зарядового диспропорционирования $2\text{Bi}^{4+} \rightarrow \text{Bi}^{3+} + \text{Bi}^{5+}$ при $x < 0.25$ [117].

Оригинальная модель взаимосвязи локальной электронной и локальной кристаллических структур, позволяющая с единой точки зрения объяснить диэлектрическое, металлическое и сверхпроводящее состояния в системах ВРВО–ВКВО, была предложена в цикле работ А.П. Менушенкова с соавторами [121, 122, 65, 123]. В их модели кристаллическая структура $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ описывается тремя типами октаэдрических комплексов: Bi^{3+}O_6 , $\text{Bi}^{3+}\text{L}^2\text{O}_6$ и $\text{Pb}^{2+}\text{L}^2\text{O}_6$. Октаэдры Bi^{3+}O_6 содержат в верхней разрыхляющей орбитали $\text{Bi}6s\text{O}2p_{\sigma^*}$ локальные электронные пары, в то время как комплексы $\text{Bi}^{3+}\text{L}^2\text{O}_6$ и $\text{Pb}^{2+}\text{L}^2\text{O}_6$ имеют одну незаполненную разрыхляющую орбиталь $\text{Bi(Pb)}6s\text{O}2p_{\sigma^*}$, что эквивалентно присутствию пары дырок в этой орбитали. Энергия связи электронной пары достаточно велика и составляет $E_g = 1.6$ эВ. Электронные и дырочные пары разделены как пространственно (принадлежат разным октаэдрам), так и энергетически диэлектрической щелью $E_a = 0.48$ эВ. $6s$ -электроны в октаэдрах $\text{Bi}^{3+}\text{L}^2\text{O}_6$ и $\text{Pb}^{2+}\text{L}^2\text{O}_6$ также локализованы, поскольку незанятые состояния разрыхляющей орбитали $\text{Bi(Pb)}6s\text{O}2p_{\sigma^*}$ также отделены щелью от энергии $6s$ -электронов, населяющих нижнюю связывающую орбиталь $\text{Bi(Pb)}6s\text{O}2p_{\sigma}$.

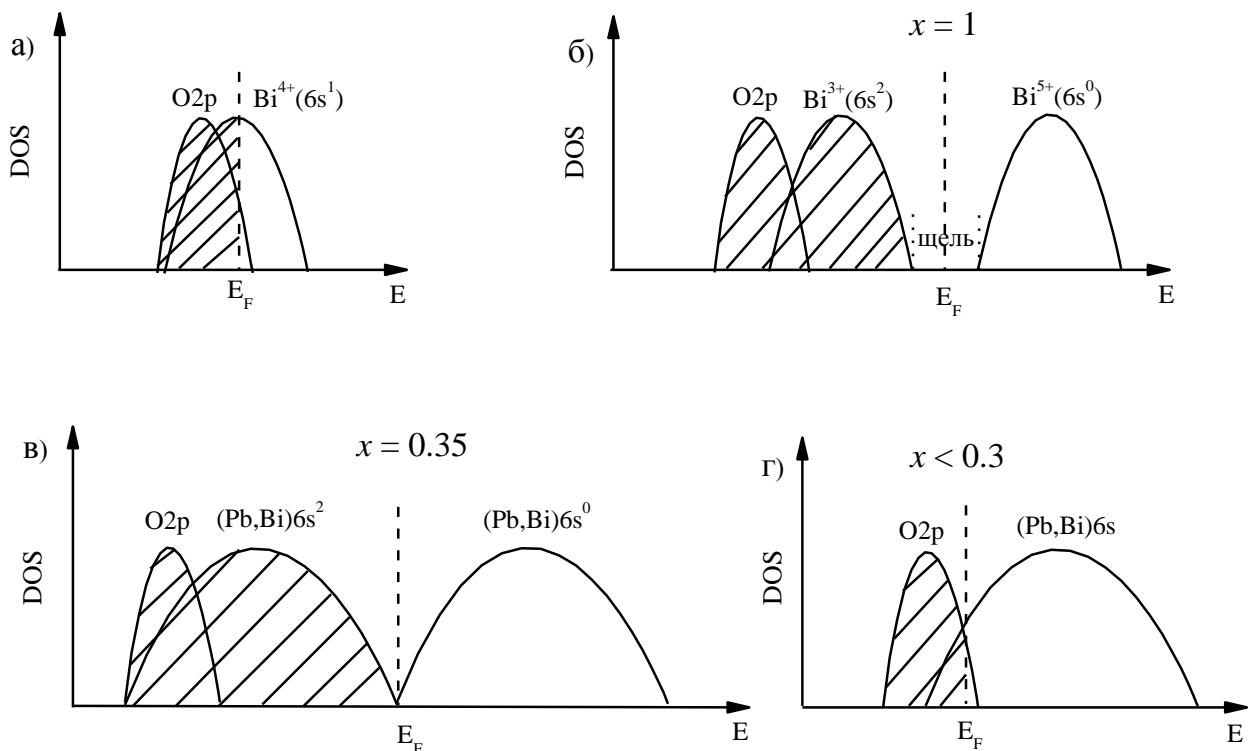


Рисунок 2.9 – Схематическое представление эволюции электронной структуры оксида $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ при увеличении концентрации Pb.

Таким образом, при $x > 0.36$ в системе ВРВО нет свободных носителей заряда, и соединение является полупроводником. Замещение Вi свинцом увеличивает число октаэдров $\text{Pb}^{2+}\text{L}^2\text{O}_6$. С ростом числа комплексов $\text{Pb}^{2+}\text{L}^2\text{O}_6$ пространственное перекрытие октаэдров $\text{Pb}^{2+}\text{L}^2\text{O}_6$, $\text{Vi}^{3+}\text{L}^2\text{O}_6$ создает, при $x < 0.36$, непрерывный кластер $\text{Pb}^{2+}\text{L}^2\text{O}_6 - \text{Vi}^{3+}\text{L}^2\text{O}_6$, в котором из свободных L^2 уровней образуется зона проводимости, поэтому происходит фазовый переход полупроводник – металл. При этом локальные электронные пары сохраняются и участвуют в проводимости. Возникновение сверхпроводящего состояния Менушенков рассматривает как установление дальнего порядка в процессе туннелирования локальной электронной пары от одного бозе-октаэдра Vi^{3+}O_6 к другому через ферми-кластеры $\text{Pb}^{2+}\text{L}^2\text{O}_6 - \text{Vi}^{3+}\text{L}^2\text{O}_6$. При этом процесс переноса пары скоррелирован с колебаниями ионов кислорода, принадлежащих соседним октаэдрам $\text{Vi}^{3+}\text{L}^2\text{O}_6$ и Vi^{3+}O_6 (или $\text{Pb}^{2+}\text{L}^2\text{O}_6$ и Vi^{3+}O_6), в двухъямном потенциале, чем достигается фазовая когерентность бозе-конденсата. Данный механизм близок к предложенной ранее Александровым [111] биполярной теории сверхпроводимости.

Как видим, ключевой проблемой при объяснении сверхпроводимости в ВРВО является экспериментальное доказательство наличия или отсутствия в нем смешанной валентности висмута. Однако вопрос о присутствии в данном перовските двух неэквивалентных ионов $\text{Vi}^{(4-\delta)+}$ и $\text{Vi}^{(4+\delta)+}$, а также о величине δ до сих пор остается спорным. Так, например, исследования оксидов ВРВО методами нейтронной дифракции [124, 125], рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (XPS) [126, 84], XANES [127] и XAFS [63] спектроскопии не обнаружили присутствия в них двух различных валентных состояний ионов Вi. Этот отрицательный результат подтверждается также зонными расчетами Маттхейсса и Хаманна [85]. С другой стороны, в EXAFS исследовании оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Vi}_x\text{O}_3$ ($x = 0.25, 0.6, 1$) были получены свидетельства чередования ионов $\text{Vi}^{3+} - \text{Vi}^{5+}$ [128]. Вывод о сохранении зарядового диспропорционирования Вi даже в металлической фазе ВРВО был сделан в оптических исследованиях [56, 82].

Вообще говоря, в вышеприведенных исследованиях наличие или отсутствие зарядового диспропорционирования висмута определялось косвенно. Как правило, в них детектировалось наличие в ВРВО двух различных Вi – О расстояний, которые объяснялись варьированием заряда ионов Вi внутри ViO_6 октаэдров. Однако Вi – О связь не является чисто ионной – она в значительной степени ковалентна. Поэтому достаточно трудно определить местонахождение заряда в молекуле Вi – О. Он может находиться на кислородных орбиталях, как это имеет место в ВТСП-купратах, а может занимать и какое-то промежуточное положение между ионами Вi и О.

Основной вывод, который следует из приведенного обзора теоретических исследований, состоит в том, что с появлением атомов висмута (сурьмы) в исходном металлическом BaPbO_3

может развиваться неустойчивость электронного спектра зоны проводимости, сопровождаемая неоднородным распределением электронной плотности в кристалле и, возможно, эффектами локализации подвижных носителей заряда вблизи атомов Вi (Sb).

2.4 Ядерные спин-спиновые взаимодействия в металлах

Рассмотрим более подробно основные спин-спиновые взаимодействия ядер сортов I и S . Гамильтониан электронно-ядерной спиновой системы можно представить в следующем общем виде [129, 130, 131]:

$$\mathcal{H}(I, S) = \mathcal{H}_{ZI} + \mathcal{H}_{ZS} + \mathcal{H}_I^{en} + \mathcal{H}_S^{en} + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_{II} + \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_{IS}. \quad (2.4)$$

Первые два слагаемых представляют собой зеемановское взаимодействие $\mathcal{H}_{ZI[S]} = -h \sum_i \nu_i I_{zi} [S_{zi}]$ магнитного момента ядра $\gamma_{I[S]} \hbar \mathbf{I}_i [\mathbf{S}_i]$ с внешним магнитным полем H_0 .

В высоких магнитных полях это взаимодействие определяет ларморовскую частоту прецессии ω_L ядерных спинов и является основным. Дополнительные вклады $\mathcal{H}_{I[S]}^{en}$ в энергию ядер вносят линейные по ядерному спину взаимодействия, обусловленные орбитальными степенями свободы электронов частично заполненной зоны проводимости и диамагнетизмом заполненных электронных оболочек валентной зоны. Они приводят к орбитальному сдвигу линии ЯМР (K_{orb}) относительно ω_L . Вклад в $\mathcal{H}_{I[S]}^{en}$, связанный со спиновым магнетизмом электронов зоны проводимости, определяет так называемый спиновый сдвиг (или сдвиг Найта в металлах) K_s . Заметим, что для ионов непереходных групп элементов периодической системы ($Z > 50$) в металле величина орбитального сдвига обычно намного меньше спинового сдвига $K_{orb} \ll K_s$. Слагаемое \mathcal{H}_Q учитывает взаимодействие электрического квадрупольного момента ядра eQ с градиентом электрического поля (ГЭП) eq :

$$\mathcal{H}_Q = \frac{3e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3I_z^2 - I^2). \quad (2.5)$$

Квадрупольное взаимодействие, пропорциональное $m_{z,I}^2$, приводит к расщеплению спектра ЯМР на $2I$ линий. Последние три слагаемых в (2.4) представляют собой спин-спиновые взаимодействия ядерных магнитных моментов.

В случае оксидов ВРВО/ВРСО во вкладах \mathcal{H}_{II} , \mathcal{H}_{SS} , \mathcal{H}_{IS} достаточно учесть только так называемые секулярные части спин-спинового взаимодействия, то есть те, которые коммутируют с гамильтонианом $\mathcal{H}_{Z[S]}$. Дело в том, что в вышеназванных соединениях локальные магнитные неоднородности приводят к значительному неоднородному уширению линий ЯМР. В этом случае разность частот прецессии соседних взаимодействующих спинов одного сорта много больше константы спин-спинового взаимодействия ${}^{II[SS]}a$:

$$|v_{iI[S]} - v_{jI[S]}| \gg |{}^{II[SS]}a_{ij}| \quad (2.6)$$

Разность частот прецессии ядерных спинов ${}^{207}\text{Pb}$ и ${}^{17}\text{O}$ также гораздо больше константы гетероядерного взаимодействия Pb – O:

$$|v_{iI} - v_{jS}| \gg |{}^{IS}a_{ij}| \quad (2.7)$$

Условия (2.6) и (2.7) делают практически невозможными процессы взаимного переворота соседних спинов – так называемые flip-flop переходы ($\uparrow\downarrow \rightarrow \downarrow\uparrow$), сопровождаемые поглощением или испусканием кванта энергии $h(v_i - v_j)$. Следовательно, несекулярные слагаемые гамильтониана, отвечающие за flip-flop переходы (они пропорциональны произведениям спиновых переменных $I^+I^- + I^-I^+$, $S^+S^- + S^-S^+$, $I^+S^- + I^-S^+$), будут очень малы, и ими можно пренебречь.

Гомоядерное спин-спиновое взаимодействие \mathcal{H}_{II} в (2.4) для легких ядер атомов кислорода ($Z < 50$) включает в себя лишь прямое дипольное взаимодействие одинаковых спинов I [132]. Гетероядерное \mathcal{H}_{IS} и гомоядерное \mathcal{H}_{SS} взаимодействия между ядерными спинами $I-S$ и $S-S$ содержат, помимо дипольного, еще и косвенный вклад. Слагаемые \mathcal{H}_{II} , \mathcal{H}_{SS} , \mathcal{H}_{IS} имеют вид:

$$\mathcal{H}_{II} = \mathcal{H}_{II, \text{dip}} = \hbar \sum_{ij} {}^{II}D_{ij} I_{zi} I_{zj}, \quad (2.8)$$

$$\mathcal{H}_{SS} = \mathcal{H}_{SS, \text{dip}} + \mathcal{H}_{SS, \text{ind}} = \hbar \sum_{ij} ({}^{SS}D_{ij} + {}^{SS}J_{ij}) S_{zi} S_{zj} = \hbar \sum_{ij} {}^{SS}a_{ij} S_{zi} S_{zj}, \quad (2.9)$$

$$\mathcal{H}_{IS} = \mathcal{H}_{IS, \text{dip}} + \mathcal{H}_{IS, \text{ind}} = \hbar \sum_{ij} ({}^{IS}D_{ij} + {}^{IS}J_{ij}) I_{zi} S_{zj} = \hbar \sum_{ij} {}^{IS}a_{ij} I_{zi} S_{zj}, \quad (2.10)$$

где ${}^{II[SS]}D_{ij} = \frac{\gamma_{II[SS]}^2 \hbar}{r_{ij}^3} (1 - 3 \cdot \cos^2(\theta_{ij}))$ и ${}^{IS}D_{ij} = \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r_{ij}^3} (1 - 3 \cdot \cos^2(\theta_{ij}))$; r_{ij} – расстояние между взаимодействующими спинами; θ_{ij} – угол между \mathbf{r}_{ij} и \mathbf{H}_0 . Слагаемые, пропорциональные D_{ij} , учитывают прямое диполь-дипольное взаимодействие ядерных магнитных моментов. Вторые слагаемые в (2.9) и (2.10) описывают косвенное взаимодействие ядерных спинов, которое возникает в металлах с участием электронов зоны проводимости [133]. Учет косвенного взаимодействия является существенным, когда хотя бы один из взаимодействующих спинов принадлежит тяжелому ($Z > 50$) атому, валентные электроны которого участвуют в формировании зоны проводимости [132].

В общем случае косвенные взаимодействия описываются гамильтонианом:

$$\mathcal{H}_{ind} = \sum_{ij\alpha\beta} J_{ij}^{\alpha\beta} I_i^\alpha I_j^\beta \quad (\alpha=x,y,z; \beta=x,y,z), \quad (2.11)$$

где $J_{ij}^{\alpha\beta}$ – тензор косвенного спин-спинового взаимодействия (КССВ), компоненты которого зависят от расстояния r_{ij} между ядрами, а также от ориентации единичного вектора \mathbf{n}_{ij} , направленного вдоль линии центров двух ядер, по отношению к кристаллографическим осям. В случае, если КССВ является только скалярным, то выражение (2.11) принимает более простую форму [131, 133]:

$$\mathcal{H}_{ind} = \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{I}_i \mathbf{I}_j. \quad (2.12)$$

Если в КССВ входят также и не скалярные взаимодействия (например, электрон-ядерное дипольное), то косвенное взаимодействие, помимо скалярной части (2.12), будет иметь и не скалярную часть вида [131, 134]:

$$\mathcal{H}_{ind} = \sum_{ij} B_{ij} \left\{ (\mathbf{I}_i \mathbf{n}_{ij})(\mathbf{I}_j \mathbf{n}_{ij}) - \frac{1}{3} \mathbf{I}_i \mathbf{I}_j \right\}. \quad (2.13)$$

Взаимодействие, характеризуемое таким не скалярным вкладом, называют псевдодипольным. Во всех металлах, где существуют косвенные взаимодействия, наибольший вклад определяется скалярной частью [131, 133]. Поэтому часто псевдодипольным вкладом в \mathcal{H}_{ind} пренебрегают.

Существование косвенных взаимодействий объясняется следующим образом. Ядерный магнитный момент в точке \mathbf{r}_i создает локальное магнитное возмущение, которое индуцирует электронную намагниченность, изменяющуюся в пространстве. Эта намагниченность в свою очередь взаимодействует с другим ядерным моментом в точке \mathbf{r}_j . Результирующий эффект можно описать как статическое взаимодействие между ядерными моментами. На рисунке 2.10 схематично показано возникновение косвенного взаимодействия на примере неодинаковых спинов I и S . ${}^I H_{hf}$ и ${}^S H_{hf}$ – константы сверхтонких взаимодействий (СТВ) ядерных спинов I и S с электронами зоны проводимости.

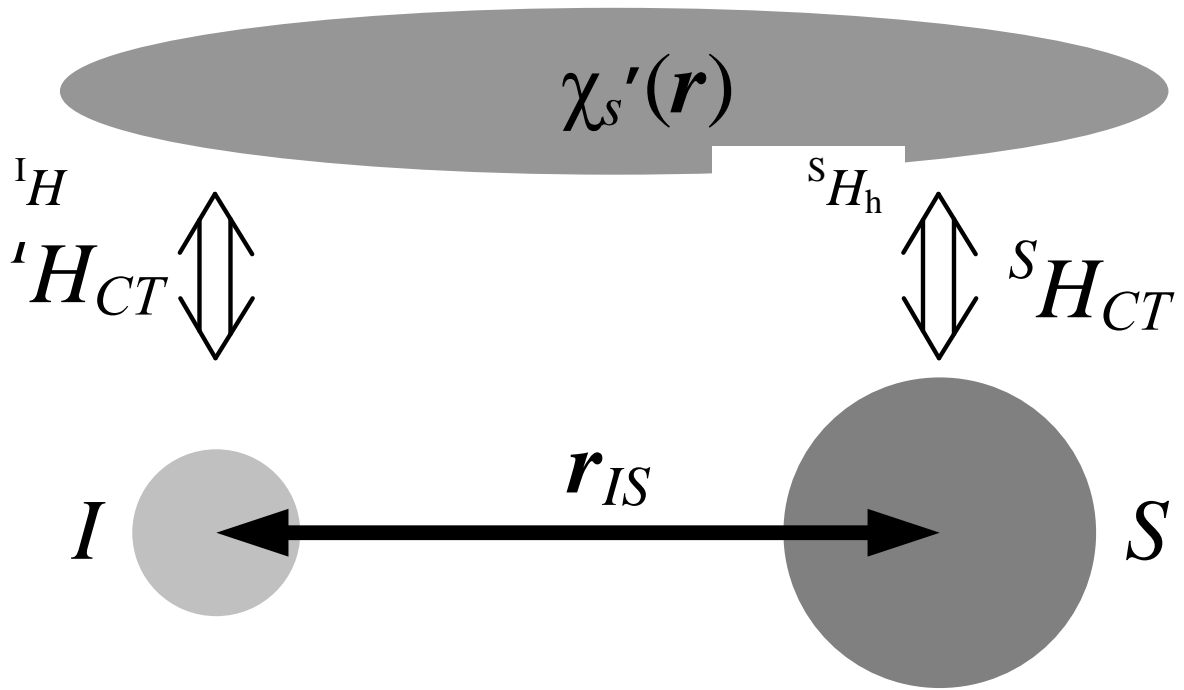


Рисунок 2.10 – Косвенное взаимодействие ядерных спинов I и S , возникающее в металлах с участием электронов зоны проводимости.

Рудерман и Киттель [133] первыми рассчитали энергию косвенных взаимодействий во втором порядке теории возмущений без учета электрон-электронных взаимодействий. Для константы косвенной связи J_{ij} они получили:

$${}^{ss} J_{ij} = \frac{4}{9\pi} \hbar^2 \gamma_S^2 H_{hf}^2 2\mu_B^2 \frac{m^*}{\hbar^2} F(R_{ij}), \quad (2.14)$$

где

$$F(R_{ij}) = \frac{1}{R_{ij}^4} \{2k_F R_{ij} \cos(2k_F R_{ij}) - \sin(2k_F R_{ij})\}. \quad (2.15)$$

В приближении почти свободных электронов плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F) \propto \frac{m^*}{\hbar^2}$, однородная локальная спиновая восприимчивость $\chi_{s0} = 2\mu_B^2 N(E_F)$. В таком приближении формулу (2.14) можно записать как

$${}^{SS}J_{ij} = \frac{4}{9\pi} \hbar^2 \gamma_s^2 {}^S H_{hf}^2 \chi'_s(R_{ij}), \quad (2.16)$$

где

$$\chi'_s(R_{ij}) = 2\mu_B^2 N(E_F) F(R_{ij}). \quad (2.17)$$

представляет собой нелокальную спиновую восприимчивость. В случае косвенного взаимодействия неодинаковых ядерных спинов выражение для ${}^{IS}J_{ij}$ будет иметь следующий вид:

$${}^{IS}J_{ij} = \frac{4}{9\pi} \hbar^2 \gamma_I \gamma_s {}^I H_{hf} {}^S H_{hf} \chi'_s(R_{ij}). \quad (2.18)$$

Функция $F(x)$ $x = 2k_F R_{ij}$ представлена на рисунке 2.11. Она носит осциллирующий характер и описывает изменение с расстоянием интенсивности и знака косвенного взаимодействия $\mathcal{H}_{S|S|,ind}$. Поскольку функция $F(R_{ij})$ быстро спадает с ростом R_{ij} , рассматриваемые косвенные взаимодействия являются короткодействующими. Поэтому при обсуждении спин-спиновых взаимодействий можно ограничиться рассмотрением косвенного взаимодействия ядер соседних атомов.

Непосредственное измерение констант КССВ – задача, как правило, очень сложная, поскольку слабая косвенная связь «замазывается» более сильными электрон-ядерными взаимодействиями. Однако с помощью методов ЯМР иногда удается напрямую измерить константы КССВ даже в твердых телах. В частности, это возможно, когда неоднородная ширина линии ЯМР настолько велика, что разность резонансных частот соседних ядерных спинов превышает J_{ij} , то есть, когда выполняется условие (2.6). В этом случае затухание амплитуды спинового эха описывается сильно модулированной функцией промежутка времени τ между двумя возбуждающими радиочастотными (РЧ) импульсами. Период этой модуляции равен $J\tau$ [135].

Анализ изменения констант ${}^{SS}J$ и ${}^{IS}J$ при селективном возбуждении различных участков неоднородно уширенных линий ЯМР с использованием двухчастотных методов дает возможность установить парные пространственные корреляции соседних атомов, находящихся в областях с близким значением локальной восприимчивости и дающих вклад в интенсивность

соответствующих участков спектра. Результаты подобных исследований способствуют более обоснованному обсуждению на микроскопическом уровне причин зарождения и развития с концентрацией и температурой неоднородного состояния электронной системы в металлической фазе оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$.

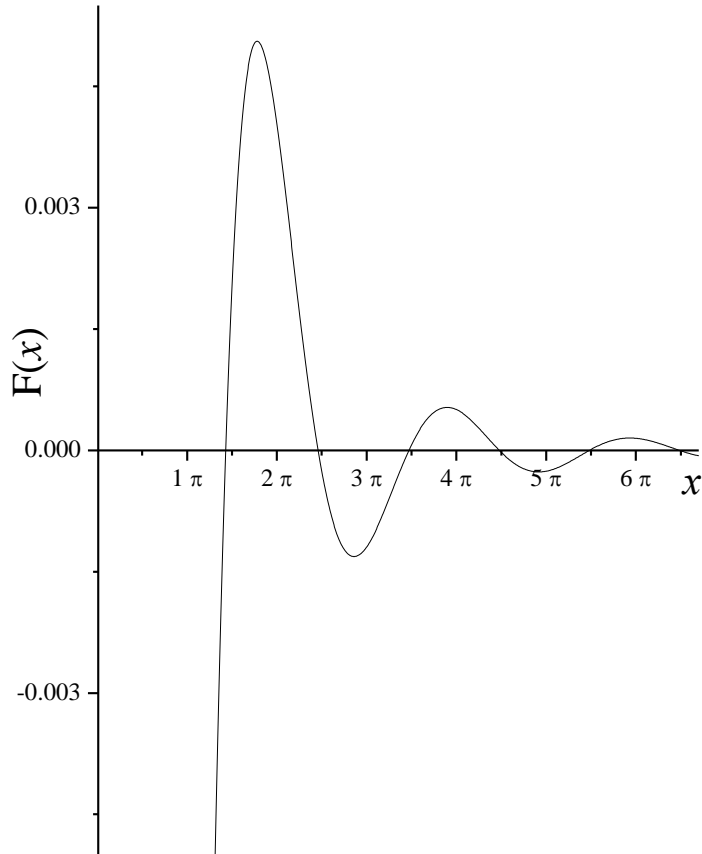


Рисунок 2.11 – Вид функции $F(x) = 10^3 \cdot (x \cdot \cos(x) - \sin(x)) / x^4$

3 Образцы и методы магнитного резонанса, использованные в работе

3.1 Синтез и аттестация образцов. Обогащение изотопом кислорода ^{17}O

3.1.1 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

Монокристаллы $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x = 0, 2, 5, 8, 9, 12$) и $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, использованные в данной работе, были синтезированы в Лаборатории химии твердого тела Парижского университета, Орсе, Франция научной группой под руководством А. Ревколевского. Все образцы были выращены методом бестигельной зонной плавки, который заключается в прогонке узкой расплавленной зоны вдоль заготовки монокристалла [136]. Этот метод имеет важное преимущество над другими методами выращивания кристаллов из расплава: отсутствие взаимодействия расплава с материалом тигля позволяет выращивать монокристаллы высокой чистоты.

Исходные заготовки монокристаллов в виде цилиндров диаметром 7 мм и длиной 70 мм синтезировались твердофазным методом путем смешивания соответствующих количеств порошков CaCO_3 , CuO и SrCO_3 (или La_2O_3 для образца La_5). Полученные смеси предварительно отжигались на воздухе при температурах 860–950 °С в течение 20–24 часов для разложения карбонатов. Затем полученные керамики повторно размельчались, перемешивались, прессовались под давлением 2.5 кбар в форме цилиндров и спекались на воздухе при температурах 890–950 °С в течение 24 – 48 часов [137, 138, 139, 140].

Выращивание монокристаллов проводилось на установке бестигельной зонной плавки с нагревом посредством оптической инфракрасной печи NEC SC-N15HD, в которой тепловая энергия от двух галогеновых ламп с помощью двух биэллипсоидных отражателей фокусировалась в узкую зону подлежащего плавке материала. Скорости роста монокристаллов Ca_x и La_5 варьировались в диапазоне 0.8 – 2.0 мм/час (скорость уменьшалась с ростом содержания кальция в монокристалле). Для повышения однородности жидкости в зоне расплава и распределения температуры внутри нее заготовка вращалась вокруг своей оси со скоростью 30 – 40 об/мин. Синтез кристаллов Ca_x при $x \leq 9$ осуществлялся в атмосфере кислорода под давлением 3 бар [137, 138]. Монокристалл Ca_{12} синтезировался под давлением 13 бар. Его синтез под более низким давлением приводил к появлению в образце дополнительных примесных фаз. По-видимому, это связано с тем, что замещение атомов Sr на Ca, имеющий меньший радиус, приводит к так называемому химическому сжатию кристалла (аналогичному

сжатию под внешним гидростатическим давлением), уменьшая все три его решеточных параметра. Монокристалл La5 синтезировался под давлением кислорода 4.5 бар [139, 140].

Структурная, фазовая и композиционная аттестация образцов была проведена там же, где и синтез [137, 138, 139, 140]. Направления кристаллографических осей **a**, **b** и **c** определялись с помощью лауэграмм, полученных при различных положениях кристаллов. В экспериментах по дифракции рентгеновских лучей были определены решеточные параметры всех исследованных в данной работе монокристаллов. Результаты показаны в таблице 3.1.

На рисунках 3.1 и 3.2 представлены примеры дифрактограмм образцов Ca9 и La5 соответственно. Количественный рентгеновский фазовый анализ показал, что наличие примесных фаз в монокристаллах Ca_x и La5 не превышало 3–5 %. Отсутствие микродвойникования исследуемых кристаллов было подтверждено на оптическом поляризационном микроскопе и в экспериментах по нейтронной дифракции на атомном реакторе в Центре ядерных исследований в Сакле (Франция). Элементный анализ образцов был выполнен с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и термогравиметрии. Отклонение композиционного состава исследуемых материалов от номинальной стехиометрии, определенное вышеназванными методами, не превышало ± 0.1–0.2 атома на формульную единицу. Синтезированные монокристаллы обладали объемами не менее 10 мм³, что позволяло использовать их для ЯМР-исследований.

На образце La5, использованном в данной работе, были измерены температурные зависимости теплоемкости $c(T)$ и магнитной восприимчивости $\chi_\alpha(T)$ ($\alpha = \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$) во внешнем магнитном поле $H_0 = 10$ кЭ, направленном вдоль кристаллографических осей **a**, **b**, **c** [139].

Таблица 3.1. Параметры элементарных ячеек соединений $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x = 0, 2, 5, 8, 9, 12$) и $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (La5) при комнатной температуре [137, 140].

x	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
0	11.469 ± 0.002	13.395 ± 0.002	27.665 ± 0.002
2	11.437 ± 0.002	13.249 ± 0.002	27.545 ± 0.002
5	11.388 ± 0.002	13.074 ± 0.002	27.411 ± 0.002
8	11.340 ± 0.002	12.832 ± 0.002	27.373 ± 0.002
9	11.326 ± 0.002	12.728 ± 0.002	27.356 ± 0.002
12	11.282 ± 0.002	12.521 ± 0.002	27.318 ± 0.002
La5	11.297 ± 0.002	12.621 ± 0.002	27.624 ± 0.002

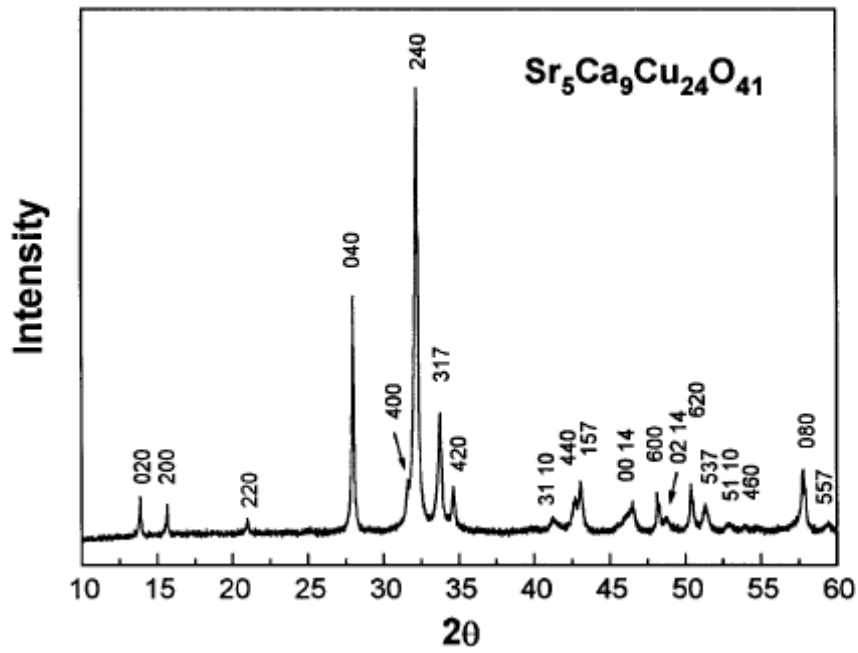


Рисунок 3.1 – Дифрактограмма порошка кристалла $\text{Sr}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ [137].

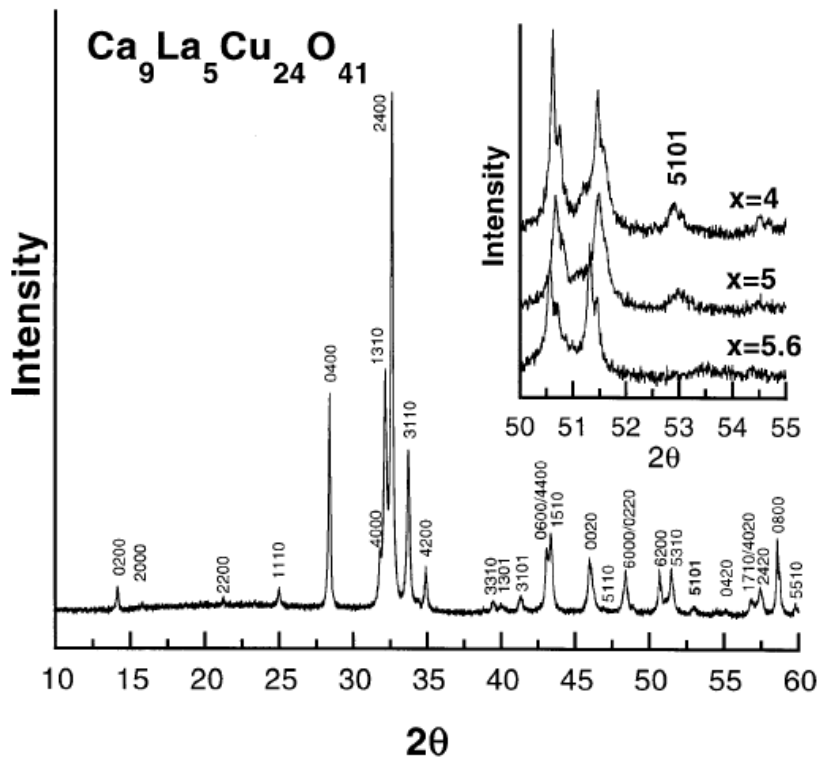


Рисунок 3.2 – Дифрактограмма порошкового образца $\text{La}_x\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Во вставке показаны части дифрактограмм вблизи рефлекса 5101 для трех различных образцов La_x ($x = 4, 5, 5.6$) [140].

Результаты представлены на рисунке 3.3. Как выяснили авторы работы [139], узкий пик в T -зависимости теплоемкости при $T = 9.7$ К является следствием магнитного фазового перехода при данной температуре. С другой стороны, зависимости восприимчивости $\chi_\alpha(T)$ показывают, что ниже $T = 9.7$ К в образце La_5 возникает дальний антиферромагнитный порядок с легкой осью намагничивания, направленной вдоль оси **b** кристалла. Более подробное изложение результатов аттестации использованных в данной работе монокристаллов можно найти в работах [137, 138, 139, 140].

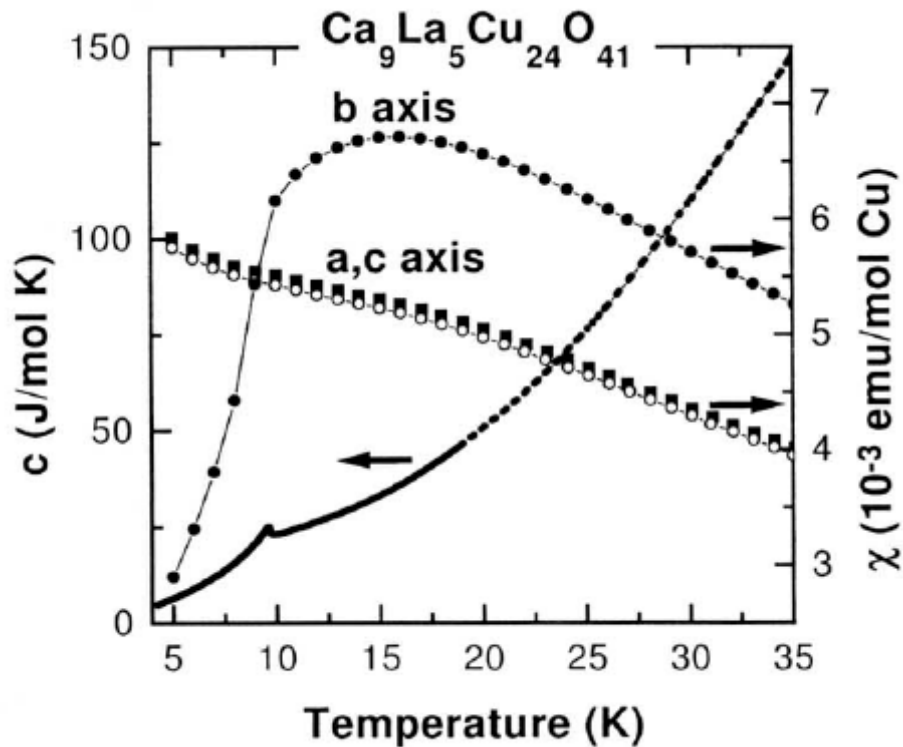


Рисунок 3.3 – Температурные зависимости теплоемкости $c(T)$ и магнитной восприимчивости $\chi_\alpha(T)$ ($\alpha = \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$) монокристалла $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ во внешнем магнитном поле $H_0 = 10$ кЭ, направленном вдоль кристаллографических осей **a**, **b**, **c** [139].

3.1.2 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$

Поликристаллические образцы $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.09, 0.12, 0.15, 0.21, 0.25, 0.27, 0.33, 0.36, 0.60$) и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$ ($y = 0.10, 0.18, 0.25, 0.33$), использованные в данной работе, были синтезированы и аттестованы в Институте химии твердого тела УрО РАН (И.А. Леонидов и С. М. Чешницкий). Они были приготовлены по стандартной методике твердофазного синтеза. В качестве исходных веществ использовались порошки BaCO_3 , Pb_3O_4 , Bi_2O_3 (для ВРВО), Sb_2O_3 (для ВРСО), которые смешивались в соотношениях, требуемых для получения нужного фазового состава. Подготовленные смеси промывались в этаноле и затем сушились при 50 °С.

После этого они отжигались в атмосфере кислорода в алундовых тиглях в течение 12 ч при $T = 720\text{ }^{\circ}\text{C}$ (BPBO) и $T = 825\text{ }^{\circ}\text{C}$ (BPSO). Затем полученные керамики тщательно измельчались и прессовались в таблетки. Окончательный синтез проходил в атмосфере O_2 в течение 15 часов при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (BPBO) и $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ (BPSO). Полученные образцы затем охлаждались в потоке кислорода со скоростью 10 град/мин . После охлаждения они для дополнительной гомогенизации вновь подвергались отжигу в течение 12 часов при $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, но уже в атмосфере азота.

Рентгеноструктурная аттестация образцов, выполненная сотрудниками Института химии твердого тела УрО РАН, проводилась при комнатной температуре методом дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре ДРОН-4А с излучением линии $\text{CuK}\alpha$ в интервале углов $2\theta = (10 - 80)^{\circ}$. Для исключения инструментальной погрешности определения положения брэгговских рефлексов образец перемешивался с порошком кристаллического германия. В экспериментах по дифракции рентгеновских лучей были определены решеточные параметры всех исследованных в данной работе образцов BPBO/BPSO. Результаты приведены в таблице 3.2. Количественный рентгеновский фазовый анализ показал, что наличие примесных фаз в порошках BPBO/BPSO не превышало $3 - 5\%$.

Таблица 3.2. Параметры элементарных ячеек соединений $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$ при комнатной температуре.

$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$			
x	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$
0	6.023 ± 0.002	6.064 ± 0.002	8.522 ± 0.003
0.09	6.045 ± 0.002	6.040 ± 0.002	8.540 ± 0.002
0.12	6.071 ± 0.002	6.045 ± 0.002	8.543 ± 0.002
0.15	6.071 ± 0.002	6.046 ± 0.002	8.544 ± 0.002
0.21	6.074 ± 0.002	6.051 ± 0.002	8.548 ± 0.002
0.25	6.075 ± 0.002	6.058 ± 0.002	8.550 ± 0.002
0.27	6.085 ± 0.002	6.058 ± 0.002	8.551 ± 0.002
0.33	6.087 ± 0.002	6.068 ± 0.002	8.561 ± 0.002
0.36	6.090 ± 0.002	6.070 ± 0.002	8.570 ± 0.002
0.60	6.133 ± 0.002	6.098 ± 0.002	8.612 ± 0.002

BaPb _{1-y} Sb _y O ₃			
<i>y</i>	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å
0.10	6.028 ± 0.002	6.045 ± 0.002	8.528 ± 0.002
0.18	6.022 ± 0.002	6.027 ± 0.002	8.522 ± 0.002
0.25	6.016 ± 0.002	6.017 ± 0.002	8.508 ± 0.002
0.33	6.014 ± 0.002	6.015 ± 0.002	8.506 ± 0.002

3.1.3 Обогащение образцов изотопом кислорода ¹⁷O

Образцы BaPb_{1-x}Bi_xO₃ ($x = 0, 0.09, 0.21, 0.33, 0.60$), BaPb_{1-y}Sb_yO₃ ($y = 0.10, 0.18, 0.25, 0.33$) и крайние по содержанию Ca составы спиновых лестниц Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁ ($x = 0, 12$) были обогащены изотопом кислорода ¹⁷O. При обогащении ВРВО/ВРСО (Сах) порошки (монокристаллы) на платиновой чашке помещали в кварцевую трубку, смонтированную в печи. Внутри этой трубки, выполненной в виде замкнутой петли, циркулировал кислород, обогащенный изотопом ¹⁷O. Обогащение проводилось в три цикла общей продолжительностью 168 (120) часов при температуре 650 (910) °С и давлении в $1.1 \cdot 10^5$ Па. В каждом цикле использовался кислород с начальной концентрацией изотопа ¹⁷O, равной $^{17}c_0 = 21.3$ (35) %. Затем образец охлаждался со скоростью 15 град/час до комнатной температуры. В результате, по данным масс-спектроскопического анализа, концентрация изотопа ¹⁷O в образце составила $^{17}c = (10 - 15)$ %. Изотопное обогащение образцов выполнено сотрудниками РИЦ «Курчатовский Институт».

3.1.4 Измерение температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c

В образцах ВРВО и в составе Sr₂Ca₁₂Cu₂₄O₄₁ были измерены температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c . Для этого исследуемый образец помещался в катушку индуктивности колебательного контура в качестве сердечника. Переход образца в сверхпроводящее состояние сопровождается изменением его АС восприимчивости $\chi(\omega)$, что приводит к смещению $\Delta\nu_{\text{res}}(T)$ резонансной частоты контура. На рисунке 3.4 показана температурная зависимость такого смещения, нормированная на $\Delta\nu_{\text{res}}(T = 4 \text{ К})$, полученная для состава Ca12 при $P = 36$ кбар. За T_c бралась температура, соответствующая началу изменения частоты контура. В образце Ca12 она составила $T_c = 6.4$ К. На рисунке 3.5 приведены значения критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние для исследованных составов BaPb_{1-x}Bi_xO₃. Зависимость $T_c(x)$ имеет характерный максимум в области $x = (0.24 - 0.27)$.

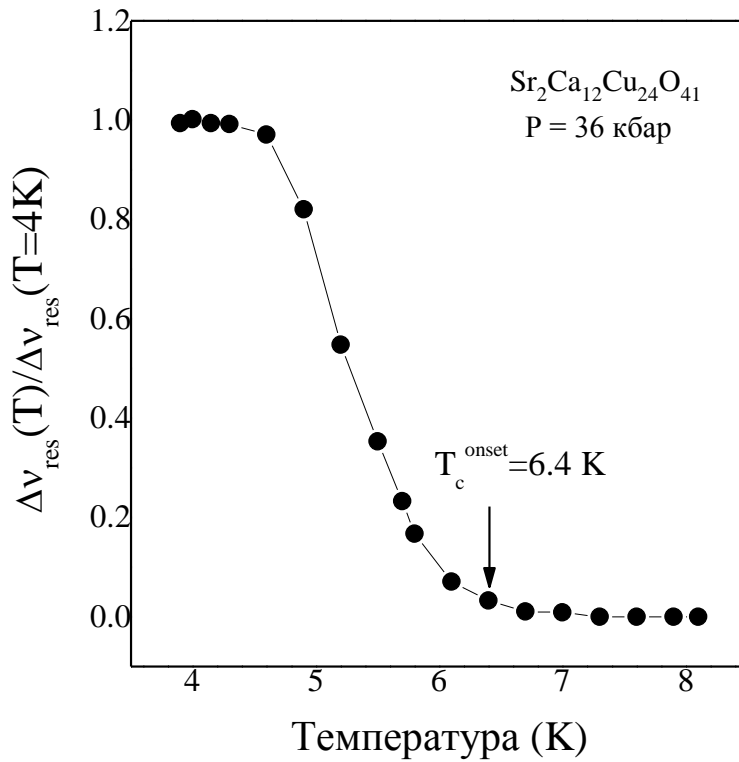


Рисунок 3.4 – Температурная зависимость нормированного смещения $\Delta\nu_{\text{res}}(T)$ резонансной частоты контура, вызванного переходом в сверхпроводящее состояние образца $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при $P = 36$ кбар.

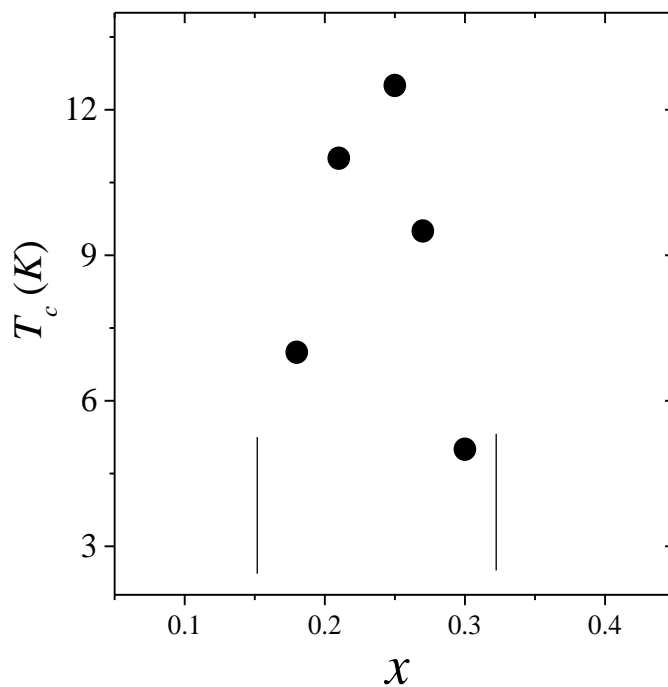
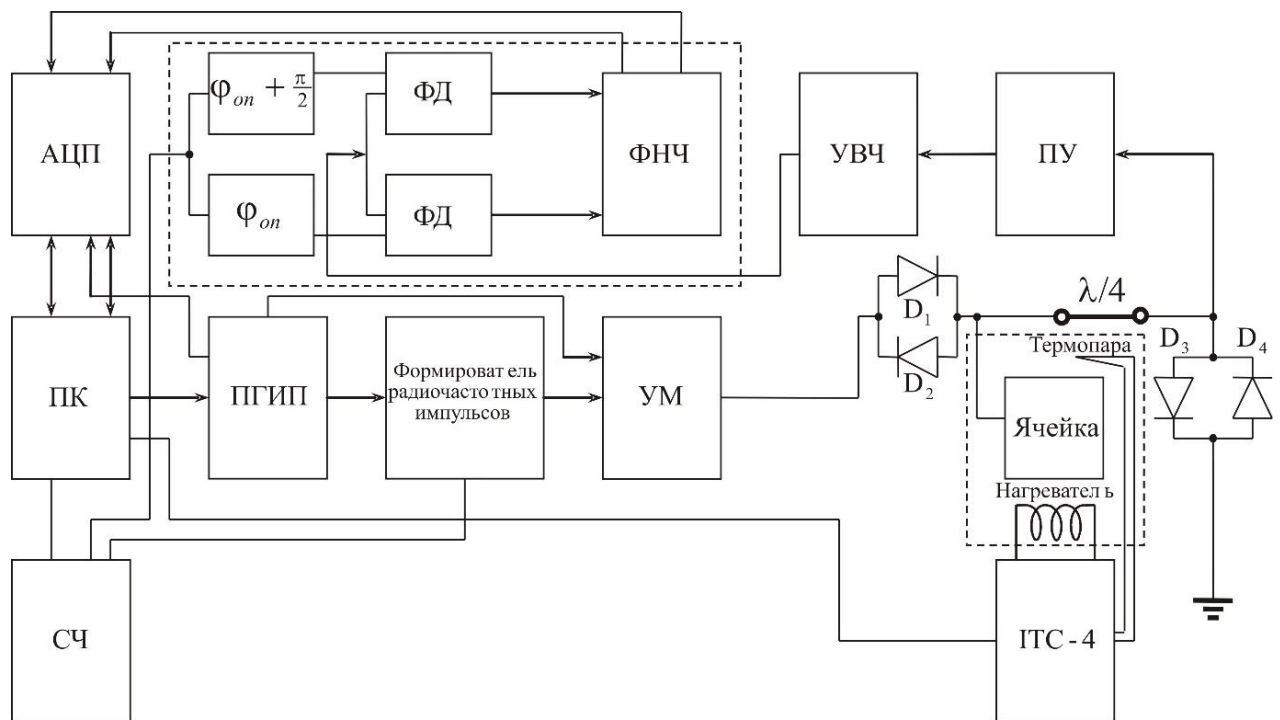


Рисунок 3.5 – Зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние $T_c(x)$ от концентрации Bi в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$.

В составах с $x > 0.33$ и $x < 0.15$ сверхпроводящий отклик отсутствует при охлаждении образца до температуры жидкого гелия. В образцах BPSO измерения T_c не проводились, поскольку отсутствовала возможность охлаждения образцов ниже предполагаемых в этих соединениях температур перехода в сверхпроводящее состояние.

3.2 Одноканальный импульсный спектрометр ЯМР

ЯМР-измерения были выполнены на импульсных спектрометрах фирмы Bruker: MSL-100 (во Франции) и модифицированном SXP 4-100 (в РФ) со сверхпроводящими магнитами до 94 кЭ фирмы Oxford Instruments. Блок-схема основных модулей усовершенствованного одноканального импульсного спектрометра SXP 4-100 представлена на рисунке 3.6.



ПГИП - программируемый генератор импульсных последовательностей
 УМ - усилитель мощности
 СЧ - синтезатор частоты
 ПК - персональный компьютер
 ФД - фазовый детектор
 УВЧ - усилитель высокой частоты
 ПУ - предусилитель
 АЦП - аналого - цифровой преобразователь
 ФНЧ - фильтр низких частот

Рисунок 3.6 – Блок-схема усовершенствованного одноканального импульсного спектрометра SXP 4-100 [141].

Для генерации видеоимпульсов различной длительности и скважности использовался программируемый генератор импульсных последовательностей (ПГИП – фирма SpinCore,

США). Управление температурным режимом, задание параметров импульсных последовательностей и методов регистрации, накопление и математическая обработка сигнала осуществлялись персональным компьютером (ПК) посредством интерфейса программы “WinPulse”.

Создание фазокогерентных РЧ-импульсов происходило в импульсном модуляторе – формирователе радиочастотных импульсов – методом перемножения сигналов, поступающих с ПГИП, и синусоидального сигнала, поступающего с синтезатора частоты (СЧ) PTS-D620. Сформированные на выходе модулятора РЧ-импульсы амплитудой ≈ 0.3 В поступали на широкополосный усилитель мощности (УМ). Мощные высокочастотные (ВЧ) импульсы (100 ÷ 200 В) с выхода УМ подавались на блок согласования приемно-передающего тракта. Для максимальной передачи ВЧ-энергии в датчик ЯМР и одновременной защиты приемного тракта спектрометра, а также получения на выходе резонансной ячейки сигнала ЯМР с максимально возможным отношением сигнал/шум использовалась цепь, состоящая из встречно включенных диодов D_1 и D_2 , D_3 и D_4 и четвертьволнового ($\lambda/4$) отрезка коаксиального кабеля. Резонансная ячейка состояла из катушки индуктивности с исследуемым образцом и переменной емкости конденсатора, образующих последовательный колебательный контур.

Сигнал от ядерной спиновой системы, возникающий в катушке датчика ЯМР, поступает на вход малошумящего предварительного усилителя, имеющего коэффициент усиления примерно 30 дБ. Дальнейшее усиление сигнала ЯМР происходит в основном усилителе высокой частоты. Затем сигнал поступает на вход приемника с квадратурным фазовым детектированием, на опорные каналы которого от СЧ подаются два ВЧ синусоидальных сигнала со сдвигом фаз φ_{on} , равным $\pi/2$. С помощью фильтра низких частот выделяются низкочастотные сигналы разностной фазы, полученные в результате перемножения в приемнике сигнала ядерной намагниченности и ВЧ сигналов, поступающих с СЧ. В результате низкочастотной фильтрации возникают сигналы, фазы которых находятся в квадратуре:

сигнал 1

$$\sim \frac{U'(t)U''(t)}{2} \cos((\omega_r - \omega)t + \varphi_{on}); \quad (3.1a)$$

сигнал 2

$$\sim \frac{U'(t)U''(t)}{2} \cos\left((\omega_r - \omega)t + \varphi_{on} + \frac{\pi}{2}\right), \quad (3.1б)$$

где $U'(t)$, $U''(t)$ – амплитуда сигнала ядерной намагниченности и сигнала, поступающего с синтезатора частоты; $\omega = 2\pi\nu$ – частота сигнала от ядерной спиновой системы, ω_z – частота генератора; $\varphi_{оп}$ – разность фаз, возникающая за счет различных путей следования перемноженных сигналов [142].

Далее низкочастотные сигналы 1 и 2 подаются на входы аналого-цифровых преобразователей (АЦП), начинающих работать по сигналам синхроимпульсов с ПГИП. АЦП выполняют дискретизацию сигналов, которые в дальнейшем накапливаются в памяти ПК-диспетчера. Затем с помощью дискретного комплексного преобразования Фурье и последующей фазовой коррекции ($\varphi_{оп}$) получают спектры сигналов дисперсии и поглощения.

3.3 Двойной резонанс спинового эха (ДРСЭ)

В данной работе для исследования особенностей распределения электронной плотности внутри изучаемых объектов, а также для прямого измерения констант косвенного гетероядерного (^{17}O – ^{63}Cu и ^{17}O – ^{207}Pb) взаимодействия ядерных спинов через электронную систему нами были выполнены эксперименты по двойному резонансу спинового эха [143]. Суть данного метода, впервые предложенного и экспериментально реализованного Капланом и Ханом [143], заключается в возможности селективного изменения локальных полей, создаваемых ядрами определенного сорта (со спином S) на позициях ядра-зонда (со спином I). При этом частота прецессии спинов I изменяется на величину, пропорциональную этим самым локальным полям. Поэтому одним из перспективных применений двойного резонанса спинового эха является регистрация гетероядерной спин-спиновой связи между «магнитно-неэквивалентными» ядрами, спектры ЯМР которых перекрываются между собой.

Практическая реализация метода ДРСЭ выглядит следующим образом. Эксперименты проводятся в два этапа. На первом этапе (рисунок 3.7) систему ядер сорта I возбуждают последовательностью двух радиочастотных импульсов $(\pi/2)_I(t=0) - \tau - \pi_I$ на частоте исследуемого магнитного перехода ω_I спин-системы ядер I . В результате действия первого импульса вектор ядерной намагниченности 1M_0 поворачивается перпендикулярно направлению магнитного поля \mathbf{H}_0 . Его прецессия вокруг направления \mathbf{H}_0 формирует сигнал свободной индукции. Неоднородность магнитного поля внутри образца приводит к распределению скоростей прецессии спинов. Возникающая расфазировка прецессии магнитных моментов ядер из-за неоднородности статического магнитного поля носит, однако, обратимый характер. После подачи импульса π , инвертирующего направление прецессирующих спинов, спустя интервал времени τ спины вновь фазируются. При этом в момент времени $t = 2\tau$ возникает сигнал эха $^1M(t)$.

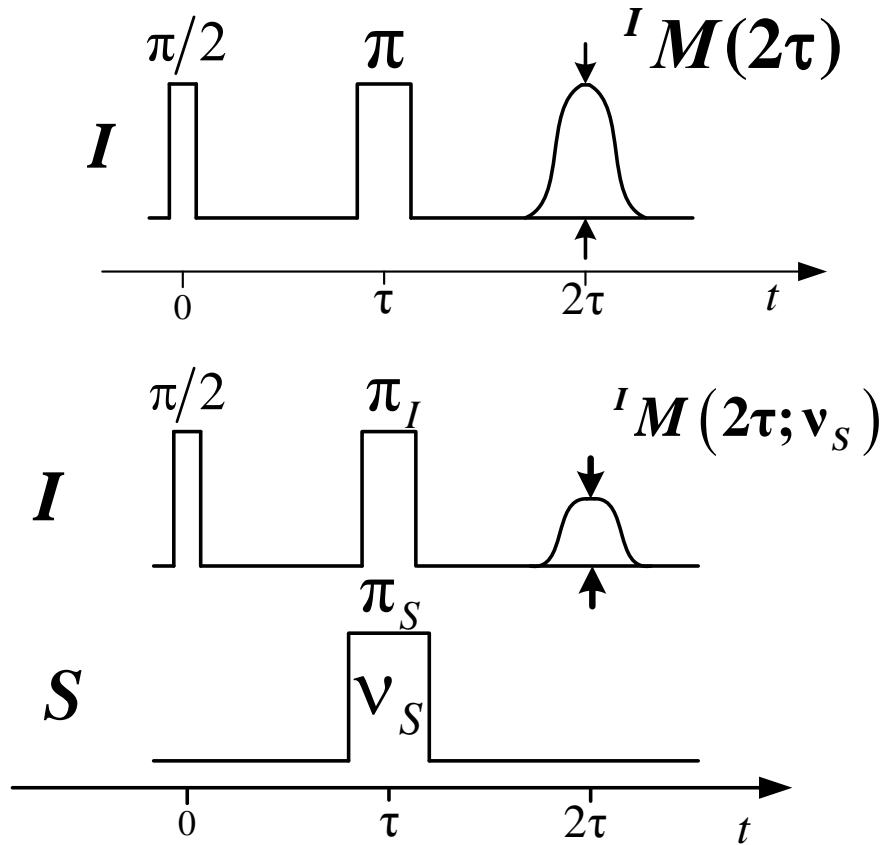


Рисунок 3.7 – Последовательность радиоимпульсов для экспериментов по ДРСЭ.

Если рядом с ядром I находится ядро другого сорта со спином S , то магнитный момент μ_S создаст в месте расположения спина I локальное поле $\mathbf{h}_{S,\text{лок}}$, которое может увеличивать или уменьшать внешнее магнитное поле. Для ансамбля спинов I появление статического локального поля $\mathbf{h}_{S,\text{лок}}$ приводит к дополнительному (неоднородному) уширению резонансной линии – эффекту, подобному действию неоднородности статического магнитного поля \mathbf{H}_0 на прецессию ядерной намагниченности спинов I . Локальные статические магнитные поля, создаваемые спинами S , не влияют на амплитуду эха ${}^I M(2\tau)$ вследствие обратимости расфазировки намагниченности при формировании спинового эха ядер I . Однако условия расфазировки и фазировки ядерной намагниченности спинов сорта I в течение последовательных интервалов времени τ можно изменить, подав одновременно с π_I -импульсом на частоте $\omega_I = 2\pi\nu_I$ еще один π_S -импульс на частоте $\omega_S = 2\pi\nu_S$, в результате действия которого направление локальных полей $\mathbf{h}_{S,\text{лок}}$ изменяется на противоположное. В итоге, в течение второго интервала τ ядерная намагниченность спинов сорта I продолжит расфазировываться (вместо обычной фазировки). В этом случае амплитуда спинового эха ${}^I M(2\tau; \nu_S)$ уменьшается по сравнению с ${}^I M(2\tau)$. Это изменение амплитуды эха обусловлено спин-спиновым взаимодействием \mathcal{H}_{IS} спинов I и S . Отношение $m(2\tau; \nu_S) = {}^I M(2\tau; \nu_S)/{}^I M(2\tau)$ получило название сигнала ДРСЭ.

3.3.1 Двухканальный спектрометр ЯМР

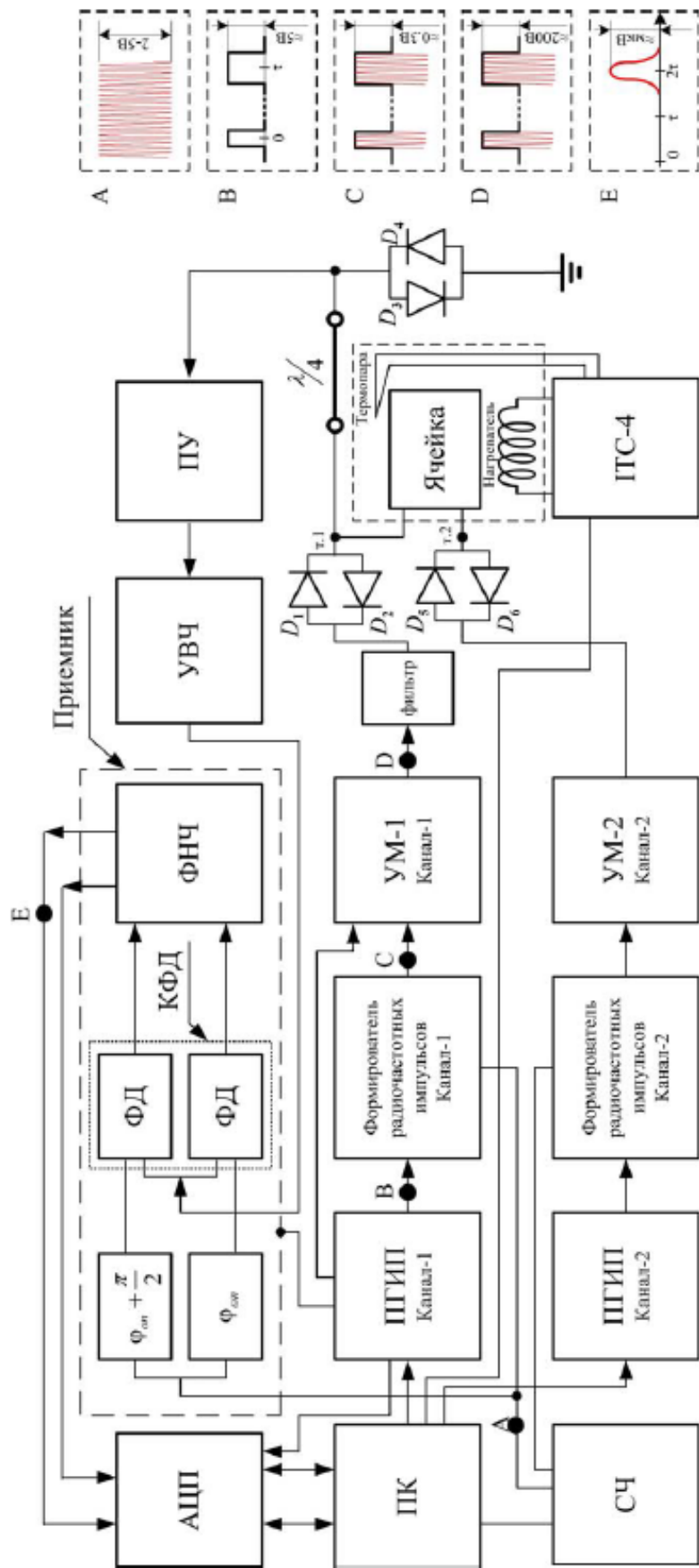
В данной работе эксперименты по двойному резонансу (ДР) были выполнены на модернизированном спектрометре SXP 4-100 фирмы Bruker. Для этого одноканальная схема спектрометра была дополнена вторым передающим высокочастотным трактом, разработана двухчастотная резонансная ячейка, созданы и внесены необходимые изменения и дополнения в управляющую программу и соответствующий интерфейс спектрометра.

Второй частотный канал генерации радиоимпульсов содержит лишь ПГИП, формирователь радиочастотных импульсов и усилитель мощности УМ-2 (рисунок 3.8), так как детектирования сигналов от возбуждаемых по этому каналу ядер в экспериментах ДРСЭ не требовалось. При настройке канала 2, а также для определения спектральных и релаксационных характеристик ЯМР ядра, возбуждаемого этим каналом, изменялась длина согласующей линии $\lambda/4$, и вход приемника переключался из т. 1 в т. 2 выхода резонансной ячейки.

Важным компонентом приемо-передающего тракта ЯМР-спектрометра является резонансная ячейка (другое распространенное название – ЯМР-датчик), обеспечивающая создание в образце сильных магнитных ВЧ-полей \mathbf{H}_1 и детектирование слабых ВЧ-сигналов-откликов от ядерной спин-системы исследуемого образца. В случае проведения экспериментов по двойному резонансу она должна удовлетворять следующим условиям:

- 1) обеспечение возможности возбуждения резонансов двух типов ядер, резонирующих на разных частотах;
- 2) реализация максимально возможного фактора заполнения (отношение объема образца к объему, в котором возбуждается ВЧ-поле) на двух частотах;
- 3) возбуждение широкого частотного диапазона (для твердых тел), что требует необходимости реализации коротких РЧ-импульсов, а, значит, высоких полей \mathbf{H}_1 в катушке с образцом;
- 4) реализация максимально возможной независимой настройки резонансов на двух различных частотах;
- 5) наиболее компактное размещение настроечных элементов в непосредственной близости от катушки.

Реализовать двухчастотную резонансную ячейку можно двухкатушечным или однокатушечным способом [144, 145, 146].



- СЧ – синтезатор частоты
- ПК – персональный компьютер
- ФД – фазовый детектор
- УВЧ – усилитель высокой частоты
- ПГИП – программируемый генератор импульсных последовательностей
- КФД – квадратурный фазовый детектор
- УМ – усилитель мощности
- ПУ – предусилитель
- АЦП – аналого-цифровой преобразователь
- ФНЧ – фильтр низкой частоты
- ИТС-4 – контроллер температуры

Рисунок 3.8 – Блок-схема двухканального спектрометра ЯМР и типичные сигналы в разных ее точках, отмеченные буквами [142].

Двухкатушечные датчики двойного резонанса состоят из двух катушек индуктивности, направления магнитных полей \mathbf{H}_1 которых ортогональны друг другу. Каждая из катушек входит в состав одного из резонансных контуров, которые настраиваются независимо на соответствующую частоту ($\nu_{\text{нч}}$; $\nu_{\text{вч}}$). Однокатушечные датчики двойного резонанса содержат единственную катушку индуктивности. Она используется для возбуждения ВЧ-поля и регистрации ЯМР-сигналов на обеих частотах.

Главное преимущество двухкатушечного метода перед однокатушечным состоит в возможности независимой настройки резонансов на двух различных частотах (пункт 4), поскольку в этом варианте колебательные контуры, к которым принадлежат катушки, не связаны друг с другом. С другой стороны, в этом методе сложно одновременно реализовать пункты 2 и 3. Как правило, возбуждение сигнала на частоте $\nu_{\text{вч}}$ во всем объеме образца (реализация пункта 2) требует значительного увеличения диаметра ВЧ-катушки, которое, в свою очередь, уменьшит поле \mathbf{H}_1 . Однокатушечный метод лишен этого недостатка, но он проигрывает в степени достигаемой независимости настройки резонансов ($\nu_{\text{нч}}$; $\nu_{\text{вч}}$).

В результате анализа достаточно большого объема литературы по данной тематике была разработана и реализована оригинальная схема однокатушечной резонансной ячейки (рисунок 3.9), в которой за счет сужения диапазона перестройки частоты была получена высокая степень независимости настройки каждого из резонансов $\nu_{\text{вч}}$ и $\nu_{\text{нч}}$.

Измерительная катушка L (в ней находится образец) образует с $C'_{\text{вч}}$ и $C_{\text{вч}}$, $C'_{\text{нч}}$ и $C_{\text{нч}}$ резонирующие контуры на частотах $\nu_{\text{вч}}$ и $\nu_{\text{нч}}$ соответственно. $C'_{\text{вч}}$, $C'_{\text{нч}}$ являются конденсаторами связи, они согласовывают входной сигнал с импедансом контура. $C_{\text{вч}}$, $C_{\text{нч}}$ являются составной частью контуров $LC_{\text{вч}}$, $LC_{\text{нч}}$. Конструктивной особенностью нашей схемы является применение четвертьволнового кабеля ($\lambda/4$) в качестве развязки по частоте, что позволило настраивать каждый резонансный контур практически независимо друг от друга. Без четвертьволнового кабеля $\lambda/4$ схема представляет собой обычную систему связанных контуров. В этом случае изменение емкости одного из конденсаторов влечет за собой изменение резонансных частот обоих контуров, что и приводит к трудностям в настройке каждого из резонансов. Практическая реализация однокатушечной резонансной ячейки представлена на рисунке 3.10. При конструировании схемы учитывались свойства материалов (магнитные свойства, электрическая проводимость, теплопроводность). Основными материалами были медь, латунь, фторопласт (в качестве диэлектрика конденсаторов) [142].

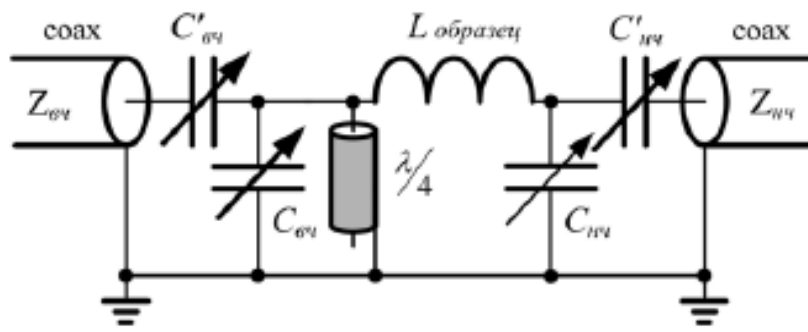


Рисунок 3.9 – Схема однокатушечной резонансной ячейки двойного резонанса [142].

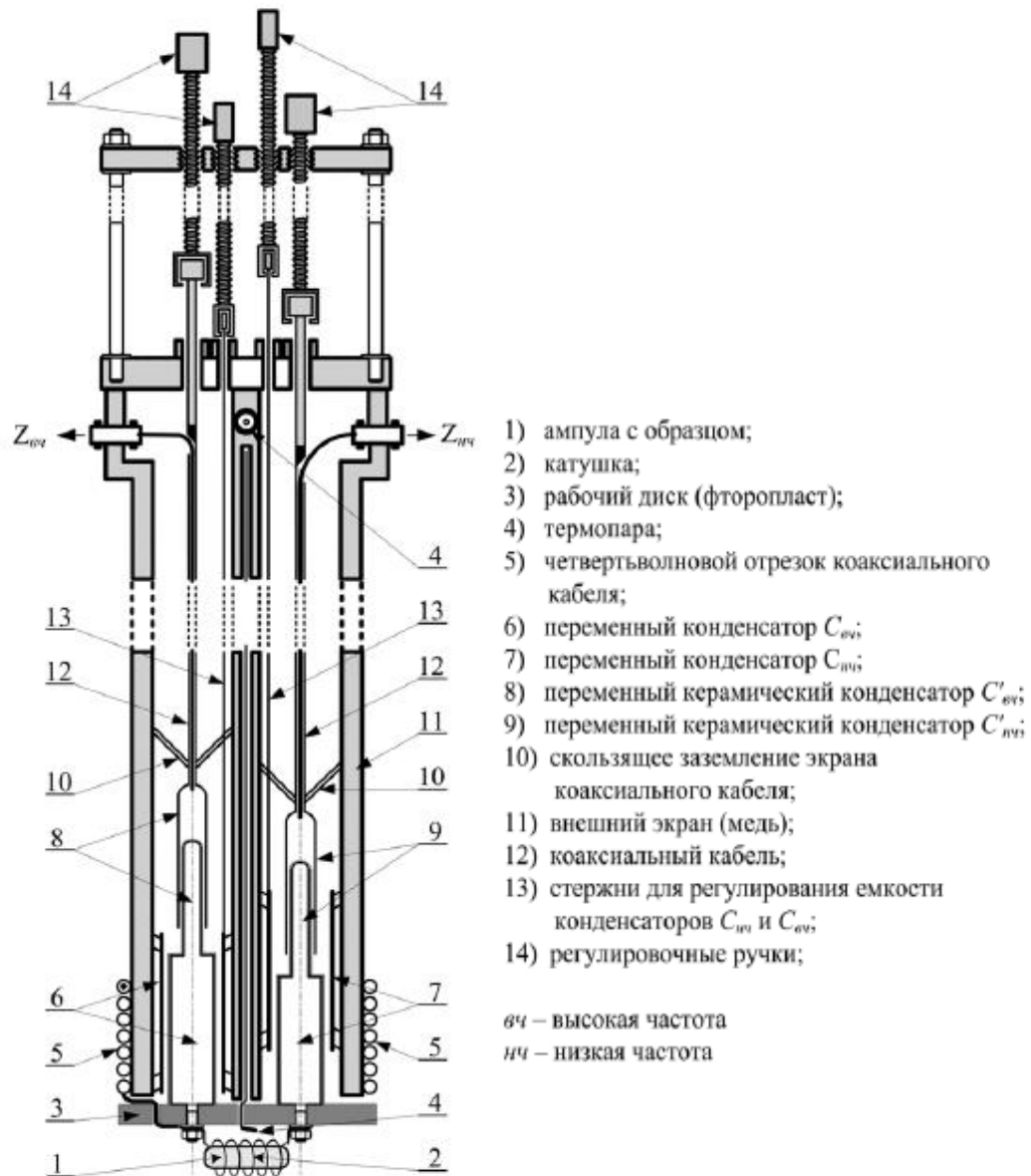


Рисунок 3.10 – Однокатушечная резонансная ячейка двойного резонанса [142].

3.3.2 Регистрация сигналов ДРСЭ

Как в обычных ЯМР-измерениях, так и в экспериментах по ДРСЭ постоянное магнитное поле $H_0 = 94 \text{ кЭ}^3$ создавалось сверхпроводящим соленоидом фирмы Oxford Instruments. Температурные измерения в диапазоне (5 – 300) К проводились в криостате CF1200 той же фирмы с постоянным потоком охлаждающего газа. Получение температур выше 80 К осуществлялось потоком газообразного азота, для достижения температур ниже 80 К в качестве хладагента использовался газообразный гелий. Температура образца измерялась термопарой (Au – Fe), расположенной вблизи образца. Стабилизация и измерение температуры осуществлялись программируемым температурным контроллером ИТС-4 фирмы Oxford Instruments. Температура стабилизировалась с относительной погрешностью $\Delta T/T \leq 0.01$ в интервале температур (5 – 300) К.

Метод записи спектров ЯМР состоял в возбуждении сигнала спинового эха при воздействии на ядерную систему последовательности импульсов $\pi/2 - \tau - \pi - \tau$ – эхо с частотой заполнения $\omega = 2\pi\nu = \gamma H_0$, где γ – гиромагнитное отношение ядра, H_0 – внешнее постоянное магнитное поле, и последующего комплексного Фурье-преобразования второй половины эха. При ДРСЭ-экспериментах одновременно с π -импульсом на $\nu_{\text{нч}}$ подавался π -импульс на частоте $\nu_{\text{вч}}$. Амплитуда круговой компоненты радиочастотного магнитного поля \mathbf{H}_1 в катушке на обеих частотах достигала 200 Э. Сигналы эха регистрировались с помощью квадратурного детектирования. При записи спектров с шириной, большей полосы частот, возбуждаемой РЧ-импульсом, применялось суммирование массива фурье-сигналов, накопленных на различных равноотстоящих частотах спектрометра. Для устранения искажения спектров за счет интерференционных эффектов и переходных процессов в резонансном контуре применялась последовательность с альтернированием фазы РЧ-импульсов. Для увеличения отношения сигнал/шум осуществлялось многократное накопление сигнала.

Более подробное описание двухканального ЯМР-спектрометра, использованного в данной работе, в том числе двухчастотной резонансной ячейки, компьютерной программы, управляющей ДРСЭ, соответствующего интерфейса спектрометра, дано в работе [142].

³ Во Франции ЯМР-измерения проводились в магнитном поле $H_0 = 93 \text{ кЭ}$

3.4 ЯМР под высоким гидростатическим давлением

Ниже описаны особенности получения высокого гидростатического давления в специальных устройствах, называемых камерами высокого давления (КВД) типа цилиндр–поршень, а также специфика ЯМР-измерений в широком диапазоне температур с использованием этих камер.

На рисунке 3.11 схематически представлен разрез КВД, использованной в ЯМР-экспериментах под высоким гидростатическим давлением. Камера состоит из цилиндрической внутренней вставки 2, впрессованной в поддерживающий внешний корпус 1, так называемого обтюлятора 3, имеющего внутренний сквозной канал для возможности ввода в область создания давления (рабочую камеру) электровводов 7. Электровводы, представляющие собой обычные медные провода, служат для подсоединения к ним приемно-передающей катушки ЯМР с образцом 4 и манганинового манометра 5. К верхней части обтюлятора при помощи специальной антиэкструзивной прокладки плотно крепится тefлоновая ампула 6 так, что исследуемый образец и манометр оказываются внутри ампулы. Последняя наполняется жидкостью – трансмиттером гидростатического давления – и запирается пробкой. Усилие от гидравлического пресса через шток 11 передается поршню 8, который и создает давление в рабочей камере. После создания заданного давления положение поршня фиксируется запирающей гайкой 10. С противоположной стороны камеры обтюратор запирается гайкой 9. На рисунке 3.12 представлена фотография реальной камеры высокого давления, использованной в наших ЯМР-исследованиях.

Поскольку КВД предназначены для создания очень высоких давлений, составляющих десятки тысяч атмосфер, а также для магнитных измерений в широком диапазоне температур, к материалам, используемым для их изготовления, предъявляются определенные требования. Стенки корпуса КВД несут значительную нагрузку, поэтому они нуждаются в особо тщательном подборе материала. Он должен быть твердым и упругим, чтобы при многократном приложении давления не возникала необратимая пластическая деформация рабочей камеры; немагнитным, чтобы не «замазывались» магнитные свойства исследуемого вещества; стойким к низким температурам. Таким веществом, обладающим уникальным сочетанием вышеназванных механических и физико-химических свойств и широко применяемым в различных конструкциях, работающих под высоким давлением [147, 148, 149], является бериллиевая бронза Cu-Be с примерно двумя атомными процентами Be.

С недавних пор конкуренцию Cu-Be среди материалов, используемых при конструировании КВД, составил так называемый «русский сплав» $\text{Ni}_{57}\text{Cr}_{40}\text{Al}_3$ [150, 151].

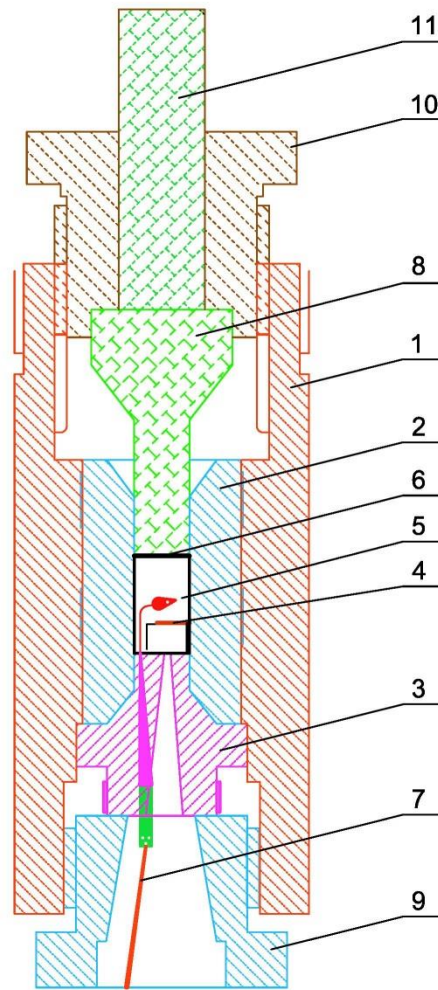


Рисунок 3.11 – Схематическое изображение камеры высокого давления для ЯМР-исследований. 1 – корпус КВД; 2 – внутренняя вставка; 3 – обтюратор; 4 – катушка с образцом; 5 – манганиновый манометр; 6 – тefлоновая ампула, заполненная жидкостью, передающей давление; 7 – электроводы; 8 – поршень; 9, 10 – фиксирующие гайки обтюратора и поршня; 11 – шток, передающий усилия от гидравлического пресса.

Данный сплав обладает даже более высокой циклической прочностью, чем Cu-Be, к тому же он менее магнитный (имеет в два раза меньшую намагниченность насыщения, чем Cu-Be [151]).

Простой сплошной корпус КВД из Cu-Be или сплава $Ni_{57}Cr_{40}Al_3$ позволяет достичь гидростатического давления в камере, обычно не превышающего 15 кбар. Использование составной КВД, содержащей внутреннюю вставку, впрессованную во внешнюю часть корпуса камеры, позволяет получать давление в рабочей камере КВД до 40 кбар. В камере высокого давления, использованной в наших ЯМР-экспериментах, внутренняя вставка была выполнена из «русского сплава», а внешний обжимающий корпус из бериллиевой бронзы. Это позволило достичь гидростатического давления вплоть до 36 кбар.

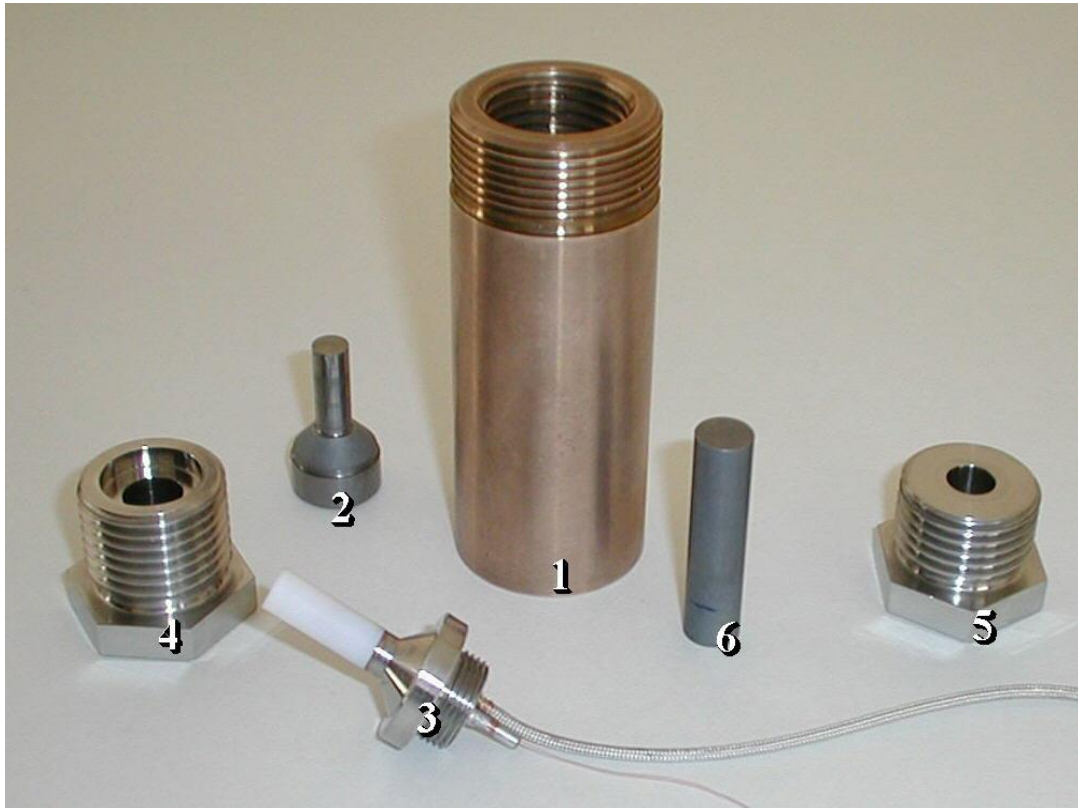


Рисунок 3.12 – Фотография основных деталей камеры высокого давления, использованной в ЯМР-экспериментах: 1 – внешний корпус КВД; 2 – поршень; 3 – obtюратор с электровводами и тефлоновой ампулой; 4, 5 – фиксирующие гайки; 6 – шток. Корпус 1 изготовлен из бериллиевой бронзы, поршень и шток – из карбида вольфрама, obtюратор и гайки – из «русского сплава» $\text{Ni}_{57}\text{Cr}_{40}\text{Al}_3$.

Самую значительную нагрузку при вводе давления в КВД несет поршень. Поэтому в нашей КВД он был сделан из карбида вольфрама WC. Данный материал имеет высокие твердость (9 по шкале Мооса) и износостойкость. По твердости он сравним с алмазом, а потому не деформируется при очень сильных механических воздействиях. WC – парамагнетик с восприимчивостью $\chi(T=300 \text{ K}) = 1.14 \cdot 10^{-5} \text{ emu/mol}$, имеющей очень слабую температурную зависимость [152]. Однако достичь сверхчистоты карбида вольфрама достаточно сложно. В нем всегда присутствуют, хотя и в микроскопических количествах, примеси железа, кобальта, никеля. В связи с этим реальный материал WC – слегка магнитный. Таким образом, поршень, помещенный в высокое внешнее магнитное поле, используемое в ЯМР-экспериментах, может, намагничиваясь, создавать слабое дополнительное магнитное поле ΔH_p в месте расположения исследуемого образца. Поскольку расстояние от образца до края поршня зависит от давления, а намагниченность поршня – от температуры, то в общем случае ΔH_p зависит от P и T . Для учета поля $\Delta H_p(P, T)$, необходимого при определении сдвигов линий ЯМР, была использована, как

маркер, узкая линия ЯМР от медной катушки, внутри которой находился исследуемый образец. Использование подобного маркера удобно тем, что сдвиг линии ЯМР ^{63}Cu в металлической меди не зависит ни от температуры, ни от давления [153].

При измерениях под сверхвысоким гидростатическим давлением в широком диапазоне температур особые требования также предъявляются к жидкостям – трансмиттерам давления. Во-первых, они должны быть слабосжимаемыми, чтобы под давлением не сильно изменялся их объем. Во-вторых, хорошими диэлектриками, чтобы избежать пробоев между электрическими контактами, к которым припаивается приемно-передающая катушка ЯМР. С повышением давления жидкости становятся более вязкими и замерзают при более высоких температурах. Поэтому для обеспечения режима гидростатичности в качестве среды, передающей давление, используются жидкости, кристаллизующиеся при как можно более высоких давлениях и замерзающие при наименьших температурах. В проведенных экспериментах использовалась смесь пентана и изопентана в соотношении 1:1. Пентан C_5H_{12} с формулой $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ и его изомер, изопентан $((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3)$, представляют собой легколетучие жидкости с плотностью 0.6 плотности воды. Пентан имеет температуры кипения 36°C и плавления -130°C . Изопентан, соответственно, 28°C и -130°C . Смесь этих веществ остается в жидком состоянии при комнатной температуре вплоть до давления $P = 65$ кбар [148]. Однако при охлаждении происходит кристаллизация (затвердение) жидкости, что может приводить к нарушению режима гидростатичности и даже к повреждению сжимаемого образца. Поэтому для плавного загустения жидкости, окружающей охлаждаемый образец, чтобы в нем не создавались неоднородные деформации, обычно используется смесь жидкостей, имеющих различную температуру замерзания. Наконец, среда, передающая давление, должна иметь коэффициент теплового расширения (КТР), не сильно отличающийся от КТР материалов, из которых выполнена КВД. В противном случае при охлаждении КВД с образцом давление в рабочей камере может сильно измениться по отношению к давлению, введенному при комнатной температуре. Нами было установлено, что при охлаждении КВД до гелиевых температур давление внутри рабочей камеры уменьшалось лишь на 3 – 5 %. Это было установлено с помощью измерения температуры перехода в сверхпроводящее состояние, T_c , металлического свинца и известной зависимости T_c от давления [154].

Вследствие влияния трения давление, создаваемое гидравлическим прессом, обычно отличается от давления внутри рабочей камеры КВД на 8 – 12 % в зависимости от величины давления. Поэтому при вводе давления его необходимо измерять непосредственно внутри тефлоновой ампулы. Величина давление внутри рабочей камеры при комнатной температуре измерялась с помощью предварительно калиброванного манганинового манометра. Манганин – это прецизионный сплав на основе меди (около 85 %) с добавкой марганца (11.5 — 13.5 %) и

никеля (2.5 — 3.5 %). Данный материал удобен в качестве измерителя давления по нескольким причинам. Он имеет линейную зависимость приращения электрического сопротивления ΔR от избыточного (по отношению к атмосферному) давления P_{ex} : $\Delta R = kRP_{\text{ex}}$, где $k \approx 2.0 \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{кг}$ – коэффициент давления манганина, R – сопротивление при атмосферном давлении и комнатной температуре. Кроме того, в нем вплоть до $P = 40$ кбар не возникает остаточных деформаций. Наконец, манганин обладает очень малым температурным коэффициентом электрического сопротивления, что дает возможность не считаться при измерении давления с изменениями температуры окружающего прибор воздуха. Калибровка манганинового датчика осуществлялась по фазовым переходам в реперных материалах (Bi, Tl, Te), которые происходят при некоторых давлениях, являющихся общепринятыми [155, 150].

Важной деталью камеры высокого давления является obtюратор, изготовленный из сплава Ni-Cr-Al. Он имеет сквозное отверстие диаметром 2 мм, предназначенное для заведения в рабочую камеру пяти медных электровводов диаметром 0.2 мм. Четыре из них предназначены для измерения электросопротивления манганинового датчика методом амперметра-вольтметра, пятый – для подсоединения ЯМР-катушки с образцом к резонансной ячейке (шестым электровводом, «землей»), являлся корпус obtюратора, к которому припаивался один из концов ЯМР-катушки). Для запираания внутреннего канала obtюратора использовался особый вид эпоксидной смолы Stykast 2850 FT и отвердитель Catalyst 9. Смола разогревалась феном до 80°C , смешивалась с отвердителем в весовом соотношении 25:1. Каждая медная проволока смазывалась полученной смесью и выдерживалась на воздухе в течение 1 часа. Затем все провода продевались сквозь канал obtюратора, который заливался той же смесью смолы и отвердителя. Все помещалось в печь и выдерживалось 3 – 5 часов при температуре $60 - 65^\circ \text{C}$. Затем obtюратор с введенными проводами сутки выдерживали на воздухе при комнатной температуре, после чего он мог быть использован для введения высокого гидростатического давления. Для многократного использования obtюратора после каждого ввода давления в КВД канал obtюратора тщательно очищался, и процедура ввода новых электровводов повторялась. Эпоксидная смола удалялась из канала иглой от шприца после выдерживания obtюратора в дихлорэтаноле. Затем канал очищался с помощью нитки, смоченной бензином и намотанной на проволоку соответствующего диаметра.

В работе использовалась камера высокого давления, произведенная в Институте физики высоких давлений имени Л.Ф. Верещагина, г. Троицк. Высота КВД составляла 95 мм, диаметр 42 мм, диаметр рабочей камеры – 5.5 мм, толщина стенок тефлоновой ампулы – 0.5 мм, высота ампулы – 20 мм.

Процедура создания давления в описываемой КВД состоит в следующем. Собранная и готовая к использованию КВД помещается в гидравлический пресс. Через шток давление от

пресса передается на поршень, который, в свою очередь, сдавливает тефлоновую ампулу с жидкостью и исследуемым образцом. На начальном этапе давление вводится со скоростью 600 – 700 бар/мин до запираания жидкости внутри тефлоновой ампулы, которое обычно происходит при 2 – 3 кбар. Это наиболее ответственный этап. Слишком низкая скорость введения давления ведет к просачиванию слишком большого количества жидкости сквозь прокладки и пробку, закрывающую тефлоновую ампулу. В результате, жидкость может не запереться внутри ампулы. Слишком высокая скорость может привести к разрушению тефлоновой ампулы, выдавливанию эпоксидной смолы из канала обтюлятора, разрушению поршня. Далее скорость можно уменьшить до 400 – 500 бар/мин, постепенно снижая ее при подходе к критическим значениям давления, которые для данной КВД составляли $P = 35 - 36$ кбар. Выше этих давлений возникала необратимая деформация канала внутренней вставки, после чего использовать такую КВД было уже нельзя. При вводе давления также предпринимались меры предосторожности на случай ее разрыва, который возможен, если материал КВД имел скрытые трещины. С этой целью использовался специальный металлический щиток, отделяющий камеру от оператора.

После создания заданного давления положение поршня фиксируется запирающей гайкой. Затем КВД крепится к ЯМР-ячейке через шарнирный механизм, позволяющий изменять величину угла между осями камеры и ЯМР-ячейки внутри телесного угла 20 градусов. ЯМР-катушка припаивается к резонансному контуру ЯМР-ячейки. Последняя вместе с КВД вставляется в криостат, помещенный в сверхпроводящий соленоид, после чего начинается процесс их охлаждения. До температуры жидкого азота процесс охлаждения идет со скоростью 1 градус/мин. Это нужно для того, чтобы замерзание жидкости-трансммитера происходило медленно и образец при этом не повредился. Вывод давления после окончания исследования происходит в обратном порядке. КВД также помещается под пресс, давление через шток передается к поршню. После того как давление поршня и жидкости, запертой внутри тефлоновой ампулы, сравняется, можно откручивать запирающую гайку. Постепенно снижая усилие прессы, выводится давление из КВД.

3.5 Измерение релаксационных характеристик ядер-зондов в исследуемых материалах

В данном исследовании были выполнены измерения времен спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации на ядрах изотопов ^{207}Pb ($I = 1/2$), $^{63,65}\text{Cu}$ ($I = 3/2$), $^{135,137}\text{Ba}$ ($I = 3/2$), ^{39}K ($I = 3/2$), ^{17}O ($I = 5/2$) в соединениях $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$, $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$.

Суть измерения времени спин-решеточной релаксации (СРР) заключается в выведении ядерной спин-системы из равновесного термодинамического состояния с помощью РЧ импульсов и последующем измерении кривой восстановления *продольной* ядерной намагниченности $M_z(t)$ к ее равновесному значению $M_0 = M_z(t = \infty)$. Конкретный вид кривых $M_z(t)$ определяется типом релаксации, спином ядра I , возбуждаемым переходом (переходами) между энергетическими уровнями, методом измерения. Имеется два типа релаксации: магнитная и квадрупольная. В первой возможны переходы только между соседними уровнями с $\Delta m = \pm 1$, во второй, кроме переходов с $\Delta m = \pm 1$, возможны переходы с $\Delta m = \pm 2$.

Спин-решеточная релаксация измерялась двумя различными методами, отличающимися способом выведения спин-системы из равновесного состояния и значением начальной, перед восстановлением, величины ядерной намагниченности $M_z(t=0) \equiv M(0)$. В методе инвертирования и последующего восстановления ядерной намагниченности (inversion-recovery) спин-система выводится из состояния равновесия с помощью так называемого 180° радиоимпульса на резонансной частоте. При этом вектор ядерной намагниченности инвертируется, т. е. создается начальное условие $M_z(t=0) \approx -M_0$. Метод насыщения с последующим восстановлением ядерной намагниченности $M_z(t)$ (saturation-recovery) заключается в воздействии на систему серией 90° радиочастотных импульсов, при котором создается начальное условие $M_z(t=0) \approx 0$. Здесь мы приведем только те выражения, которые использовались непосредственно в данной работе [156, 157].

1. ^{207}Pb , $I = 1/2$, магнитная релаксация, метод инвертирования:

$$M_z(t) = M_0 - [M_0 - M_z(0)] \times \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right), \quad (3.2)$$

$$M_z(0) \approx -M_0.$$

2. $^{63,65}\text{Cu}$, $I = 3/2$, магнитная релаксация, метод инвертирования, центральный ($m = -1/2 \leftrightarrow 1/2$) переход:

$$M_z(t) = M_0 - [M_0 - M_z(0)] \times \left\{ 0.1 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) + 0.9 \exp\left(-\frac{6t}{T_1}\right) \right\}, \quad (3.3)$$

$$M_z(0) \approx -M_0.$$

3. ^{17}O , $I = 5/2$, магнитная релаксация, метод инвертирования, центральный переход ($m = -1/2 \leftrightarrow 1/2$):

$$M_z(t) = M_0 - [M_0 - M_z(0)] \times \left\{ 0.03 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) + 0.17 \exp\left(-\frac{6t}{T_1}\right) + 0.80 \exp\left(-\frac{15t}{T_1}\right) \right\}, \quad (3.4)$$

$$M_z(0) \approx -M_0.$$

сателлитный переход ($m = 1/2 \leftrightarrow 3/2$):

$$\begin{aligned} M_z(t) = M_0 - [M_0 - M_z(0)] \\ \times \left\{ 0.02 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) + 0.056 \exp\left(-\frac{3t}{T_1}\right) + 0.025 \exp\left(-\frac{6t}{T_1}\right) \right. \\ \left. + 0.446 \exp\left(-\frac{10t}{T_1}\right) + 0.446 \exp\left(-\frac{15t}{T_1}\right) \right\}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

4. ^{39}K , $I = 3/2$, магнитная релаксация, метод насыщения, возбуждение всех трех переходов одновременно с выравниванием населенностей 4-х уровней:

$$M_z(t) = M_0 - [M_0 - M_z(0)] \times \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right), \quad (3.6)$$

$$M_z(0) \approx 0.$$

5. $^{135,137}\text{Ba}$, $I = 3/2$, квадрупольная релаксация, метод насыщения, центральный переход ($m = -1/2 \leftrightarrow 1/2$):

$$M_z(t) = M_0 - [M_0 - M_z(0)] \times \left\{ A \exp\left(-\frac{at}{T_1}\right) + B \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right\}, \quad (3.7)$$

$$M_z(0) \approx 0.$$

Для повышения достоверности определения T_1 в случае широких (мегагерц и более) резонансных линий была использована специальная методика, позволяющая изменять в процессе измерения T_1 частоту заполнения радиочастотных импульсов в пределах полной ширины резонансной линии, тем самым возбуждая весь частотный диапазон, соответствующий тому или иному переходу между энергетическими уровнями с различными магнитными квантовыми числами m [158, 159]. Для реализации этой методики схема спектрометра на рисунке 3.6 была дополнена генератором (так называемым свип-генератором), частота которого изменялась по определенному периодическому закону. Свип-генератор был собран на базе

прибора для измерения АЧХ сигналов Х1-47 и генератора низкочастотных сигналов ГЗ-112. Создание серии радиочастотных импульсов с различной частотой заполнения происходило в импульсном модуляторе - формирователе радиочастотных импульсов - методом перемножения видеоимпульсов, поступающих с ПГИП, и непрерывного синусоидального сигнала переменной частоты, приходящего со свип-генератора.

Время спин-спиновой релаксации (ССР) T_2 характеризует время восстановления *поперечной* ядерной намагниченности $M(\tau)$ к ее равновесному значению $M(\tau = \infty) = 0$. Оно измерялось методом затухания спинового эха, создаваемого двухимпульсной последовательностью $\pi/2 - \tau - \pi - \tau$ - эхо. В процессе эксперимента строится кривая $M(2\tau)$, представляющая собой зависимость интенсивности спинового эха от задержки между импульсами τ . В общем случае эта зависимость описывается следующим выражением:

$$M(2\tau) = M(0) \exp \left[-\frac{2\tau}{T_{2L}} - 0.5 \left(\frac{2\tau}{T_{2G}} \right)^2 \right]. \quad (3.8)$$

Здесь T_{2L} и T_{2G} соответственно Лоренцева и Гауссова компоненты времени поперечной релаксации. Названия даны по двум видам кривых $M(2\tau)$, напоминающим вторые половины распределений Лоренца (в случае $T_{2L} \ll T_{2G}$) и Гаусса ($T_{2L} \gg T_{2G}$). Эти времена связаны с различными физическими процессами, ответственными за механизм ССР. Подробнее об этом будет сказано в разделе, посвященном T_2 в спин-лестничных системах.

3.6 Выводы

1. В образцах $\text{BaPb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ и в составе $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ были измерены температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c .
2. Реализован оригинальный однокатушечный двухчастотный режим работы импульсного спектрометра ЯМР, обеспечивающий взаимонезависимое возбуждение и регистрацию резонансов двух типов ядер.
3. Достигнуто рекордное для ЯМР-измерений в камере высокого давления типа поршень – цилиндр гидростатическое давление $P = 36$ кбар.

Основные результаты, приведенные в Главе 3, опубликованы в работах [158, 191, 192, 205, 230, 249, 252].

4 ЯМР-исследование сверхпроводящих спин-лестничных оксидов (La,Sr)_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁

4.1 Спектры и сдвиги ЯМР ^{63,65}Cu в Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁ и La₅Ca₉Cu₂₄O₄₁ при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом давлениях

В случае некубического зарядового окружения ядра и при ядерном спине $I \geq 3/2$ суммарный сдвиг $K_{tot,\alpha} = (\nu_\alpha - \nu_0)/\nu_0$ резонансной частоты ν_α линии ЯМР относительно резонансной частоты ν_0 в диамагнитной субстанции состоит из двух вкладов: магнитного K_α и квадрупольного $K_{Q,\alpha}$. Первый обусловлен магнитными сверхтонкими взаимодействиями (СТВ) между ядрами и электронами, второй – взаимодействием электрического квадрупольного момента ядра eQ с градиентом электрического поля $V_{\alpha\alpha}$ (ГЭП) в месте расположения ядра. Если квадрупольное взаимодействие намного меньше ядерного зеемановского $|\gamma_n \hbar H_0| \gg |eQV_{zz}|$, то значение полного сдвига резонансной линии, соответствующей переходу $m \rightarrow m - 1$ и ядерному спину I , определяется следующим выражением [160]:

$$\begin{aligned}
 K_{tot,\alpha}(m \rightarrow m - 1) &= K_\alpha + K_{Q,\alpha} \\
 &= [K_{iso} + K_{ax}(3\mu^2 - 1) + K_{aniso}(1 - \mu^2) \cos 2\varphi] \\
 &\quad - \frac{\nu_Q}{2} \left(m - \frac{1}{2}\right) [3\mu^2 - 1 - \eta(1 - \mu^2) \cos 2\varphi] + \frac{\nu_Q^2}{32\nu_0} [2f - 6m(m - 1) - 3] \\
 &\quad \times \left\{ (1 - \mu^2)^2 - \frac{2}{3}\eta(1 - \mu^4) \cos 2\varphi + \frac{4}{9}\eta^2\mu^2(1 - \cos^2 2\varphi) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{9}\eta^2(1 + \mu^2)^2 \cos^2 2\varphi \right\} - \frac{\nu_Q^2}{8\nu_0} [4f - 24m(m - 1) - 9] \\
 &\quad \times \left\{ (1 - \mu^2)\mu^2 + \frac{2}{3}\eta(1 - \mu^2)\mu^2 \cos 2\varphi + \frac{1}{9}\eta^2(1 - \mu^2)\mu^2 \cos^2 2\varphi \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{9}\eta^2(1 - \mu^2)(1 - \cos^2 2\varphi) \right\}, \tag{4.1}
 \end{aligned}$$

где $\nu_Q = \frac{3e^2qQ}{2I(2I-1)\hbar}$ – квадрупольная частота, пропорциональная главному значению тензора ГЭП $V_{zz} \equiv eq$; $\eta = \frac{V_{xx}-V_{yy}}{V_{zz}}$ – параметр асимметрии тензора ГЭП; K_{iso} , K_{ax} , K_{aniso} – соответственно изотропная, аксиальная и анизотропная компоненты тензора магнитного сдвига линии ЯМР в сферической системе координат; $\mu = \cos\theta$, $f = I(I + 1)$, θ и φ – полярный и азимутальный углы, определяющие направление магнитного поля H_0 в главных осях тензора ГЭП. Компоненты

тензора магнитного сдвига в сферической системе координат K_{iso} , K_{ax} , K_{aniso} связаны следующими выражениями с соответствующими декартовыми компонентами $\{K_{xx}; K_{yy}; K_{zz}\}$, заданными в системе главных осей тензора ГЭП:

$$K_{iso} = \frac{1}{3}(K_{zz} + K_{xx} + K_{yy}), \quad (4.2)$$

$$K_{ax} = \frac{1}{3}\left(K_{zz} - \frac{1}{2}(K_{xx} + K_{yy})\right), \quad (4.3)$$

$$K_{aniso} = \frac{1}{2}(K_{yy} - K_{xx}). \quad (4.4)$$

В данной работе использовались ядра со спинами $I = 3/2$ (^{137}Ba , ^{63}Cu) и $I = 5/2$ (^{17}O). Поэтому для удобства дальнейшего использования запишем выражение (4.1) для конкретных случаев спина $I = 3/2$ и $I = 5/2$.

$$K_{tot,x}^I(m \rightarrow m-1) = K_x + \frac{1}{2} \frac{v_Q(1-\eta)}{v_0} \left(m - \frac{1}{2}\right) + \frac{v_Q^2(3+\eta)^2}{48v_0^2} R_I, \quad (4.5)$$

$$K_{tot,y}^I(m \rightarrow m-1) = K_y + \frac{1}{2} \frac{v_Q(1+\eta)}{v_0} \left(m - \frac{1}{2}\right) + \frac{v_Q^2(3-\eta)^2}{48v_0^2} R_I, \quad (4.6)$$

$$K_{tot,z}^I(m \rightarrow m-1) = K_z + \frac{v_Q}{v_0} \left(m - \frac{1}{2}\right) + \frac{v_Q^2 \eta^2}{12v_0^2} R_I, \quad (4.7)$$

где $R_{3/2} = \frac{3}{4} - m(m-1)$, $R_{5/2} = \frac{29}{12} - m(m-1)$. Определив из спектров ЯМР значения параметров v_Q и η , можно из общего сдвига $K_{tot,\alpha}$ легко выделить магнитный вклад в сдвиг K_α .

В свою очередь, магнитный сдвиг линии ЯМР K_α также можно записать в виде двух вкладов: орбитального $K_{orb,\alpha}$, и спинового $K_{s,\alpha}$, связанных соответственно с орбитальными и спиновыми степенями свободы:

$$K_\alpha(T) = K_{s,\alpha}(T) + K_{orb,\alpha} = \frac{1}{N_A \mu_B} (H_{s,\alpha} \chi_s(T) + H_{orb,\alpha} \chi_{orb,\alpha}), \quad (4.8)$$

где $H_{s,\alpha}$ и $H_{orb,\alpha}$ – константы спинового и орбитального СТВ, N_A – число Авагадро, μ_B –

магнетон Бора.

Орбитальный вклад в сдвиг имеет парамагнитную и диамагнитную составляющие. Первая обусловлена ван-флековским парамагнетизмом валентных электронов иона, имеющих ненулевой орбитальный момент (т. е. p -, d -, и f -электронов). Этот положительный сдвиг, $K_{orb,\alpha}^{par}$, возникает вследствие частичного размораживания орбитального момента во внешнем магнитном поле и определяется следующим выражением: $K_{orb,\alpha}^{par} = \frac{1}{N_A \mu_B} H_{orb,\alpha} \chi_{orb,\alpha}^{par} \propto \frac{1}{\Delta}$, где Δ – энергия, отделяющая основное состояние орбитального момента от возбужденного. Поскольку $\Delta \sim 10^4$ К, $K_{orb,\alpha}^{par}$ обычно не зависит от T при $T \leq 300$ К. Диамагнитный вклад $K_{orb,\alpha}^{dia} = \frac{1}{N_A \mu_B} H_{orb,\alpha} \chi_{orb,\alpha}^{dia} \propto r^2$ (r – радиус электронной орбиты) в орбитальный сдвиг $K_{orb,\alpha}$ также не зависит от температуры и определяется Ланде-Ланжевеновским диамагнетизмом ионных остовов, обусловленным медленной прецессией заполненных электронных оболочек иона во внешнем магнитном поле. Причем, индуцировать данный сдвиг (хотя и очень слабый) могут даже s -электроны, поскольку во внешнем магнитном поле их орбитальный момент не равен нулю [130].

Спиновый сдвиг $K_{s,\alpha}(T)$, пропорциональный спиновой восприимчивости χ_s , может включать в себя несколько вкладов:

$$K_{s,\alpha}(T) = \frac{1}{N_A \mu_B} (H_c + H_{cp} + H_{dip,\alpha} + H_{so,\alpha}) \chi_s(T). \quad (4.9)$$

Здесь H_c и H_{cp} – изотропные константы контактного фермиевского взаимодействия и поляризации остова соответственно. $H_{dip,\alpha}$ и $H_{so,\alpha}$ – анизотропные константы спин-дипольного и спин-орбитального сверхтонких взаимодействий ядер с собственными электронами иона. Контактный вклад в сдвиг $H_c \chi_s$ обусловлен сверхтонким взаимодействием ядерного спина с валентными s -электронами. Он является положительным и существенен, как правило, в металлах. Слагаемое $H_{cp} \chi_s$ описывает сдвиг линии ЯМР, обусловленный поляризацией неспаренными валентными p - или d -электронами заполненных s -оболочек иона. Этот сдвиг изотропен, положителен в случае p - и отрицателен в случае d -электронов [161, 162]. Величины $H_{dip,\alpha}$ и $H_{so,\alpha}$ могут быть как положительными, так и отрицательными в зависимости от направления α [162]. Кроме того, все указанные взаимодействия могут быть как собственными (от собственных электронов иона), так и наведенными (от электронов соседних ионов).

Как отмечалось выше, квадрупольный вклад в сдвиг $K_{Q,\alpha}$ полностью определяется двумя параметрами – ν_Q и η . Последние могут быть определены из полных спектров ЯМР (содержащих линии, соответствующие центральному переходу и сателлитам), записанных для

двух направлений внешнего магнитного поля, совпадающих с какими-либо двумя осями ГЭП. В общем случае ν_Q и η могут зависеть от содержания Са (x), температуры (T) и давления (P). Поэтому для корректного выделения магнитного сдвига K_α нами были записаны полные спектры ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в зависимости от x , P и T для двух направлений поля $\mathbf{H}_0\|\mathbf{b}$ и $\mathbf{H}_0\|\mathbf{c}$. На рисунке 4.1 представлены типичные ЯМР-спектры ядер $^{63,65}\text{Cu}$, расположенных в спин-лестничных слоях Cu_2O_3 , полученные в составе CaO при $T = 175$ К для двух направлений внешнего магнитного поля $H_0 = 93.0$ кЭ ($\mathbf{H}_0\|\mathbf{b}$ и $\mathbf{H}_0\|\mathbf{c}$), при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом $P = 32$ кбар давлениях. Спектр каждого из изотопов меди представляет собой набор из трех линий (как показано на рисунке 4.1), одна из которых соответствует центральному переходу ($m = -1/2 \leftrightarrow +1/2$), а две другие – сателлитным переходам ($m = -3/2 \leftrightarrow -1/2$) и ($m = +1/2 \leftrightarrow +3/2$). Интенсивности линий в спектрах ^{63}Cu и ^{65}Cu соответствуют природному содержанию этих изотопов (69 % и 31 % соответственно для ^{63}Cu и ^{65}Cu).

Как видно из рисунка, спектры записаны в широком диапазоне частот (90 – 130 МГц). Кроме того, ширина отдельных спектральных линий в области низких температур превышала 1 МГц. Для измерения спектров, ширина которых превышала полосу частот, возбуждаемую радиочастотным импульсом, применялась методика суммирования массива фурье-спектров, полученных при изменении частоты спектрометра с шагом $\Delta\nu = 100$ кГц. Детальное исследование искажений широкополосных спектров, обусловленных размером шага $\Delta\nu$, было выполнено нами при записи спектров ЯМР ^{63}Cu в низкоразмерном купрате NaCu_2O_2 [163]. Данное исследование показало, что искажения спектров в результате применения методики суммирования массива фурье-спектров и использования катушки индуктивности с образцом, добротность которой не превышает 100, возникают при шаге $\Delta\nu > 150$ кГц. Это исследование подтвердило правильность использования нами в настоящей работе шага $\Delta\nu = 100$ кГц при записи широкополосных спектров.

В первой главе отмечалось, что в спин-лестничных соединениях $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ имеется две кристаллографически неэквивалентных позиции меди: в спин-лестничных слоях Cu_2O_3 и в цепочках CuO_2 . Ядра меди в цепочках в сравнении с Cu в Cu_2O_3 имеют в два раза большее значение квадрупольной частоты ν_Q и совершенно отличные резонансные характеристики (времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации) [164]. Это позволило в полной мере воспользоваться локальностью метода ЯМР и селективно исследовать только ионы меди в спин-лестничных слоях.

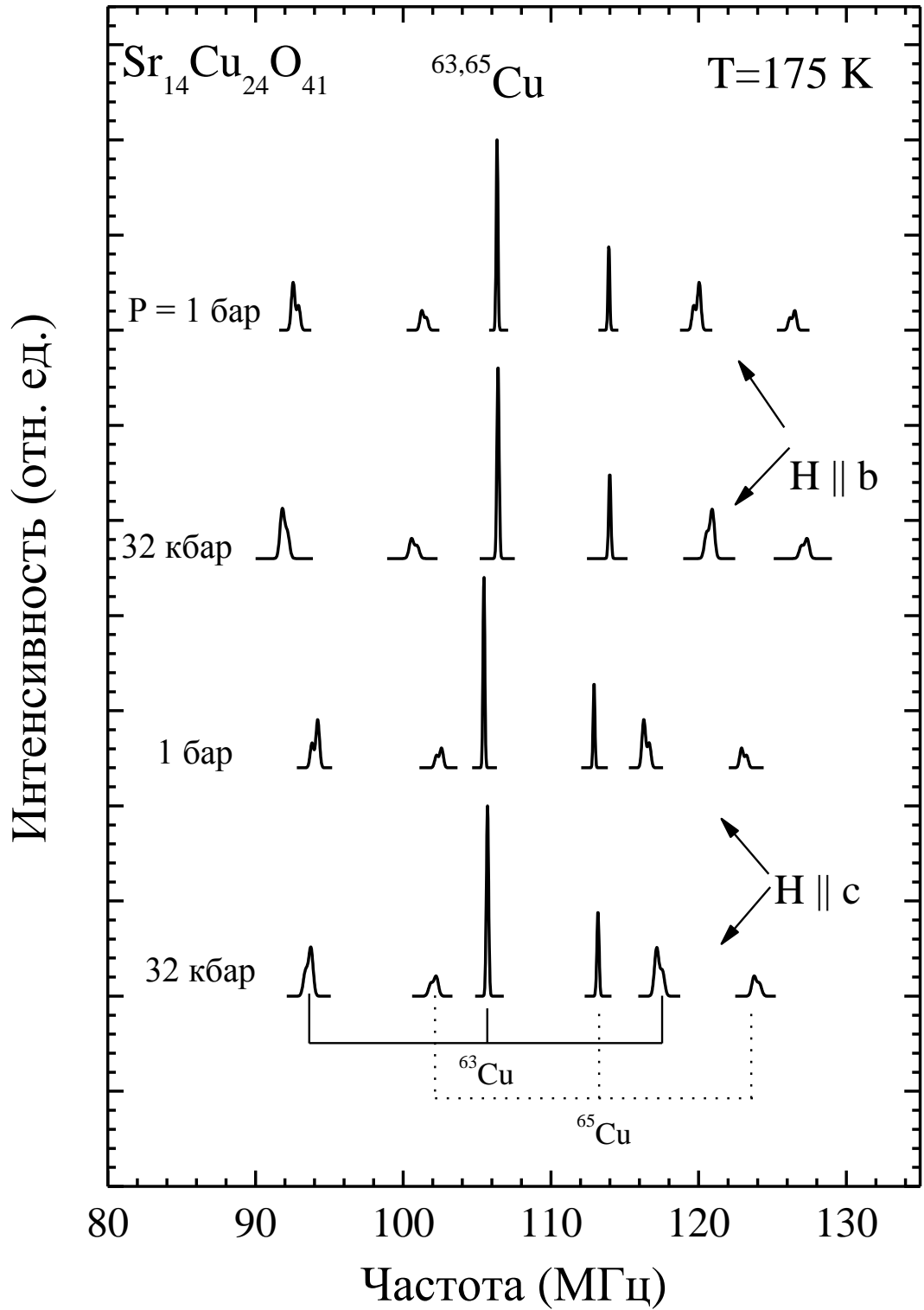


Рисунок 4.1 – Спектры ЯМР ядер $^{63,65}\text{Cu}$, расположенных в спин-лестничных слоях Cu_2O_3 , соединения CaO , записанные при $T = 175\text{ K}$ для двух направлений внешнего магнитного поля $H_0 = 93.0\text{ кЭ}$ ($\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$ и $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$) при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом $P = 32\text{ кбар}$ давлениях.

В данной работе для анализа спектров ЯМР использовалась специальная компьютерная программа моделирования спектров ЯМР Simul [165], позволяющая численно рассчитывать энергетические уровни, соответствующие им волновые функции и вероятности переходов между уровнями. С помощью этой программы определялись параметры ν_Q и η , а также магнитные сдвиги K_α . Последние были получены при анализе линий ЯМР центрального перехода с использованием определенных из полных спектров ЯМР-параметров ν_Q и η . На рисунке 4.2 показан вид этих линий на примере спектров ЯМР центрального перехода ^{63}Cu в образце Ca9 при давлении $P = 32$ кбар. Эти спектры являются типичными для соединений Ca_x , лишь слегка отличаясь сдвигом и уширением в зависимости от x , P и T .

Ниже представлены температурные зависимости магнитного сдвига $^{63}K_b$ в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x = 0, 2, 5, 8, 9$) и $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при давлениях $P = 1$ бар и $P = 32$ кбар (рисунок 4.3а, рисунок 4.4а), в $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ в диапазоне давлений $P = 1$ бар – 36 кбар. (рисунок 4.5а) и сдвигов $^{63}K_{a,c}$ в $\text{Sr}_2\text{Ca}_{x12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при давлениях $P = 1$ бар и $P = 28$ кбар (рисунок 4.6а). Как было отмечено выше, этот сдвиг представляет собой сумму орбитального $^{63}K_{orb,\alpha}$, независимого от температуры, и спинового $^{63}K_{s,\alpha}(T)$, обладающего такой зависимостью, вкладов. Оба сдвига в общем случае могут зависеть от внешнего гидростатического давления.

Наличие в системе $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$) димеризованного спин-синглетного основного состояния приводит к нулевому значению спинового сдвига при низких температурах: $^{63}K_{s,\alpha}(T = 0) = 0$ (более подробно это обсуждается ниже). Таким образом, можно разделить орбитальный и спиновый вклады и записать $^{63}K_{orb,\alpha} = ^{63}K_\alpha(T = 0)$.

Значения $^{63}K_{orb,b}$ в системе Ca_x варьируются в достаточно узком диапазоне значений от 1.32 % до 1.39 % в зависимости от содержания кальция в образце. Состав La5 имеет заметно большее значение $^{63}K_{orb,b}(\text{La5}) = 1.49$ %. $^{63}K_{orb,a}$ и $^{63}K_{orb,c}$ в составе Ca0 (Ca12) равны соответственно 0.20 (0.26) % и 0.24 (0.30) %. Как видно из рисунка 4.3а, приложение высокого гидростатического давления $P = 32$ кбар к слабо допированным кальцием соединениям Ca_x и к La5 в малой степени изменяет значения сдвига $^{63}K_b$ в области высоких и низких температур и значительно – в промежуточном диапазоне температур. Для составов с высоким содержанием Ca ($x = 8, 9, 12$) наблюдается совершенно другая картина. Если при высоких температурах значения $^{63}K_b$ по-прежнему почти не зависят от давления, то при низких температурах эта зависимость весьма существенна (см. рисунок 4.5а). Если предположить, что в этих составах при $T \approx 0$ спиновый вклад равен нулю и под высоким давлением, то уменьшение сдвига $^{63}K_b$ на 0.18 % в Ca12 в области низких температур можно объяснить уменьшением орбитального вклада $^{63}K_{orb,b}$.

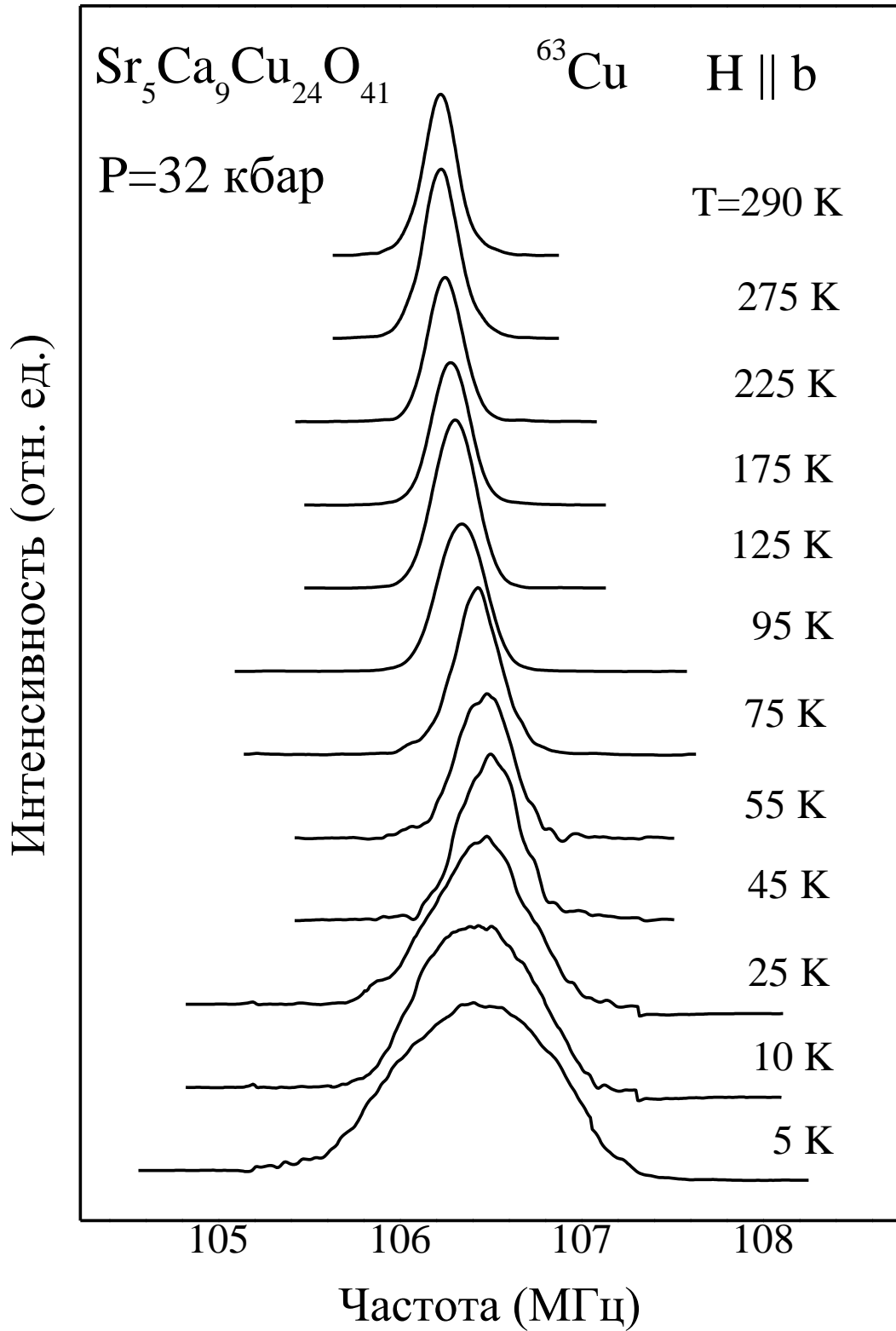


Рисунок 4.2 – Спектры ЯМР центрального перехода ^{63}Cu в образце Ca9 при различных температурах, записанные при давлении $P = 32$ кбар.

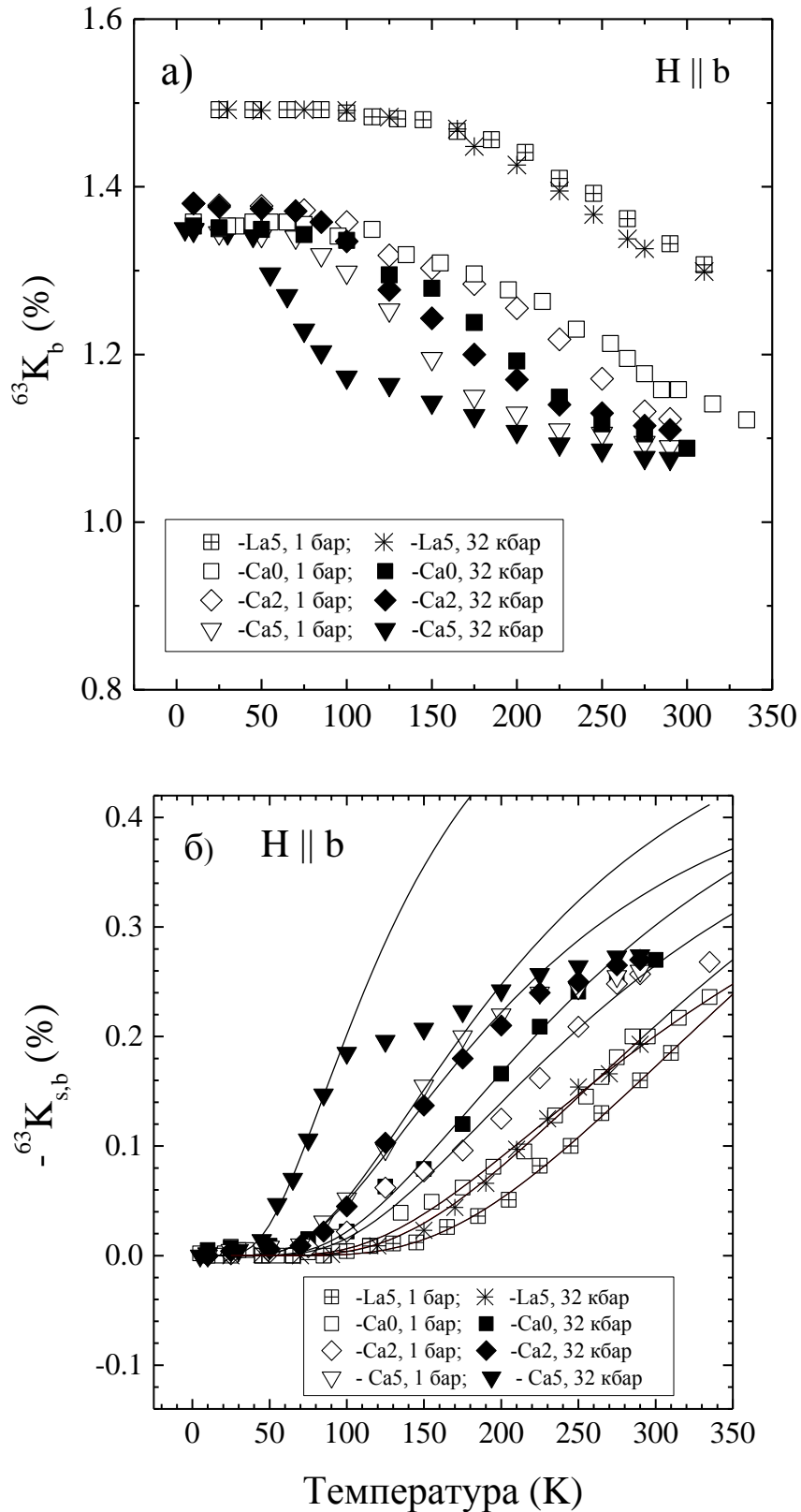


Рисунок 4.3 – (а) Температурные зависимости магнитного сдвига $^{63}\text{K}_b$ в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x = 0, 2, 5$) и $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при давлениях $P = 1$ бар и $P = 32$ кбар. (б) T -зависимости спинового вклада в сдвиг $^{63}\text{K}_{s,b}$ в тех же образцах и при тех же давлениях. Сплошные линии – результат аппроксимации данных выражением (4.11).

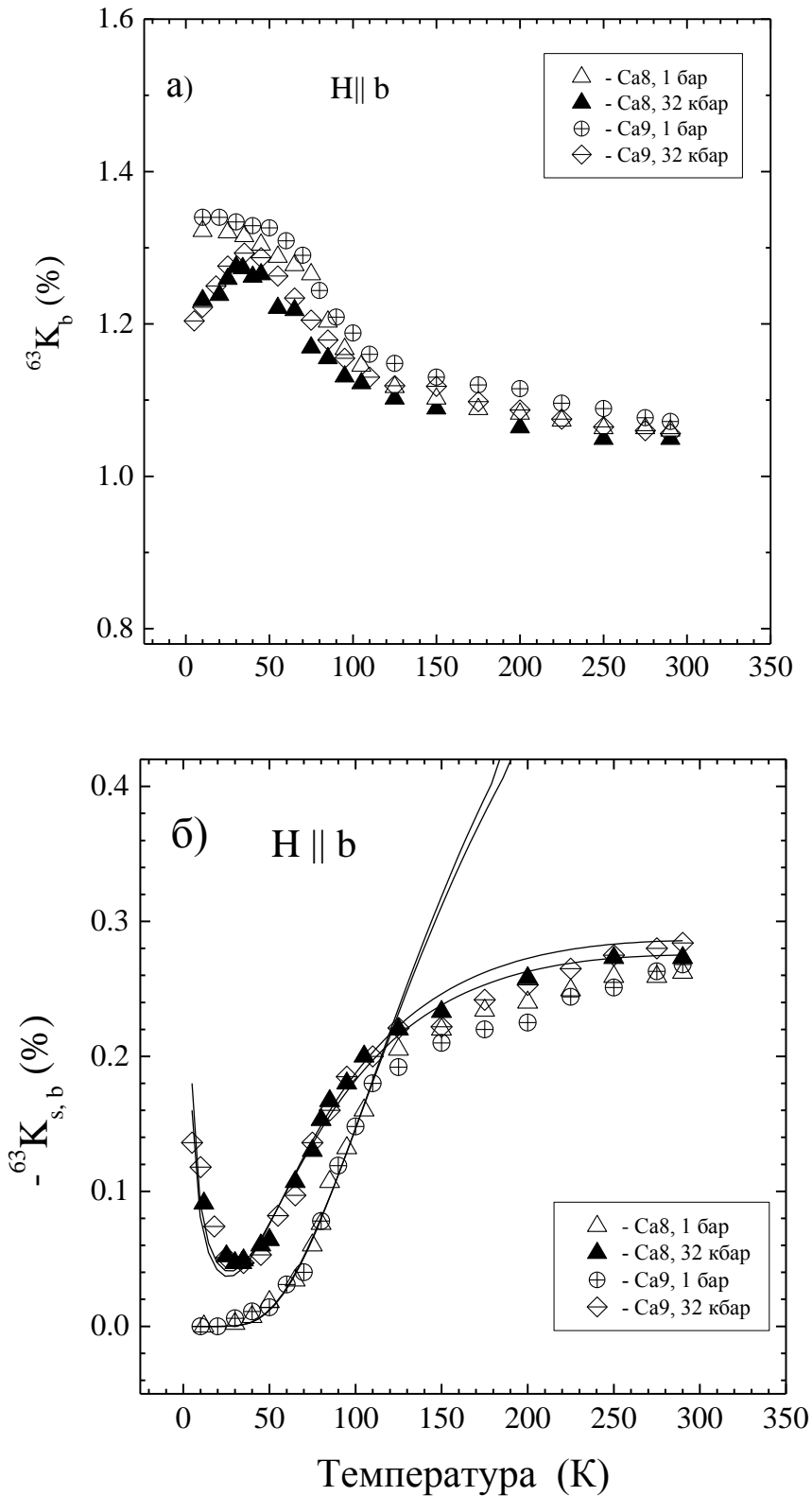


Рисунок 4.4 – (а) Температурные зависимости магнитного сдвига $^{63}\text{K}_b$ в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x = 8, 9$) при давлениях $P = 1$ бар и $P = 32$ кбар. (б) T -зависимости спинового вклада в сдвиг $^{63}\text{K}_{s,b}$ в тех же образцах и при тех же давлениях. Сплошные линии – результат аппроксимации данных выражением (4.11).

Поскольку последний не зависит от температуры, то для объяснения значений сдвига ${}^{63}K_b$ в области высоких температур, которые почти не зависят от давления, необходимо предположить почти двукратное уменьшение спинового сдвига ${}^{63}K_s$ в этой области температур. Мы считаем такое предположение совершенно невероятным и необъяснимым и связываем изменения сдвига ${}^{63}K_b$ под давлением при низких температурах исключительно со спиновым вкладом ${}^{63}K_s$. В этом случае можно записать:

$${}^{63}K_{\alpha,s}(P, T) = {}^{63}K_{\alpha}(P, T) - {}^{63}K_{orb,\alpha}(P = 1 \text{ бар}, \quad T \approx 0). \quad (4.10)$$

Полученные таким образом температурные зависимости спиновых сдвигов ${}^{63}K_{s,\alpha}(P, T)$ для составов $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ представлены на рисунках 4.3 – 4.6б. Сдвиги ${}^{63}K_{s,\alpha}$ на этих рисунках демонстрируют слабую T -зависимость в области высоких и низких температур и экспоненциальную, термически активированную в промежуточной области температур. Такое поведение сдвигов характерно для систем, имеющих щель в спектре спиновых возбуждений.

Как видно из рисунков, в составах с малым содержанием Ca ($x \leq 5$) значение сдвигов ${}^{63}K_s$ при низких температурах равно нулю, как при нормальном, так и при высоком давлении. Это говорит о том, что в этих составах спиновая щель сохраняется вплоть до давления $P = 32$ кбар. Совсем другая картина наблюдается в случае сильно допированных спиновых лестниц с $x = 8, 9, 12$. В них при $P \geq 20$ кбар возникает остаточный ненулевой вклад ${}^{63}K_s(T \rightarrow 0)$, который возрастает с повышением давления (рисунок 4.5б). Кроме того, в составах Ca_x ($x = 8, 9, 12$) под высоким давлением наблюдается заметное увеличение сдвига ${}^{63}K_s(T \rightarrow 0)$ при понижении температуры. Наличие остаточного вклада ${}^{63}K_s(T \rightarrow 0)$ в Ca_x ($x = 8, 9, 12$) однозначно указывает на то, что в них при $P \geq 20$ кбар (т. е. при возникновении сверхпроводимости в $\text{Ca}12$) появляются бесщелевые спиновые возбуждения. Хотя, судя по T -зависимости ${}^{63}K_s$, значительная часть возбуждений остается щелевой.

Температурные зависимости сдвигов ${}^{63}K_{s,\alpha}(P, T)$, представленные на рисунках 4.3 – 4.6б, были аппроксимированы следующим выражением:

$$K_{s,\alpha}(T) = \frac{C_1}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{\Delta_s}{T}\right) + \frac{C_2}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{\Delta_{qp}}{T}\right) + \frac{C_3}{T}. \quad (4.11)$$

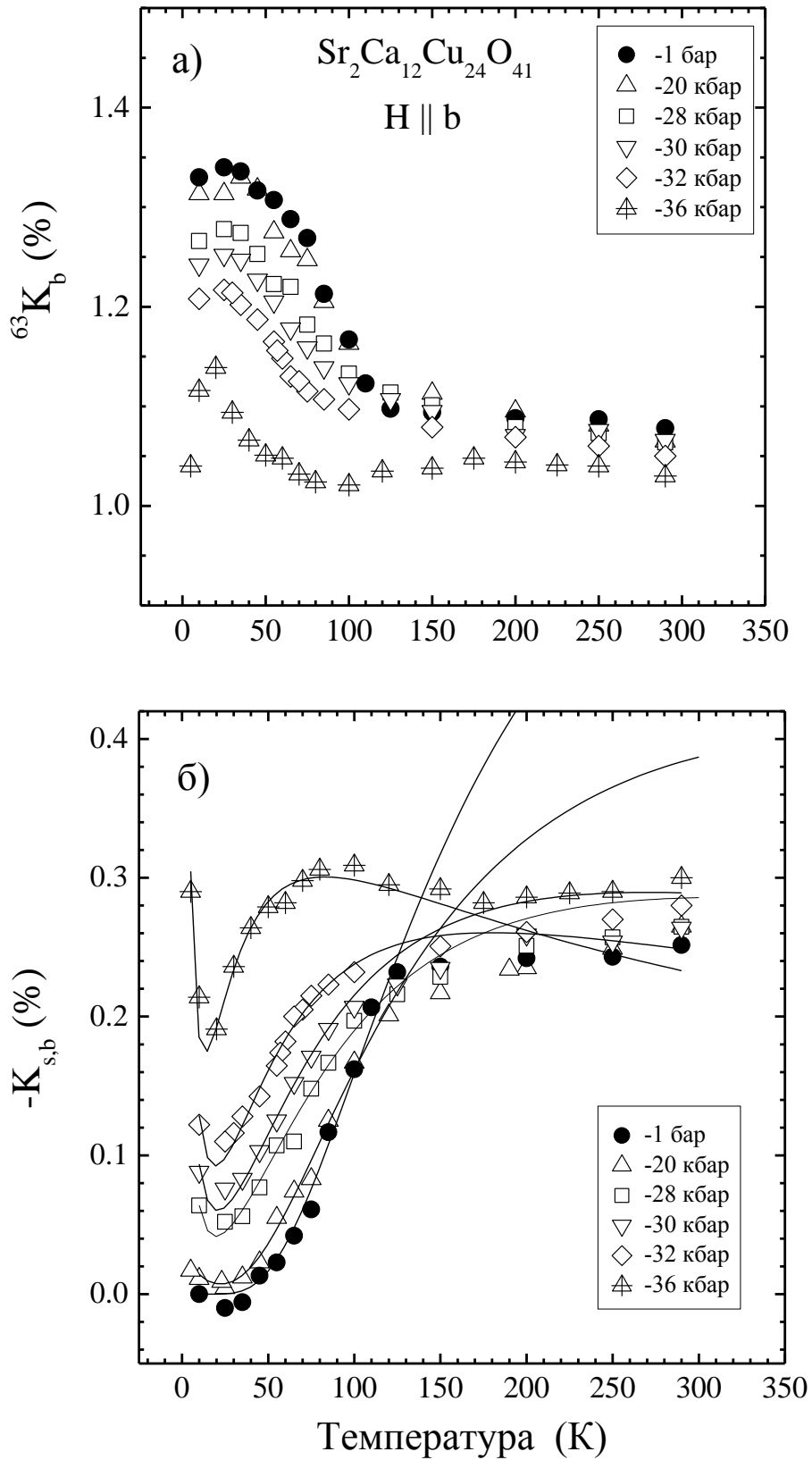


Рисунок 4.5 – (а) Температурные зависимости магнитного сдвига ${}^{63}\text{K}_b$ в $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при давлениях $P = 1$ бар – 36 кбар. (б) T -зависимости спинового вклада в сдвиг ${}^{63}\text{K}_{s,b}$ в $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при тех же давлениях. Сплошные линии – результат аппроксимации данных выражением (4.11).

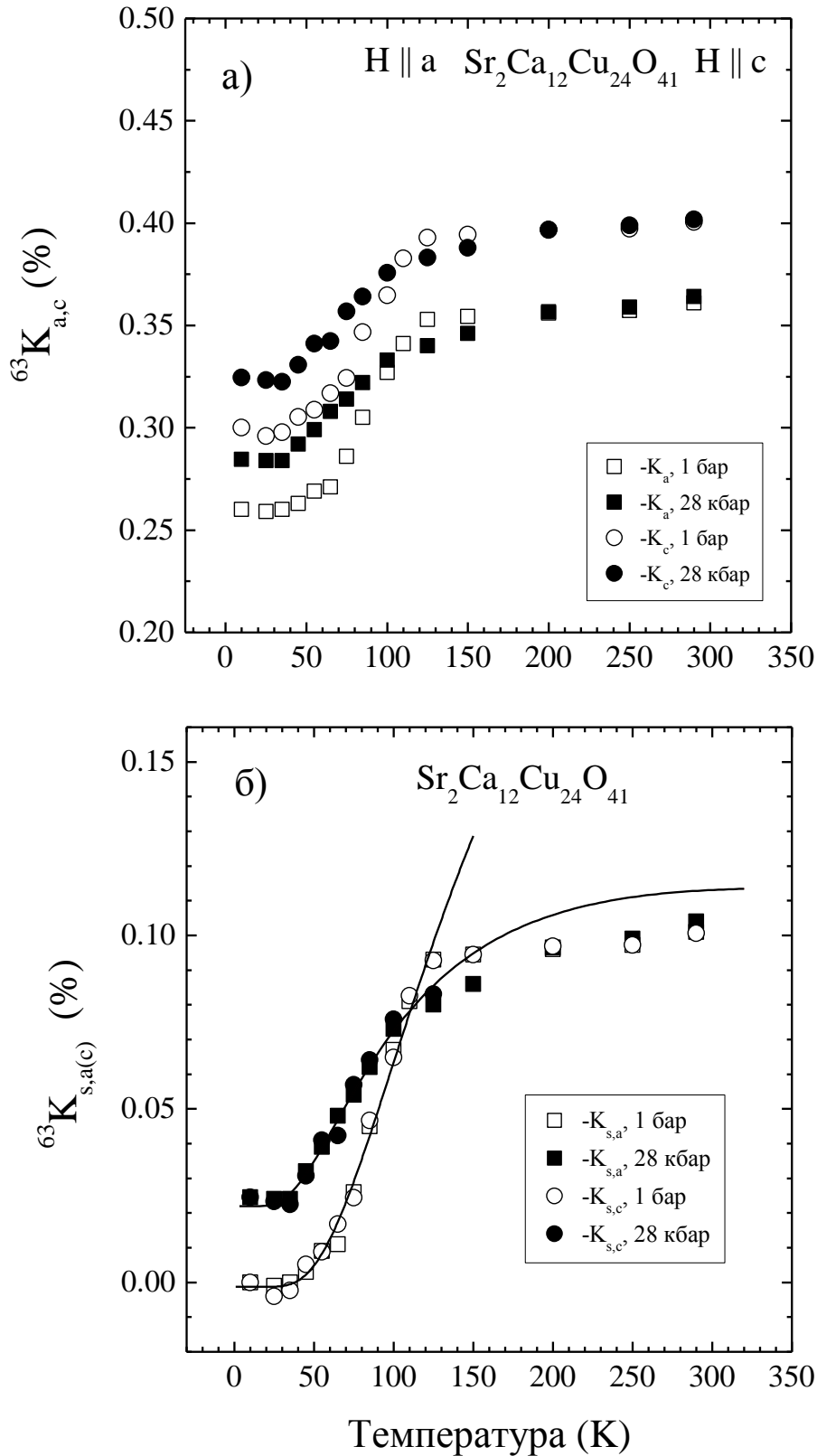


Рисунок 4.6 – (а) Температурные зависимости магнитного сдвига $^{63}\text{K}_{a,c}$ в $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при давлениях $P = 1 \text{ бар}$ и $P = 28 \text{ кбар}$. (б) T -зависимости спинового вклада в сдвиг $^{63}\text{K}_{s,a(c)}$ в $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при тех же давлениях. Сплошные линии – результат аппроксимации данных выражением (4.11).

Первое слагаемое представляет собой так называемое выражение Труайера [166], описывающее поведение однородной спиновой восприимчивости $\chi_s(T)$ в недопированных двухцепочечных спиновых лестницах в области температур ниже спиновой щели Δ_s . Это слагаемое определяет вклад триплонных возбуждений в однородную спиновую восприимчивость. Второе и третье слагаемые в выражении (4.11) связаны с так называемыми квазичастичными возбуждениями. Более подробно данный вклад обсуждается в разделе 4.5 данной главы. В результате аппроксимации были получены значения $\Delta_s(P, x)$ в широком диапазоне значений x и P . На рисунке 4.7 представлены зависимости $\Delta_s(x)$ в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, полученные при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом $P = 32$ кбар давлениях. Данные демонстрируют рост относительного уменьшения величины $\Delta_s(x)$ под давлением при увеличении концентрации кальция в соединении. Кроме того, значения $\Delta_s(x)$ при нормальном давлении хорошо согласуются с данными, полученными в работе [167]. С другой стороны, полученная в данной работе величина щели в недопированной спиновой лестнице $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ $\Delta_s(\text{La5}) = 850$ К заметно превышает значения $\Delta_s = 510$ К и $\Delta_s = 420$ К, определенные в недопированных спин-лестничных соединениях $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ [53] и SrCu_2O_3 [168].

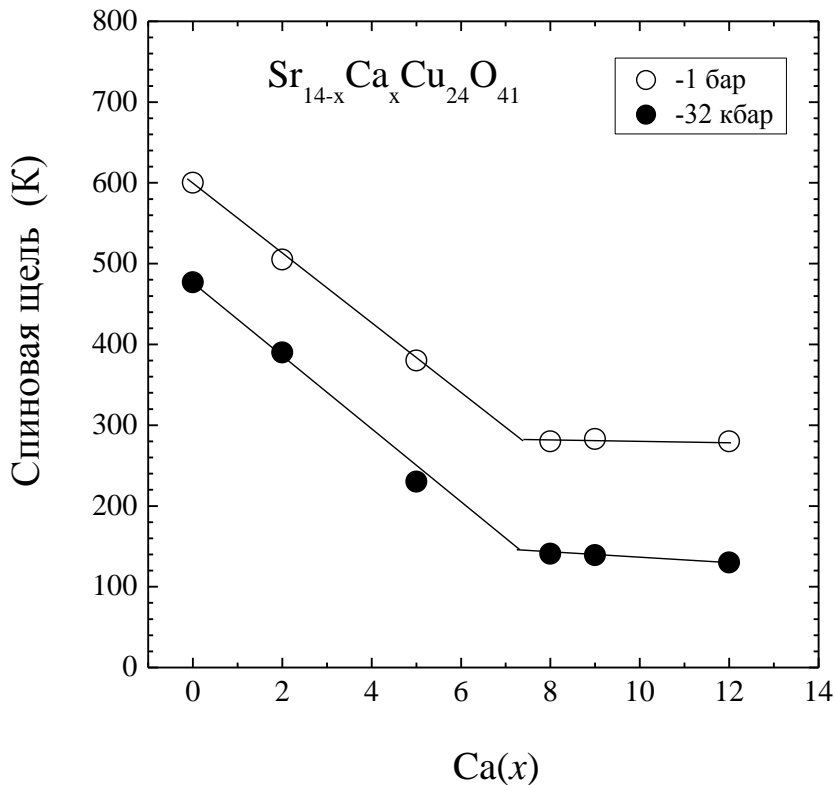


Рисунок 4.7 – Зависимости спиновой щели $\Delta_s(x)$ в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, полученные при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом $P = 32$ кбар давлениях. Сплошные линии были проведены «на глаз».

4.2 Спектры и сдвиги ЯМР ^{17}O в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом давлениях

Для получения дополнительной информации об основном состоянии спин-лестничных систем и эволюции электронной структуры в этом классе соединений под воздействием высокого гидростатического давления нами были выполнены ЯМР-исследования «крайних» составов $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ с $x = 0$ и $x = 12$, с использованием в качестве ЯМР-зонда ядер ^{17}O , расположенных в слоях Cu_2O_3 . Электрический квадрупольный момент кислорода $e^{17}Q = 0.026 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ почти на порядок меньше квадрупольного момента ^{63}Cu $e^{63}Q = 0.220 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, благодаря чему квадрупольное уширение линии ЯМР ^{17}O незначительно и магнитные сдвиги $^{17}K_\alpha(P, T)$ (а значит и единая для ионов кислорода и меди спиновая восприимчивость $\chi_s(T)$) могут быть измерены с гораздо более высокой точностью, чем $^{63}K_\alpha(P, T)$. Кроме того, из-за отсутствия у ионов кислорода d -электронов можно ожидать, что $^{17}K_{orb, \alpha} \sim 0 \ll ^{63}K_{orb, \alpha}$. Следовательно, в отличие от ^{63}Cu основной вклад в магнитный сдвиг линии ЯМР ^{17}O будет вносить спиновый сдвиг $^{17}K_{s, \alpha}(P, T)$, пропорциональный спиновой восприимчивости. Другое важное значение ЯМР-исследования на ядрах ^{17}O состоит в возможности получения дополнительной информации о низкочастотных спиновых и зарядовых флуктуациях в исследуемых системах в экспериментах по ядерной спин-решеточной и спин-спиновой релаксации. Структурные форм-факторы кислорода и меди в спин-лестничных слоях Cu_2O_3 имеют различную зависимость от волнового вектора \mathbf{q} . Поэтому сравнение результатов ЯМР-исследований сдвигов и релаксации, полученных для ^{63}Cu и ^{17}O , может дать информацию об эволюции спектра низкочастотных флуктуаций в центре и на границе зоны Бриллюэна в зависимости от температуры, концентрации Са и давления.

На рисунке 4.8 схематически представлена структура спин-лестничного слоя Cu_2O_3 в исследуемых соединениях. В данном слое имеются две структурно неэквивалентные позиции кислорода O1 и O2, расположенные соответственно в цепочках (направляющих) и рангах спиновой лестницы. Имеется еще и третья позиция O3 в цепочечных слоях CuO_2 , но в данной работе она не исследовалась. Заглавными буквами от A до E на рисунке обозначены константы соответствующих сверхтонких взаимодействий. Константа A определяет СТВ ядер меди с собственными электронами иона Cu^{2+} (on-site взаимодействие), B – СТВ, наведенное на ядра меди от трех ближайших ионов Cu^{2+} . C, D, E – это константы СТВ, наведенных на позиции O1 и O2 от ближайших соседних ионов меди.

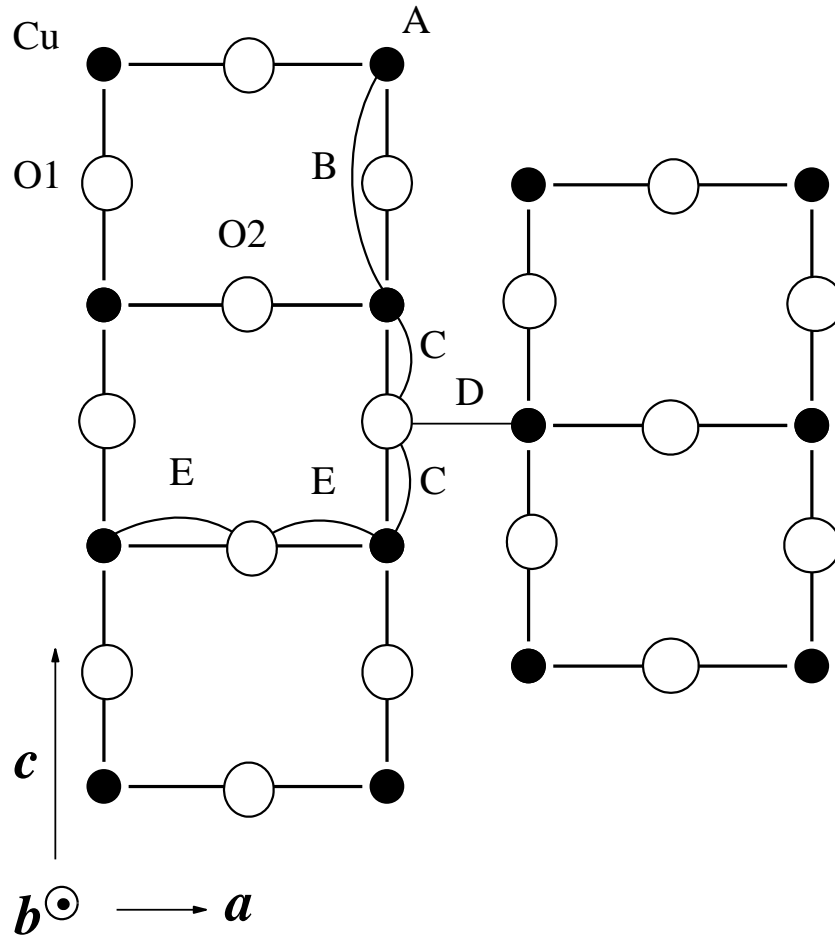


Рисунок 4.8 – Схематическое представление структуры спин-лестничного слоя Cu_2O_3 . Показаны позиции меди и двух ионов кислорода, а также различные константы сверхтонких взаимодействий.

Для разделения магнитного и квадрупольного вкладов в сдвиг линии ЯМР ^{17}O в образцах Ca0 и Ca12 (для чего необходимо знание параметров ν_Q и η), так же как и в случае меди, были записаны полные спектры ЯМР ^{17}O при нормальном и высоком гидростатическом $P = 32$ кбар давлениях для двух направлений поля $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$ и $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$.

На рисунке 4.9 представлен типичный полный ЯМР-спектр ядер ^{17}O , расположенных в спин-лестничных Cu_2O_3 (O1, O2) и цепочечных CuO_2 слоях соединения Ca0. Спектр записан при $T = 45$ К, направлении внешнего магнитного поля $H_0 = 93.0$ кЭ $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$ и нормальном атмосферном давлении. Штриховой линией показан результат компьютерного моделирования спектра с помощью программы Simul. Спектр каждой из позиций кислорода представляет собой набор из пяти линий (как показано на рисунке 4.9), одна из которых соответствует центральному переходу ($m = -1/2 \leftrightarrow +1/2$), а четыре других – сателлитным переходам ($m = -3/2 \leftrightarrow -1/2$), ($m = +1/2 \leftrightarrow +3/2$), ($m = -5/2 \leftrightarrow -3/2$), ($m = +3/2 \leftrightarrow +5/2$). Соотношение

интенсивностей линий, соответствующих позициям O1 и O2, составляет 2:1, в соответствие с числом атомов кислорода в этих позициях.

Магнитные сдвиги $^{17}K_\alpha$ были получены при анализе ЯМР-линий центрального перехода с использованием определенных из полных спектров ЯМР-параметров ν_Q и η . На рисунках 4.10 и 4.11 показан вид этих линий на примере спектров ЯМР центрального перехода ^{17}O в образце CaO при нормальном давлении и ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$ и $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$.

Как видно из рисунков 4.10, 4.11, спектры ^{17}O от позиций O1 и O2 разрешены только при низких температурах в ориентации $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$ и, наоборот, при высоких температурах в случае $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$. Это затрудняет точное определение температурных зависимостей магнитных сдвигов $^{17}K_\alpha(O1, O2)$. Для того, чтобы разрешить проблему неразрешенности линий ЯМР и определить соответствие между отдельными сателлитами и линиями центрального перехода был применен так называемый метод двойного насыщения, предложенный группой Ч. Сликтера в работе [169].

Не вдаваясь в точные расчеты, поясним качественно идею, использованную в данном методе. Как известно, во внешнем магнитном поле H_0 энергетический уровень ядра со спином I расщепляется на $2I+1$ уровень. Для ядер кислорода со спином $I = 5/2$ это будет 6 различных уровней, соответствующих шести различным значениям спинов $m = 5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2, -5/2$. В отсутствие других взаимодействий, кроме зеемановского, это расщепление будет эквидистантным, то есть имеет одну и ту же разность энергий между любыми двумя соседними уровнями. Эти уровни будут заселяться в соответствии с распределением Больцмана. То есть при полном количестве спинов N число спинов на уровне N_m будет определяться следующим выражением [130]:

$$N_m = N \frac{\exp\left(-E_m/k_B T\right)}{\sum_{m=-I}^{+I} \exp\left(-E_m/k_B T\right)} = N \frac{1 + \frac{\gamma \hbar H_0 m}{k_B T}}{\sum_{m=-I}^{+I} 1 + \frac{\gamma \hbar H_0 m}{k_B T}} = \frac{N}{2I + 1} \left(1 + \frac{\gamma \hbar H_0 m}{k_B T}\right). \quad (4.12)$$

Ядра ^{17}O имеют квадрупольный момент, и в магнитном поле энергетические уровни ядер кислорода будут неэквидистантными. Однако, поскольку квадрупольное взаимодействие более чем на три порядка величины меньше зеемановского, можно с очень хорошей степенью точности использовать выражение (4.12) для заселенностей N_m и в случае неэквидистантности энергетических уровней, обусловленных слабым квадрупольным взаимодействием. Из выражения (4.12) следует, что разность заселенностей соседних уровней $n_0 = \frac{N \gamma \hbar H_0}{6 k_B T}$.

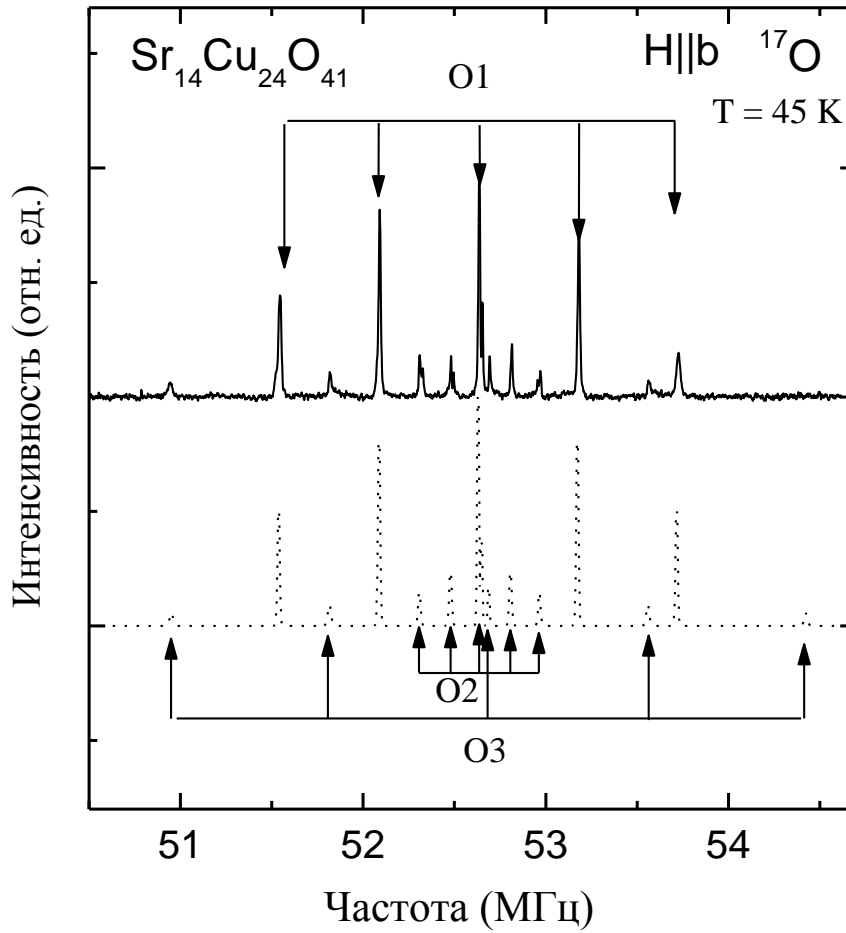


Рисунок 4.9 – Типичный полный ЯМР-спектр ядер ^{17}O , расположенных в спинлестничных Cu_2O_3 (O1, O2) и цепочечных CuO_2 слоях соединения CaO , записанный при $T = 45 \text{ K}$, направлении внешнего магнитного поля $H_0 = 93.0 \text{ кЭ}$ $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$ и нормальном атмосферном давлении. Штриховой линией показан результат компьютерного моделирования спектра с помощью программы Simul.

Приняв для простоты населенность самого верхнего уровня за 0, мы получим такое распределение заселенностей по энергетическим уровням, которое показано на рисунке 4.12. Здесь ν_c и ν_s - частоты центрального перехода $m = 1/2 \leftrightarrow -1/2$ и сателлитного $m = -1/2 \leftrightarrow -3/2$ соответственно. Поскольку уровни неэквидистантны, $\nu_c \neq \nu_s$, мы можем селективно возбуждать переходы между двумя различными уровнями. Воздействуем на ядерную спин-систему импульсной последовательностью (1) на рисунке 4.13 на частоте центрального перехода. В результате мы получим обычный сигнал спинового эха, интенсивность которого A пропорциональна начальной разности населенностей n_0 . Далее приложим к системе импульсную последовательность (2). Первый 180° импульс на частоте сателлитного перехода $m = -1/2 \leftrightarrow -3/2$ инвертирует населенности уровней $m_{-1/2}$ и $m_{-3/2}$, удваивая при этом разность населенностей между уровнями $m_{1/2}$ и $m_{-1/2}$, соответствующими центральному переходу.

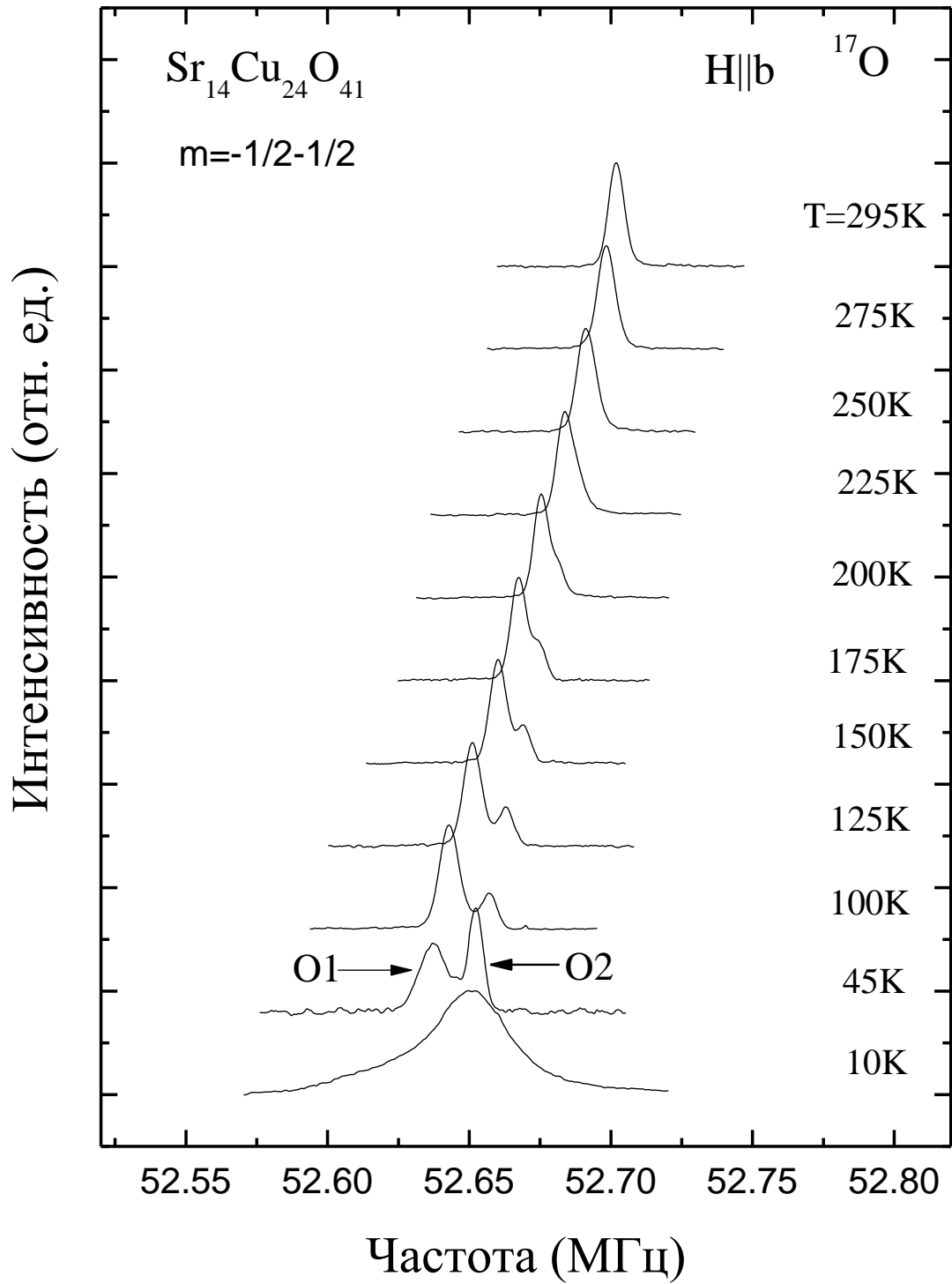


Рисунок 4.10 – Спектры ЯМР центрального перехода ^{17}O в образце CaO при различных температурах, записанные при нормальном давлении и $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$. Показаны спектральные пики, соответствующие позициям кислорода O1 и O2.

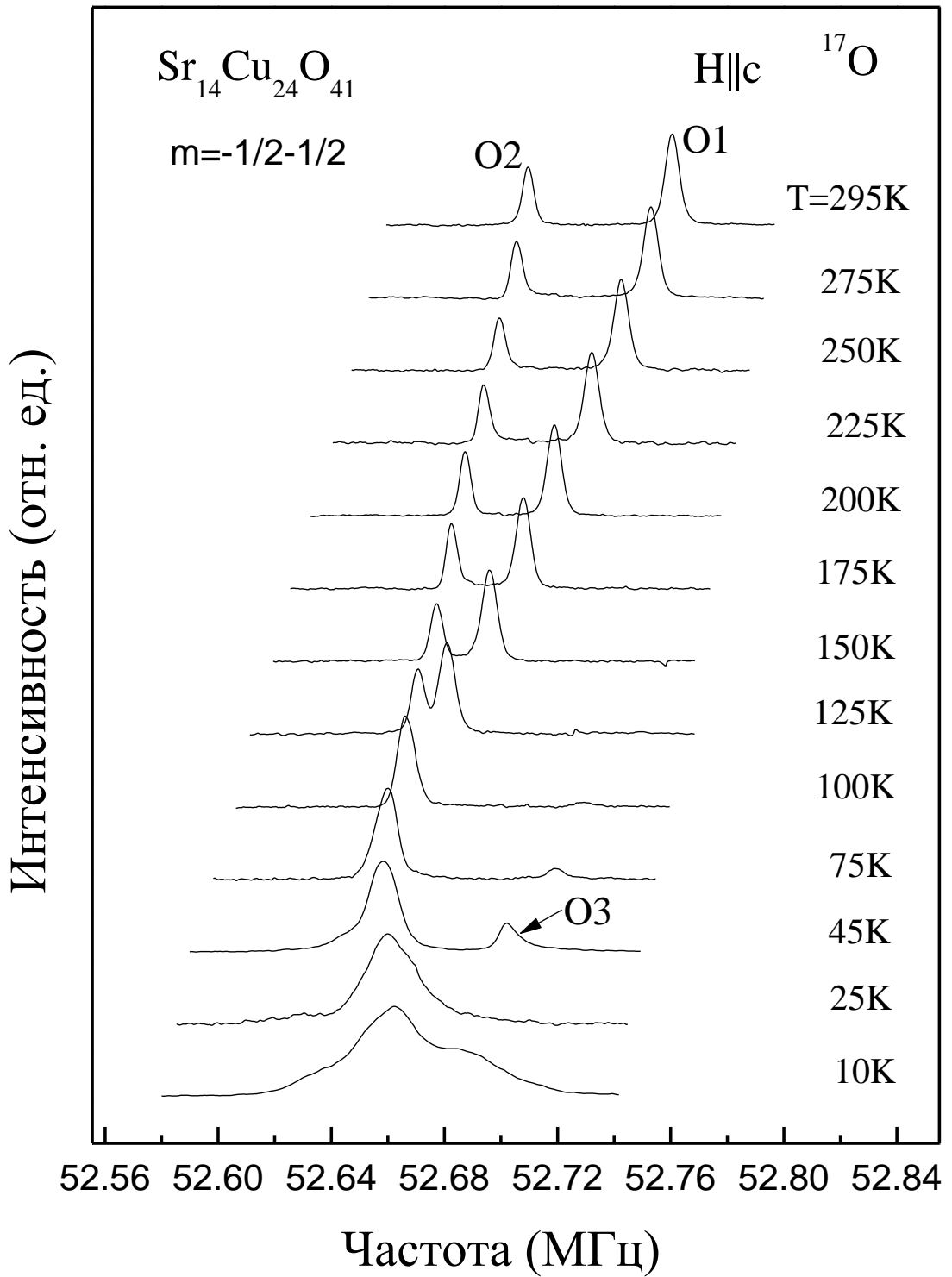


Рисунок 4.11 – Спектры ЯМР центрального перехода ^{17}O в образце CaO при различных температурах, записанные при нормальном давлении и $\mathbf{H}_0 \parallel c$. Показаны спектральные пики, соответствующие позициям кислорода O1, O2 и O3.

Таким образом, после воздействия на систему последовательностью (2) интенсивность эха будет в 2 раза больше, чем при воздействии импульсной последовательности (1) (см. рисунок 4.13)⁴. Пусть теперь спутниковые линии позиций O1 и O2 хорошо разрешены, а линии центрального перехода этих позиций перекрываются. Тогда приложение к спин-системе последовательности (2), где ν_s - частота спутникового перехода $m = -1/2 \leftrightarrow -3/2$ позиции O1, увеличит в два раза только интенсивность сигнала от O1, но не от O2. Воздействуя далее на систему последовательностью (1) и вычитая полученный сигнал из сигнала, регистрируемого после последовательности (2), получим спектр центрального перехода только от позиций O1. Подобным образом можно выделить сигнал от позиций O2. В случае ЯМР ^{17}O в Ca0 и Ca12 частотный диапазон между центральным переходом и ближайшим спутником не превышал 600 кГц.

Это позволило использовать одну и ту же катушку для насыщения как спутников, так и центрального перехода. Данным методом можно также измерять времена релаксации T_1 и T_2 . При измерении T_1 в последовательности (2) изменяется расстояние t между первым и вторым импульсом. В этом случае интенсивность сигнала $A(t)$ будет спадать по закону:

$$A(t) = 2A_0 \left(1.19e^{-\frac{15t}{T_1}} - 0.13e^{-\frac{6t}{T_1}} - 0.06e^{-\frac{t}{T_1}} \right). \quad (4.13)$$

T_2 измеряется при варьировании задержки τ .

В наших экспериментах мы немного усовершенствовали вышеописанный метод двойного насыщения [169], получив при этом двукратный выигрыш в интенсивности регистрируемого сигнала. Схема этого эксперимента представлена на рисунке 4.14. Вычитая из сигнала после 2-й последовательности сигнал от первой, эхо от позиции, у которой насыщали спутниковую линию, будет складываться, а от остальных позиций вычитаться. На следующем рисунке (рисунок 4.15) показан пример использования вышеописанного метода на практике. Вверху показан общий спектр центрального перехода ^{17}O , полученный без использования метода двойного насыщения. Два других спектра получены при использовании метода двойного насыщения при возбуждении соответственно спутников позиций O1 и O2. Орбитальные вклады в сдвиги $^{17}K_{orb,\alpha}(O1,O2)$ при нормальном давлении определялись из условия $^{17}K_{orb,\alpha} = ^{17}K_{\alpha}(T = 0)$ и считались неизменными при гидростатическом сжатии монокристалла. Значения этих сдвигов для позиций кислорода O1 и O2 в образцах Ca0 и Ca12 приведены в таблице 4.1. Вследствие малости этих величин они даны в ppm.

⁴ В реальном эксперименте этот сигнал усиливается в 1.5 раза.

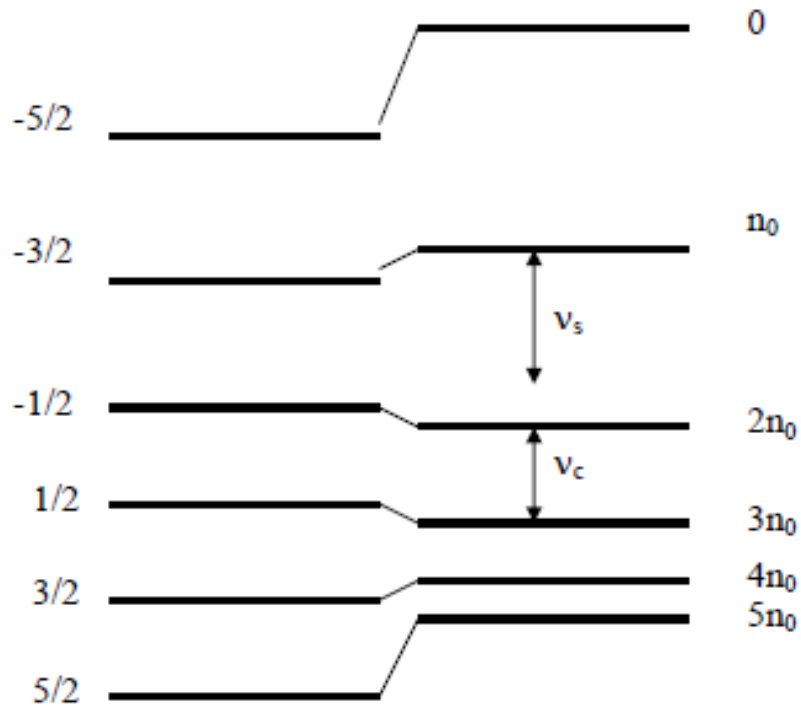


Рисунок 4.12 – Система энергетических уровней ядер кислорода ^{17}O ($I = 5/2$) при наличии квадрупольного взаимодействия.

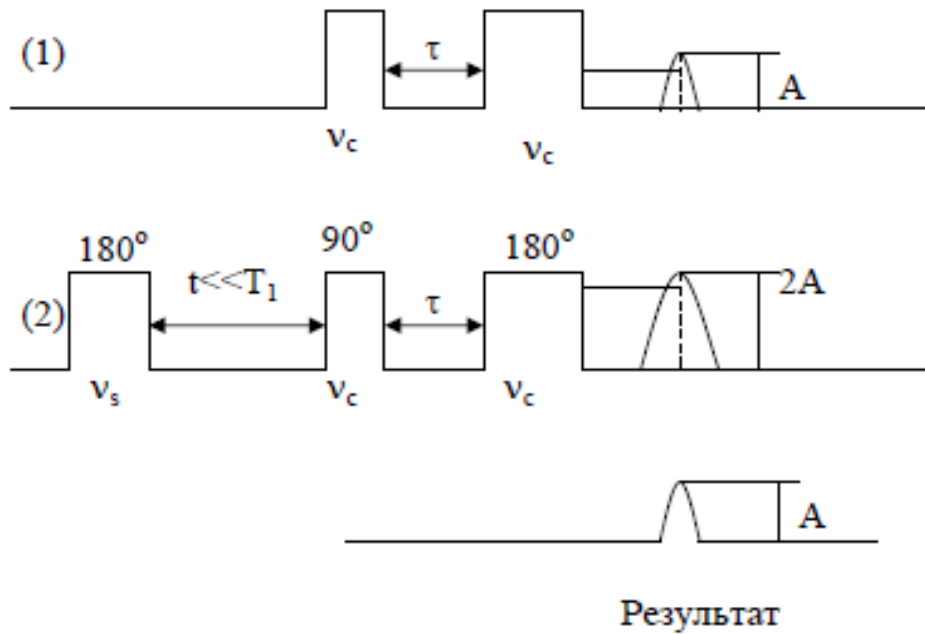


Рисунок 4.13 – Импульсные последовательности, демонстрирующие метод двойного насыщения.

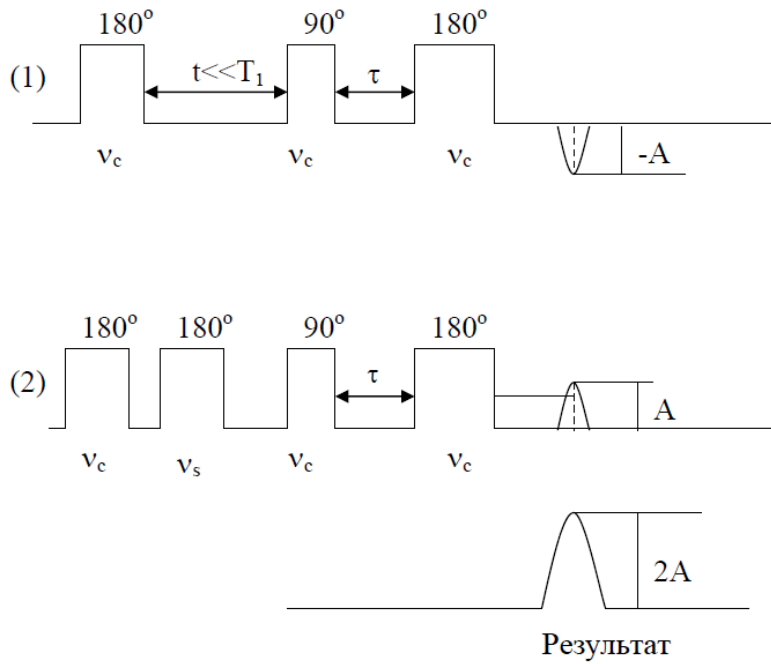


Рисунок 4.14 – Усовершенствованные импульсные последовательности, демонстрирующие метод двойного насыщения.

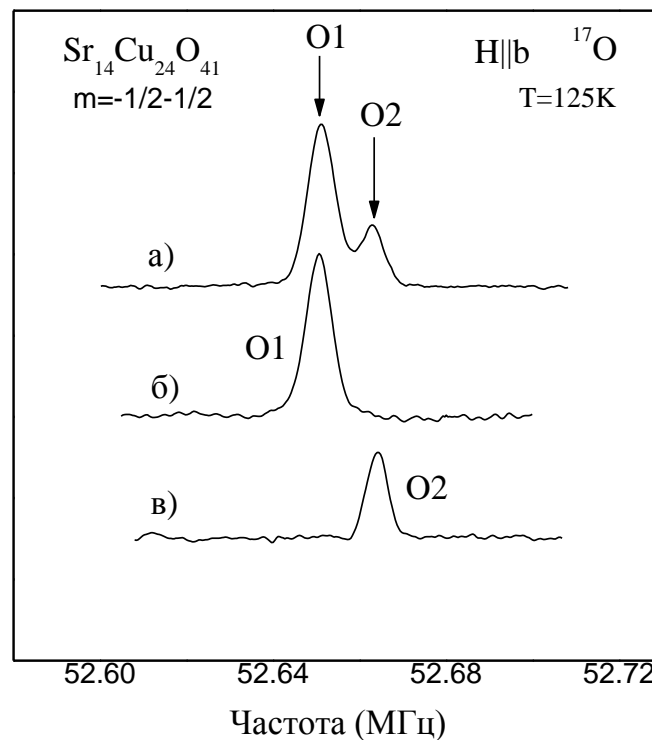


Рисунок 4.15 – Пример использования метода двойного насыщения на практике. (а) – Общий спектр центрального перехода ^{17}O , полученный без использования метода двойного насыщения. (б) и (с) – Спектры полученные при использовании метода двойного насыщения при возбуждении соответственно спутников позиций O1 и O2.

Таблица 4.1. Орбитальные сдвиги $^{17}K_{\text{orb},\alpha}$ ($\alpha = a, b, c$) для позиций кислорода O1 и O2 в составах Ca0 и Ca12.

	Ca0		Ca12	
	O1	O2	O1	O2
$^{17}K_{\text{orb},a}$, ppm	350	50	600	260
$^{17}K_{\text{orb},b}$, ppm	-400	-250	-100	-140
$^{17}K_{\text{orb},c}$, ppm	0	-50	230	200

Зная квадрупольный и орбитальный вклады в полный сдвиг линии ЯМР, мы определили спиновые сдвиги $^{17}K_{s,\alpha}$. Их температурные зависимости представлены на рисунках 4.16 и 4.17.

В образце Ca0 сдвиги $^{17}K_{s,\alpha}(O1,O2)$ при любых условиях обращаются в ноль в области низких температур, что является следствием наличия спиновой щели в спектре спиновых возбуждений и ее сохранения вплоть до давления $P = 32$ кбар. Ситуация кардинальным образом изменяется при переходе к составу с высокой концентрацией кальция. В нем под давлением $P = 32$ кбар также, как и в случае $^{63}K_s(T \rightarrow 0)$, возникают остаточные ненулевые вклады $^{17}K_{s,\alpha}(O1,O2,T \rightarrow 0)$, свидетельствующие о появлении в Ca12 бесщелевых спиновых возбуждений. Отметим, что данные, полученные на ^{17}O в Ca12, с особой убедительностью показывают, что изменение магнитных сдвигов $^{17,63}K_\alpha$ под давлением при низких температурах связано, главным образом, со спиновым, а не орбитальным вкладом. В противном случае для объяснения, например, эволюции магнитного сдвига $^{17}K_b(O1, T \rightarrow 0)$ в Ca12 при его сжатии под давлением $P = 32$ кбар, мы должны были бы предположить, что $^{17}K_{\text{orb},b}(O1)$ не только меняет знак, но и возрастает по модулю в 4 раза, что совершенно невероятно.

Температурные зависимости сдвигов $^{17}K_{s,\alpha}(P, T)$, представленные на рисунках 4.16 и 4.17, были аппроксимированы выражением (4.11). В результате аппроксимации были получены значения $\Delta_s(P, x)$ для $x = 0$ и 12, $P = 1$ бар и 32 кбар: $\Delta_s(P = 1 \text{ бар}, x = 0) = 600 \text{ К}$, $\Delta_s(P = 32 \text{ кбар}, x = 0) = 500 \text{ К}$, $\Delta_s(P = 1 \text{ бар}, x = 12) = 270 \text{ К}$, $\Delta_s(P = 32 \text{ кбар}, x = 12) = 150 \text{ К}$, что очень хорошо согласуется с данными, полученными на ^{63}Cu .

Как отмечалось выше, сверхтонкие взаимодействия могут быть как собственными (от собственных электронов иона), так и наведенными (от электронов соседних ионов). Поэтому при наличии корреляции между соседними магнитными моментами константа СТВ $H_{s,\alpha}$, введенная в выражении (4.8), зависит от волнового вектора \mathbf{q} , поскольку определенной взаимной ориентации соседних магнитных спиновых моментов соответствует определенное значение \mathbf{q} .

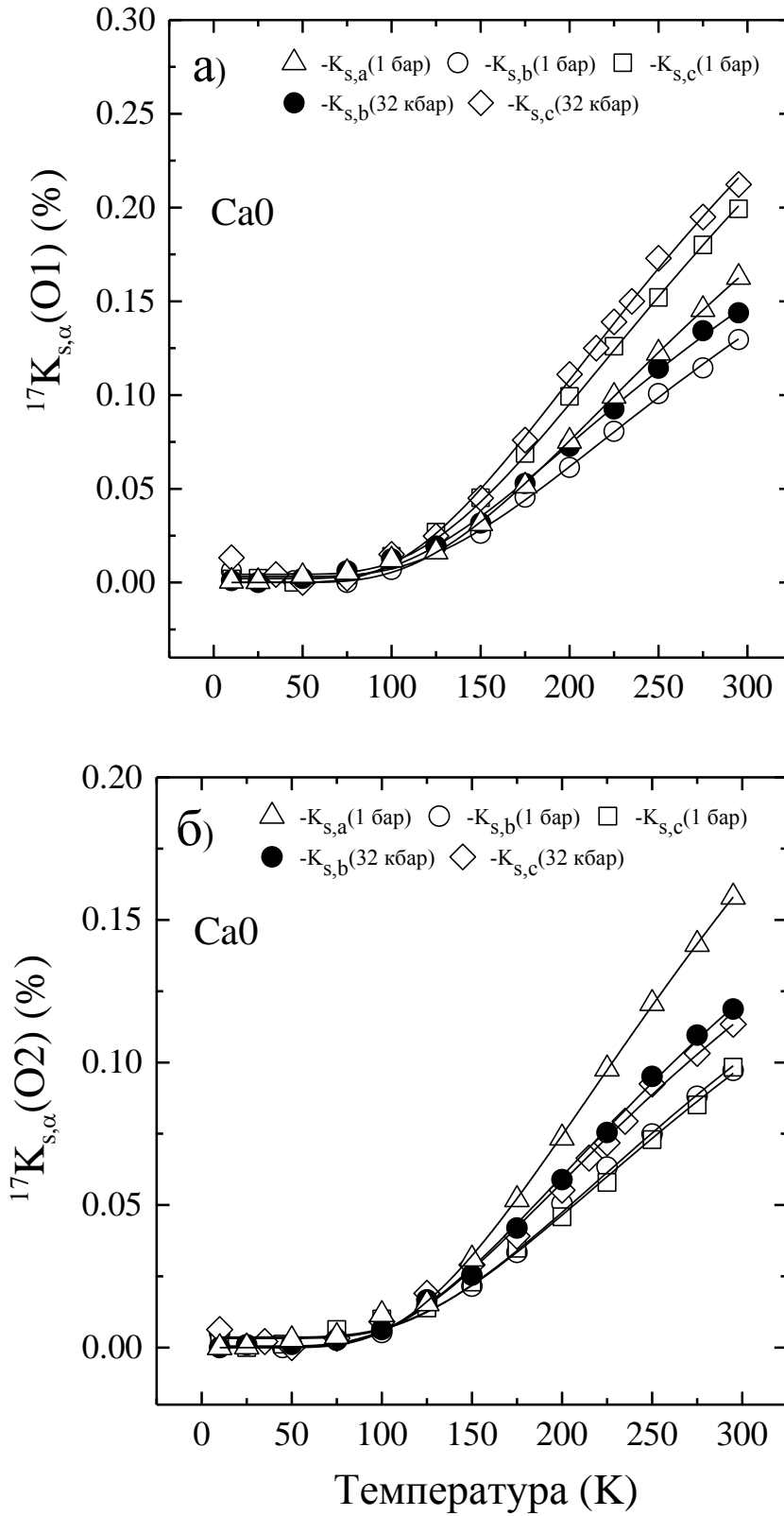


Рисунок 4.16 – Температурные зависимости спинового сдвига $^{17}K_{s,\alpha}$ ($\alpha = a, b, c$) в CaO для кислородных позиций O1 (а) и O2 (б) при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом давлениях. Сплошные линии – результат аппроксимации данных выражением (4.11).

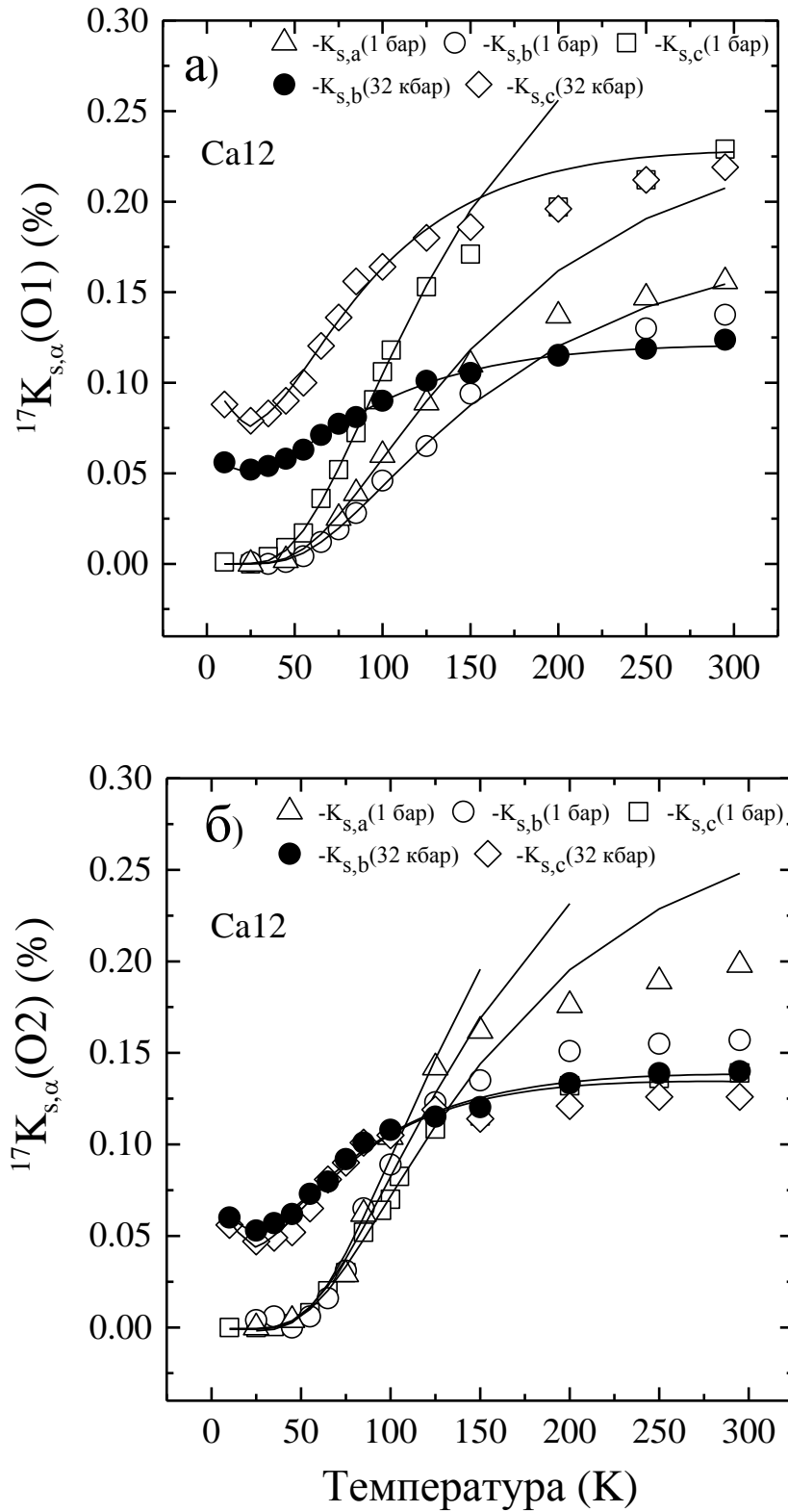


Рисунок 4.17 – Температурные зависимости спинового сдвига $^{17}K_{s,\alpha}$ ($\alpha = a, b, c$) в Ca12 для кислородных позиций O1 (а) и O2 (б) при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом давлениях. Сплошные линии – результат аппроксимации данных выражением (4.11).

Эта зависимость определяется следующим выражением:

$$H_{s,\alpha}(\mathbf{q}) = A_\alpha + \sum_i H_\alpha^i e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_i}. \quad (4.14)$$

Здесь A_α – α -компонента константы собственного (on-site) СТВ, H_α^i – α -компонента константы СТВ, наводимого от i -го соседнего магнитного момента, \mathbf{r}_i – радиус-вектор i -го соседа относительно исследуемого ядра. Суммирование ведется по ближайшим соседним моментам. Используя выражение (4.13) и обозначения для α -компонент различных констант СТВ в слое Cu_2O_3 , представленные на рисунке 4.8, получим следующие выражения для $H_{s,\alpha}(\mathbf{q})$ ядер меди и кислорода, входящих в этот слой:

$${}^{Cu}H_{s,\alpha}(\mathbf{q}) = A_\alpha + 2B_\alpha \cos q_x a + B_\alpha \cos q_y a, \quad (4.15)$$

$${}^{Cu}H_{s,\alpha}(\mathbf{q} = 0) = A_\alpha + 3B_\alpha, \quad (4.16)$$

$${}^{Cu}H_{s,\alpha}(\mathbf{q} = \pi) = A_\alpha - 3B_\alpha, \quad (4.17)$$

$${}^{O1}H_{s,\alpha}(\mathbf{q}) = 2C_\alpha \cos \frac{q_x}{2} a + D_\alpha, \quad (4.18)$$

$${}^{O1}H_{s,\alpha}(\mathbf{q} = 0) = 2C_\alpha + D_\alpha, \quad (4.19)$$

$${}^{O1}H_{s,\alpha}(\mathbf{q} = \pi) = D_\alpha, \quad (4.20)$$

$${}^{O2}H_{s,\alpha}(\mathbf{q}) = 2E_\alpha \cos \frac{q_y}{2} a, \quad (4.21)$$

$${}^{O2}H_{s,\alpha}(\mathbf{q} = 0) = 2E_\alpha, \quad (4.22)$$

$${}^{O2}H_{s,\alpha}(\mathbf{q} = \pi) = 0. \quad (4.23)$$

При этом спиновый сдвиг определяется однородной (при $\mathbf{q} = 0$) частью константы СТВ:

$${}^k K_{s,\alpha}(T) = \frac{{}^k H_{s,\alpha}(q = 0)}{N_A \mu_B} \chi_s(T), k = (Cu, O1, O2). \quad (4.24)$$

Выше было показано, что значения спиновых щелей, полученные из аппроксимации спиновых сдвигов, не зависят ни от $k = (\text{Cu}, \text{O1}, \text{O2})$, ни от α . Это означает, что сдвиги ${}^k K_{s,\alpha}(T)$ для конкретных значений x и P определяются одной и той же изотропной спиновой восприимчивостью $\chi_s(T)$, а, следовательно, можно для любого набора (k_i, k_j) записать:

$${}^{k_i} K_{s,\alpha}(T) = \frac{{}^{k_i} H_{s,\alpha}(q=0)}{{}^{k_j} H_{s,\alpha}(q=0)} {}^{k_j} K_{s,\alpha}(T). \quad (4.25)$$

Тогда, построив параметрические зависимости ${}^{k_i} K_{s,\alpha}(T)$ от ${}^{k_j} K_{s,\alpha}(T)$, можно определить значения отношений констант СТВ для разных k .

На рисунках 4.18 и 4.19 представлены параметрические зависимости ${}^k K_{s,\alpha}(T)$ от $-{}^{\text{Cu}} K_{s,b}(T)$ ($k = \text{Cu}, \text{O1}, \text{O2}$, $\alpha = a, b, c$) для монокристаллов Ca0 и Ca12 при нормальном атмосферном давлении. Зависимости были аппроксимированы прямыми линиями, тангенс угла наклона которых определяет отношения $\frac{{}^k H_{s,\alpha}(q=0)}{{}^{\text{Cu}} H_{s,b}(q=0)}$. Обычно значения констант СТВ определяют из так называемых $K - \chi$ диаграмм Джаккарино – Клогстона [170] – параметрических зависимостей сдвига линии ЯМР от однородной магнитной восприимчивости. Однако, как отмечалось в главе 1, вследствие того, что щель в спектре спиновых возбуждений в лестничных слоях Cu_2O_3 гораздо больше, чем щель в цепочечных слоях CuO_2 , подавляющий вклад в $\chi(T)$ в температурном диапазоне $T = 4\text{--}300$ К дают магнитные моменты цепочечной меди. Следовательно, для определения констант ${}^k H_{s,\alpha}(q=0)$ мы не можем воспользоваться такими диаграммами. Подобных проблем не возникает в спин-лестничном соединении SrCu_2O_3 , которое отличается от $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ всего лишь отсутствием цепочечных слоев CuO_2 . В работе [171] из $K - \chi$ диаграмм были определены значения ${}^{\text{Cu}} H_{s,b}(q=0) = -120$ кЭ/ μ_B и ${}^{\text{Cu}} H_{s,a(c)}(q=0) = 48$ кЭ/ μ_B в этом соединении. Кроме того, в работе [167] было показано, что наведенные константы СТВ $B_\alpha \sim 0.5$ кЭ/ μ_B в Ca_x -соединениях являются изотропными и пренебрежимо малыми в сравнении с on-site константой A_α . Поэтому можно предположить, что ${}^{\text{Cu}} H_{s,\alpha}(q=0)$ в Ca_x , определяемое, главным образом, состоянием собственного иона Cu^{2+} , не будет сильно отличаться от ${}^{\text{Cu}} H_{s,\alpha}(q=0)$ в SrCu_2O_3 , а также практически не будет зависеть от x и P . Воспользовавшись этим предположением и параметрическими зависимостями ${}^k K_{s,\alpha}(-{}^{\text{Cu}} K_{s,b})$, мы получим значения ${}^k H_{s,\alpha}(q=0)$ для различных k и α при $x = 0, 12$ и $P = 1$ бар, 32 кбар. Они представлены в таблице 4.2.

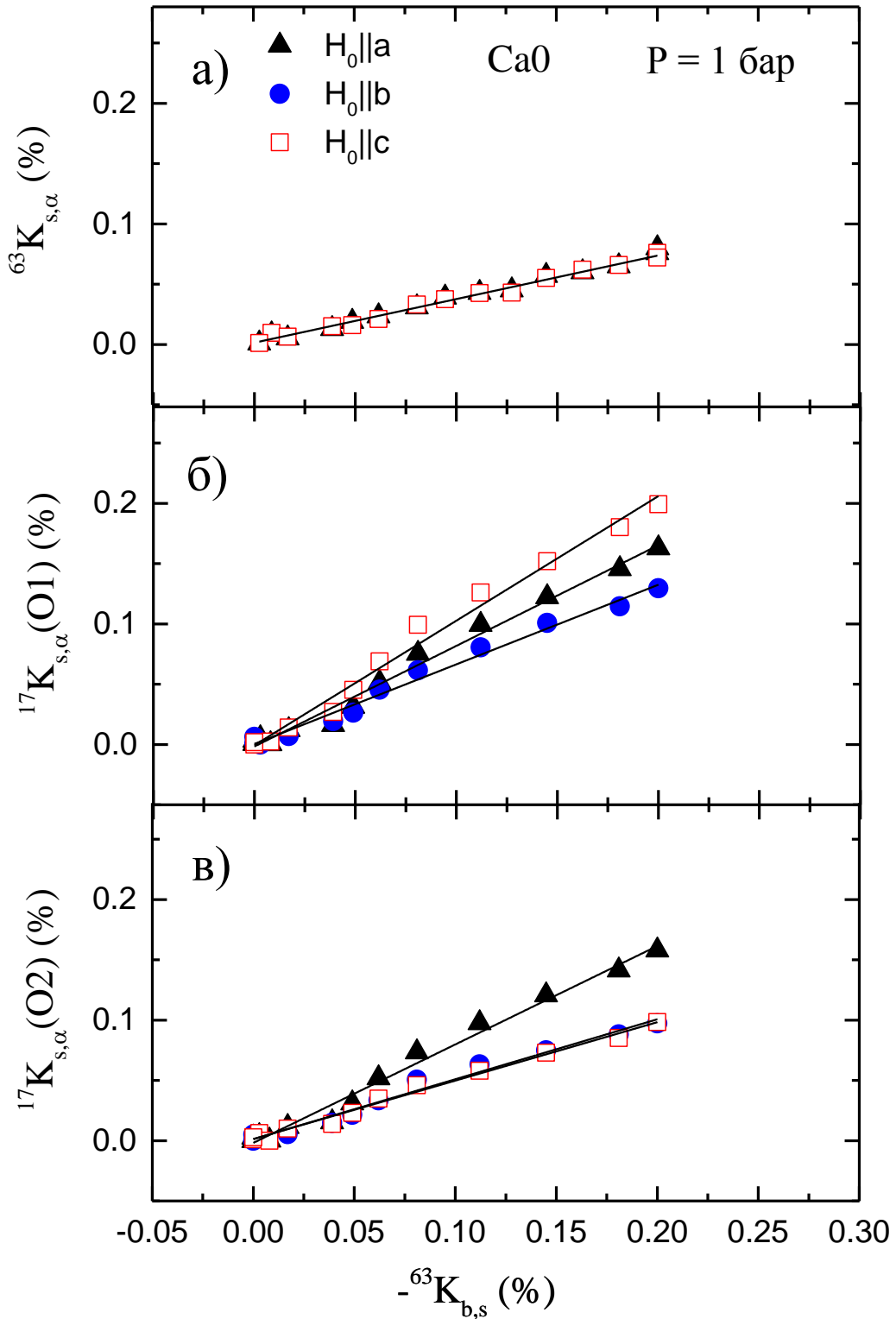


Рисунок 4.18 – Параметрические зависимости ${}^kK_{s,\alpha}(T)$ от $-{}^{Cu}K_{s,b}(T)$ ($k = \text{Cu}, \text{O1}, \text{O2}$, $\alpha = a, b, c$) для монокристалла CaO при давлении $P = 1$ бар. Данные аппроксимированы прямыми линиями.

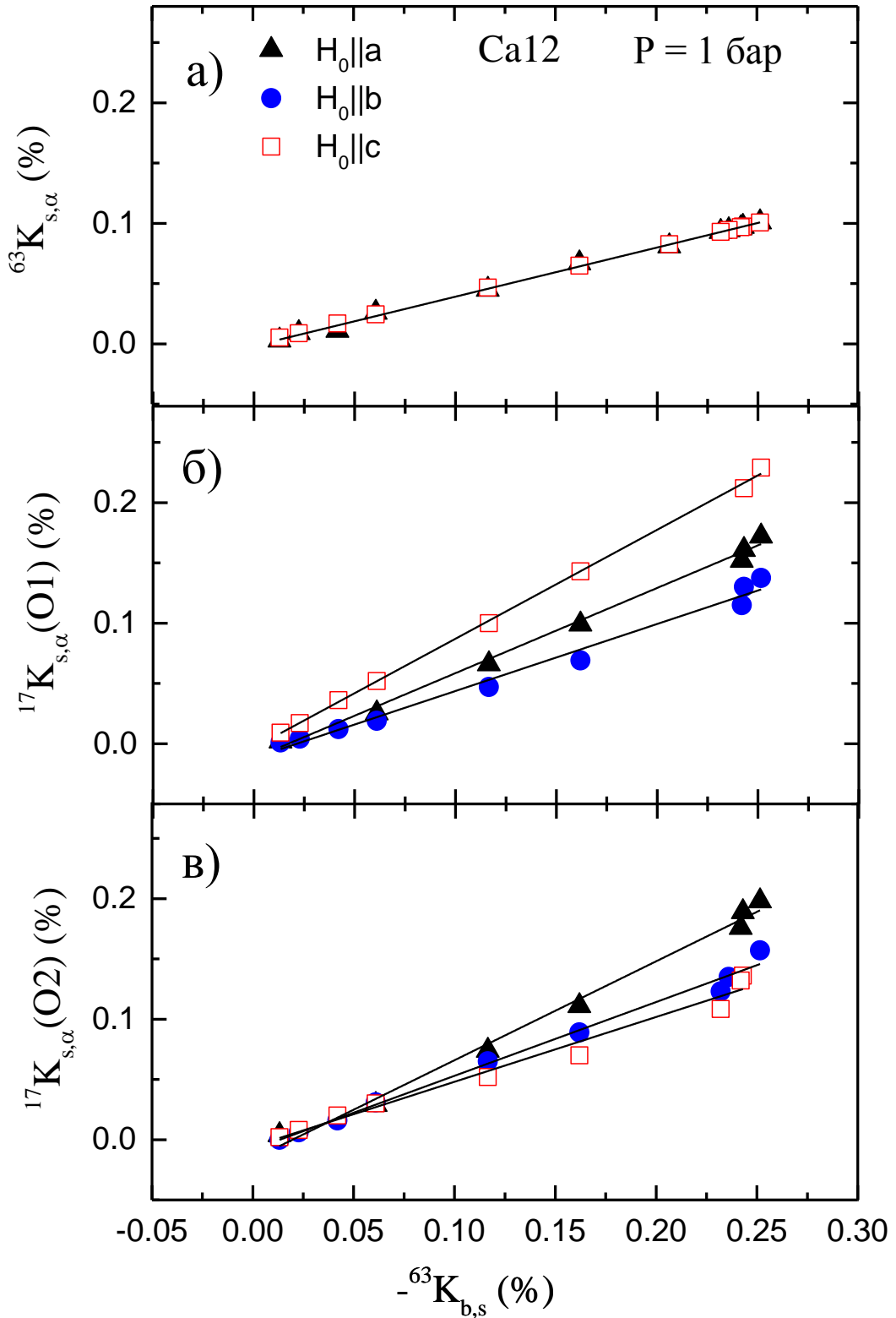


Рисунок 4.19 – Параметрические зависимости ${}^k K_{s,\alpha}(T)$ от $-{}^{Cu} K_{s,b}(T)$ ($k = \text{Cu}, \text{O1}, \text{O2}$, $\alpha = a, b, c$) для монокристалла Ca12 при давлении $P = 1$ бар. Данные аппроксимированы прямыми линиями.

Таблица 4.2 – Значения констант СТВ ${}^k H_{s,\alpha}(q = 0)$ ($k = \text{Cu}, \text{O1}, \text{O2}, \alpha = a, b, c$) в соединениях Ca0 и Ca12. В скобках даны значения ${}^k H_{s,\alpha}(q = 0)$ при $P = 32$ кбар. Погрешность определения констант СТВ не превышала 10 %.

Образец	Позиция	$H_{s,a}$, кЭ/ $\mu\text{В}$	$H_{s,b}$, кЭ/ $\mu\text{В}$	$H_{s,c}$, кЭ/ $\mu\text{В}$
$x = 0$	Cu	46	-120(-120)	46(46)
	O1	104	74(81)	120(132)
	O2	99	63(66)	62(67)
$x = 12$	Cu	46	-120(-120)	46
	O1	92	72(78)	115(121)
	O2	97	75(71)	61(69)

Как видно из таблицы, изменение величин ${}^k H_{s,\alpha}(q = 0)$ при переходе от Ca0 к Ca12 и от $P = 1$ бар к $P = 32$ кбар находится внутри погрешности определения ${}^k H_{s,\alpha}(q = 0)$. Кроме того, значения ${}^k H_{s,\alpha}(q = 0)$ коррелируют с величинами остаточных сдвигов $\Delta^k K_{s,\alpha} = {}^k K_{s,\alpha}(T = 0, P = 32 \text{ кбар}) - {}^k K_{s,\alpha}(T = 0, P = 1 \text{ бар})$, возникающих в Ca12 при $P = 32$ кбар:

$$\frac{\Delta^{\text{Cu}} K_{s,\alpha}}{{}^{\text{Cu}} H_{s,\alpha}} = \frac{\Delta^{\text{O1}} K_{s,\beta}}{{}^{\text{O1}} H_{s,\beta}} = \frac{\Delta^{\text{O2}} K_{s,\gamma}}{{}^{\text{O2}} H_{s,\gamma}} \quad (\alpha, \beta, \gamma = a, b, c). \quad (4.26)$$

Данный факт еще раз доказывает, что остаточные сдвиги, наблюдаемые под высоким гидростатическим давлением в сверхпроводящем образце Ca12, связаны исключительно со спиновыми степенями свободы.

4.3 Распределение дырочных носителей заряда в спиновых лестницах $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом давлениях

Как уже отмечалось в главе 1, соединение $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ является дырочно допированным материалом, содержащим 6 дырок на формульную единицу. В $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ имеется всего одна дырка на формульную единицу, и она расположена в цепочке CuO_2 [50]. Перераспределение дырок в спин-лестничной системе Ca_x между цепочечными и лестничными слоями при изменении температуры, содержания кальция и давления является важным фактором, определяющим физические свойства (в том числе и сверхпроводимость) этих материалов. Однако детальная картина этого перераспределения до сих пор не выяснена.

Эксперименты по измерению оптической проводимости [172] и расчеты энергии Маделунга [173] показали, что основная часть дырок (5 дырок на формульную единицу) в составе CaO находятся в цепочках CuO_2 . Их локализация в цепочках приводит к изоляторному поведению электрической проводимости в этом материале. При замещении атомов Sr на Ca происходит перенос дырок из цепочек в лестничные слои Cu_2O_3 [172, 37, 174]. При этом проводимость вдоль цепочек (и лестниц) возрастает, приобретая квазиодномерный металлический характер [43, 37]. Предполагается, что перенос заряда обусловлен сокращением дистанции между цепочками и лестницами [1], при котором увеличивается электростатический потенциал в цепочках [173].

Что касается количественных оценок переносимых дырок, они разнятся. Так, в работе [172] было показано, что число дырок в Ca_x лестничном слое возрастает с 0.06 до 0.22 дырок/ат Cu при увеличении x от 0 до 11. В результате подробных измерений времени спин-спиновой релаксации ядер ^{63}Cu и анализа на основе этих данных длины спиновых корреляций ξ были получены следующие оценки значений концентрации дырок n_h в CuO_2 -слоях $n_h = 0.14, 0.22, 0.25$ дырок/ат Cu соответственно в образцах $\text{Ca}_6, \text{Ca}_9, \text{Ca}_{11.5}$ [167]. В другой работе [175], посвященной исследованию методом нейтронной дифракции температурной зависимости кристаллической структуры соединения $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, расчет распределения дырок методом валентных связей показал, что количество дырок, попадающих в лестничный слой в этом соединении при $T = 300$ К, составляет всего 0.09 дырок/ат Cu, что в 2.5 – 3 раза меньше оценок, полученных в работах [172, 167]. Кроме того, авторы [175] показали, что с понижением температуры даже то малое количество дырок, что присутствуют в лестницах, переходят в цепочки. Таким образом, при температуре жидкого гелия практически все носители заряда в $\text{Ca}_{13.6}$ находятся в цепочках, и ни о какой сверхпроводимости речи идти

не может. Похожие оценки распределения заряда были получены в исследовании $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ методом рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS) [50]. Так было найдено, что концентрация n_h в Ca_x с ростом x от 0 до 12 возрастает лишь от $n_h(\text{Ca}0) = 0.06$ дырок/ат Cu до $n_h(\text{Ca}12) = 0.08$ дырок/ат Cu. В работе [176] для определения распределения дырок в Ca_x ($x = 0, 3, 8$) были выполнены ЯМР-измерения на изотопе кислорода ^{17}O . Авторы связали изменение квадрупольной частоты $^{17}\nu_Q$ с вариациями дырочной концентрации в слое Cu_2O_3 Δn_{ladder} в зависимости от x и T . При этом получили весьма малый рост числа дырок в лестничном слое $\Delta n_{\text{ladder}} = 0.04$ дырок/ат Cu с ростом x от 0 до 8 и уменьшение n_{ladder} при понижении температуры.

Как уже было отмечено ранее, главное влияние на кристаллическую структуру Ca_x замещения Sr на Ca заключается в значительном сокращении параметра решетки b (по сравнению с другими параметрами решетки). Аналогичное действие на параметр b оказывает приложение внешнего гидростатического давления [18]. Следовательно, можно предположить, что давление будет приводить к дополнительному допированию носителями лестничных слоев Cu_2O_3 . Подобное предположение не противоречит результатам работ [43, 37, 17], в которых наблюдался рост электрической проводимости в Cu_2O_3 -слоях Ca_x под высоким давлением.

В данной работе из «широких» спектров ^{63}Cu и ^{17}O , включающих центральный переход и сателлитные линии, были определены компоненты тензора ГЭП в месте расположения данных ядер. Компоненты ГЭП $V_{\alpha\alpha}$ представлены в виде квадрупольных частот $\nu_{Q,\alpha} = \frac{3V_{\alpha\alpha}eQ}{2I(2I-1)\hbar}$. На рисунках 4.20 – 4.22 показаны температурные зависимости b - и c -компонент квадрупольных частот $^{17,63}\nu_{Q,b(c)}$, измеренные на позициях меди и кислорода O1, O2 в Cu_2O_3 -слоях соединений Ca0 и Ca12. Данные получены при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом давлении $P = 32$ кбар.

Как видно из рисунков, в образце Ca0 при $T < 150$ К квадрупольные частоты $^{17,63}\nu_{Q,\alpha}$ для Cu, O1, O2 практически не зависят от температуры и демонстрируют слабый рост при $T > 150$ К. Что касается состава Ca12, в нем $^{17,63}\nu_{Q,\alpha}(\text{Cu}, \text{O1}, \text{O2})$ показывают значительное изменение в диапазоне температур $T = 50\text{--}200$ К и почти не зависят от температуры вне этого диапазона. Кроме того, b -компоненты $^{17,63}\nu_{Q,b}(\text{Cu}, \text{O1}, \text{O2})$ и c -компонента $^{17}\nu_{Q,c}(\text{O1})$ демонстрируют рост как при увеличении x , так и при сильном гидростатическом сжатии. В противоположность этому значения $^{17}\nu_{Q,c}(\text{O2})$ уменьшаются с ростом x и P , что означает увеличение параметра асимметрии ГЭП.

Рассмотрим возможные причины эволюции $^{17,63}\nu_{Q,\alpha}$ при изменении концентрации Ca, давления и температуры.

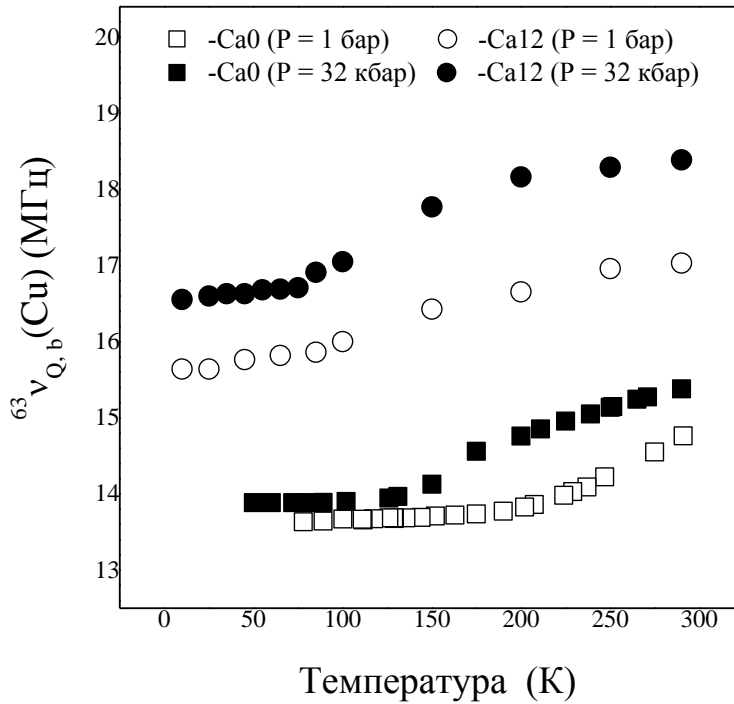


Рисунок 4.20 – Температурные зависимости квадрупольной частоты ${}^{63}\nu_{Q,b}$, на позициях Cu в лестничном слое Cu_2O_3 соединений Ca0 и Ca12, полученные при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом давлении $P = 32$ кбар.

В полуэмпирическом приближении квадрупольная частота может быть записана в виде суммы двух слагаемых [177]:

$$\nu_{Q,\alpha} = (1 - \gamma_\infty) \nu_{l,\alpha} + \nu_{h,\alpha} \quad (4.27)$$

Первое слагаемое описывает вклад в ГЭП от соседних ионов с учетом искажений замкнутых электронных оболочек возмущающими электростатическими полями, то есть с учетом фактора Штернахаймера γ_∞ . Валентное слагаемое $\nu_{h,\alpha}$ учитывает вклад в ГЭП от дырок в орбиталях собственного иона. Для $\text{Cu}3d$ - и $\text{O}2p$ -оболочек дырочные вклады ${}^{63}\nu_h$ и ${}^{17}\nu_{h,\alpha}$ могут быть выражены следующим образом [178]:

$${}^{63}\nu_h = \frac{1}{2} \frac{{}^{63}Qe^2}{h} \frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle_{3d} (1 + n_{3d}) = \nu_{3d,0} (1 + n_{3d}), \quad (4.28)$$

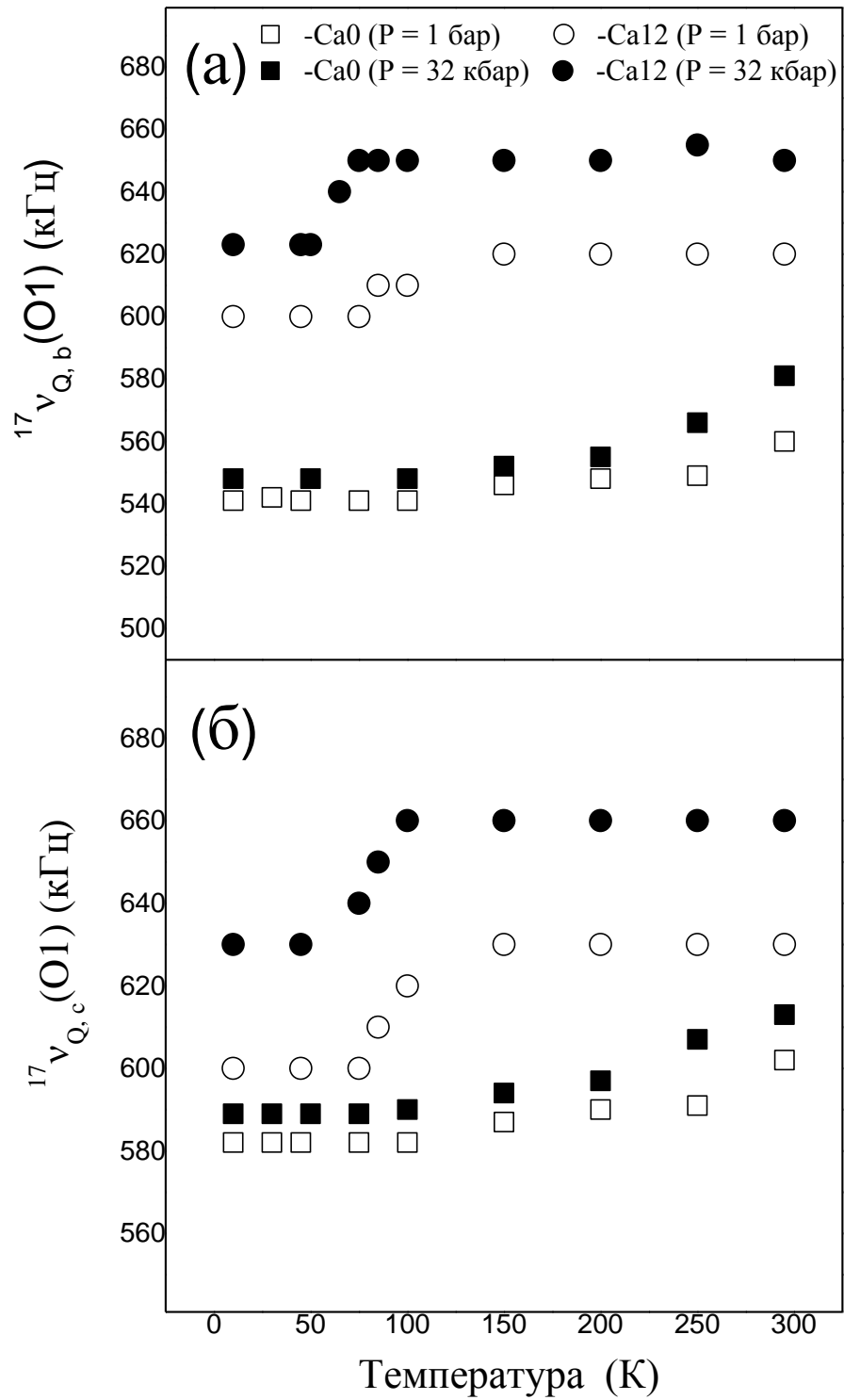


Рисунок 4.21 – Температурные зависимости квадрупольных частот $^{17}\nu_{Q,b(c)}$ на позициях кислорода O1 в Ca0 и Ca12, полученные при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом давлении $P = 32$ кбар.

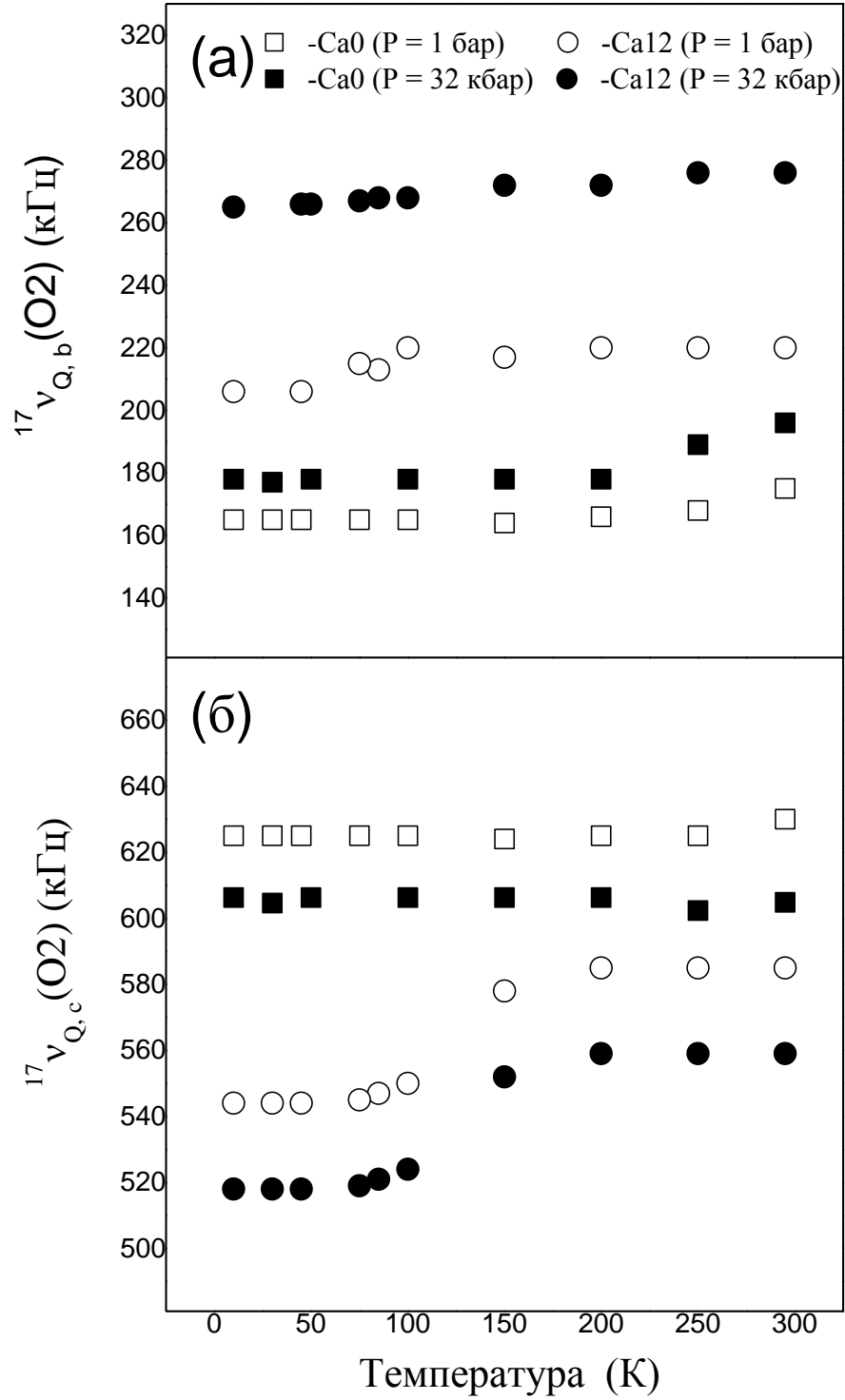


Рисунок 4.22 – Температурные зависимости квадрупольных частот $^{17}\nu_{Q,b(c)}$ на позициях кислорода O₂ в Ca0 и Ca12, полученные при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом давлении $P = 32$ кбар.

$${}^{17}v_{h,\alpha} = \frac{3}{20} \frac{{}^{17}Qe^2}{h} \frac{4}{5} \langle r^{-3} \rangle_{2p} \left(n_{2p,\alpha} - \frac{n_{2p,\beta}}{2} - \frac{n_{2p,\gamma}}{2} \right) = v_{2p,0} \left(n_{2p,\alpha} - \frac{n_{2p,\beta}}{2} - \frac{n_{2p,\gamma}}{2} \right) \quad (4.29)$$

($\alpha, \beta, \gamma = a, b, c$).

Здесь $v_{3d,0}$ ($v_{2p,0}$) – квадрупольная частота при наличии одной дырки в $3d$ - ($2p$ -) орбитали; n_{3d} – число дырок в наполовину заполненной $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ -орбитали (т. е. количество дырок n_{3d} отсчитывается от конфигурации $3d^9$), $n_{2p,\alpha}$ – число дырок в заполненной ($O2p,\alpha$) оболочке. Используя следующие значения для квадрупольных моментов ядер ${}^{63}\text{Cu}$ и ${}^{17}\text{O}$ ${}^{63}Q = -0.211 \times 10^{-24} \text{ см}^2$, ${}^{17}Q = -0.026 \times 10^{-24} \text{ см}^2$, квантовомеханических средних величин r^{-3} $3d$ - и $2p$ -оболочек $\langle r^{-3} \rangle_{3d} = 6.04$ а. е. [179], $\langle r^{-3} \rangle_{2p} = 3.27$ а. е. [180], получим $v_{3d,0} = 77$ МГц, $v_{2p,0} = 2.4$ МГц.

Решеточный вклад $(1 - \gamma_\infty) v_{l,\alpha}$ в общем случае задается выражением:

$$(1 - \gamma_\infty) v_{l,\alpha} = (1 - \gamma_\infty) \frac{3Qe}{2I(2I - 1)h} \sum_i \frac{\partial^2 e_i}{\partial \alpha^2 r_i'} \quad (4.30)$$

где e_i – величина заряда i -го иона, r_i – его позиция в решетке. Суммирование ведется по всему кристаллу. Для расчета этого вклада были использованы следующие факторы Штернахаймера ${}^{17}\gamma_\infty = -9$, ${}^{63}\gamma_\infty = -20$ [179, 181]. Тогда для α -компоненты квадрупольной частоты кислорода на позиции k ($k = O1, O2$), измеряемой в МГц, можем записать:

$${}^{17}v_{Q,\alpha}(k) = 2.80 \times 10^{-9} \sum_j L_\alpha^k(j) e_j + 2.4 \left(n_{2p,\alpha}^k - \frac{n_{2p,\beta}^k}{2} - \frac{n_{2p,\gamma}^k}{2} \right). \quad (4.31)$$

Здесь $L_\alpha^k(j) = \sum_i^{(j)} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \frac{1}{r_i}$ – вклад ионов, расположенных на позициях $j = O1, O2, O3, \text{Cu}1, \text{Cu}2, \text{Sr}/\text{Ca}$, в α -компоненту решеточной суммы на позициях кислорода $k = O1, O2$ ($\text{Cu}2$ и $O3$ – позиции меди и кислорода в цепочечных слоях CuO_2). Аналогично для меди $\text{Cu}1$ получаем:

$${}^{63}v_{Q,\alpha}(\text{Cu}1) = 1.66 \times 10^{-7} \sum_j L_\alpha^{\text{Cu}1}(j) e_j + 77(1 + n_{3d}). \quad (4.32)$$

Важно отметить, что имеется достаточно большая неопределенность в оценке

решеточного вклада в $\nu_{Q,\alpha}$ (выражение (4.30)), полученной в модели точечных зарядов. Отчасти из-за упрощенности данной модели, отчасти оттого, что факторы Штернахаймера ионов кислорода и меди в спин-лестничных системах определены лишь примерно. Эта неопределенность, влияя на точность определения валентного вклада $\nu_{h,\alpha}$, приводит к слишком большой погрешности определения абсолютной дырочной концентрации в лестничном слое Cu_2O_3 . К счастью, вариации величины решеточного вклада, обусловленные изменениями температуры, концентрации Са и давления являются пренебрежимо малыми. Следовательно, изменение квадрупольной частоты $\Delta\nu_{Q,\alpha} = (1 - \gamma_\infty)\Delta\nu_{l,\alpha} + \Delta\nu_{h,\alpha}$, наблюдаемое экспериментально, определяется вторым слагаемым $\Delta\nu_{h,\alpha}$. Таким образом, переходя от абсолютных величин к их изменениям, мы исключаем большое влияние неопределенности в расчетах решеточного вклада на выводы о перераспределении дырок между Cu_2O_3 и CuO_2 слоями при изменении T , x и P .

Изменение квадрупольных частот $^{17}\nu_{Q,\alpha}(k)$ и $^{63}\nu_{Q,\alpha}(\text{Cu1})$, вызванное переносом заряда из цепочечных в лестничные слои может быть записано следующим образом.

$$\Delta\nu_{Q,\alpha}(k) = 2.4 \left(\Delta n_{2p,\alpha}^k - \frac{\Delta n_{2p,\beta}^k}{2} - \frac{\Delta n_{2p,\gamma}^k}{2} \right) + 2.80 \times 10^{-9} \sum_j L_\alpha^k(j) \Delta n_j + 2.80 \times 10^{-9} \sum_j \Delta L_\alpha^k(j) e_j, \quad (4.33)$$

$$\Delta\nu_{Q,\alpha}(\text{Cu1}) = 77 \Delta n_{3d} + 1.66 \times 10^{-7} \sum_j L_\alpha^{\text{Cu1}}(j) \Delta n_j + 1.66 \times 10^{-7} \sum_j \Delta L_\alpha^{\text{Cu1}}(j) e_j, \quad (4.34)$$

где Δn_{3d} ($\Delta n_{2p,\alpha}^k$) – вариация числа дырок в конкретных $\text{Cu}3d$ - ($\text{O}2p,\alpha$ -) орбиталях, а Δn_j – изменение концентрации дырок во всей $\text{Cu}3d$ - ($\text{O}2p$ -) оболочке ионов на позициях j . Второе и третье слагаемые в (4.33) и (4.34) учитывают соответственно эволюцию решеточного вклада вследствие изменения зарядов окружающих ионов и расстояний между ионами. Они были рассчитаны в зависимости от T , x и P при использовании результатов работ [18, 19]. Кроме того, было предположено, что дырки занимают только $\text{O}2p_\sigma$ -орбитали, т. е. $n_{2p,b}^k = 0$. Следовательно:

$$\Delta n(\text{O1}(\text{O2})) = \Delta n_{2p,a}(\text{O1}(\text{O2})) + \Delta n_{2p,c}(\text{O1}(\text{O2})). \quad (4.35)$$

К тому же мы предположили, что дырки в цепочках располагаются на гибридованном комплексе $\text{Cu}3d$ - $\text{O}2p$ - орбиталей, а потому дырочные заселенности этих орбиталей и их

изменения при переносе заряда в лестничные слои можно считать примерно одинаковыми: $\Delta n(O3) \approx \Delta n(Cu2) \equiv \Delta n_{chain}$, что приводит к соотношению:

$$30\Delta n_{chain} = 14\Delta n(Cu1) + 14\Delta n(O1) + 7\Delta n(O2). \quad (4.36)$$

Впрочем, последнее предположение практически не влияет на конечный результат. Он почти не изменится, если предположить, что все дырки в цепочках населяют только позиции меди или только позиции кислорода. Мы также игнорировали какое-либо влияние эффектов ковалентности и/или перекрытия $3d$ - и $2p$ -орбиталей. Как было показано в предыдущем разделе, изменения температуры, концентрации Са и давления оказывают очень слабое влияние на сверхтонкое поле, наводимое на позиции кислорода O1 и O2 от ионов меди Cu1 [182], что говорит о слабом изменении вышеназванных эффектов при вариациях T , x и P . Решая систему уравнений (4.33) – (4.36), определим изменение концентрации дырок Δn для каждой орбитали.

Полученная нами картина распределения дырок в Са0 и Са12 спин-лестничных соединениях при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом давлениях суммирована в температурных зависимостях, представленных на рисунках 4.23 и 4.24. Рисунок 4.23а показывает температурные зависимости полного количества дырок (на одну позицию меди Cu1), перенесенных из цепочечных в лестничные слои соединений Са0 и Са12 при давлениях $P = 1$ бар и $P = 32$ кбар. За нулевой уровень отсчета для дырочного допирования лестничного слоя Cu_2O_3 было взято число дырок в этом слое в составе Са0 при нормальном атмосферном давлении и $T \approx 0$, т. е.:

$$\Delta n_{ladder}(x, P, T) = n_{ladder}(x, P, T) - n_{ladder}(x = 0, P = 1 \text{ бар}, T \approx 0). \quad (4.37)$$

Общей тенденцией для концентрации носителей в Cu_2O_3 -слоях является их уменьшение с понижением температуры. Однако перенос заряда из лестниц в цепочки с понижением температуры, когда межплоскостное расстояние между этими слоями сокращается, противоречит тому факту, что такое сокращение, наоборот, способствует переносу дырок из цепочек в лестницы. Данное противоречие устранили авторы работы [175]. Они показали, что расстояние между ионами кислорода O3 в цепочках и меди Cu1 в лестницах модулировано вдоль цепочек, а перенос носителей из CuO_2 в Cu_2O_3 определяется минимальным расстоянием между O3 и Cu1. В работе [175] было показано, что, хотя с понижением температуры средняя дистанция O3–Cu1 уменьшается, минимальное расстояние O3–Cu1 увеличивается. Это увеличение и приводит к обратному переносу зарядов из лестниц в цепочки.

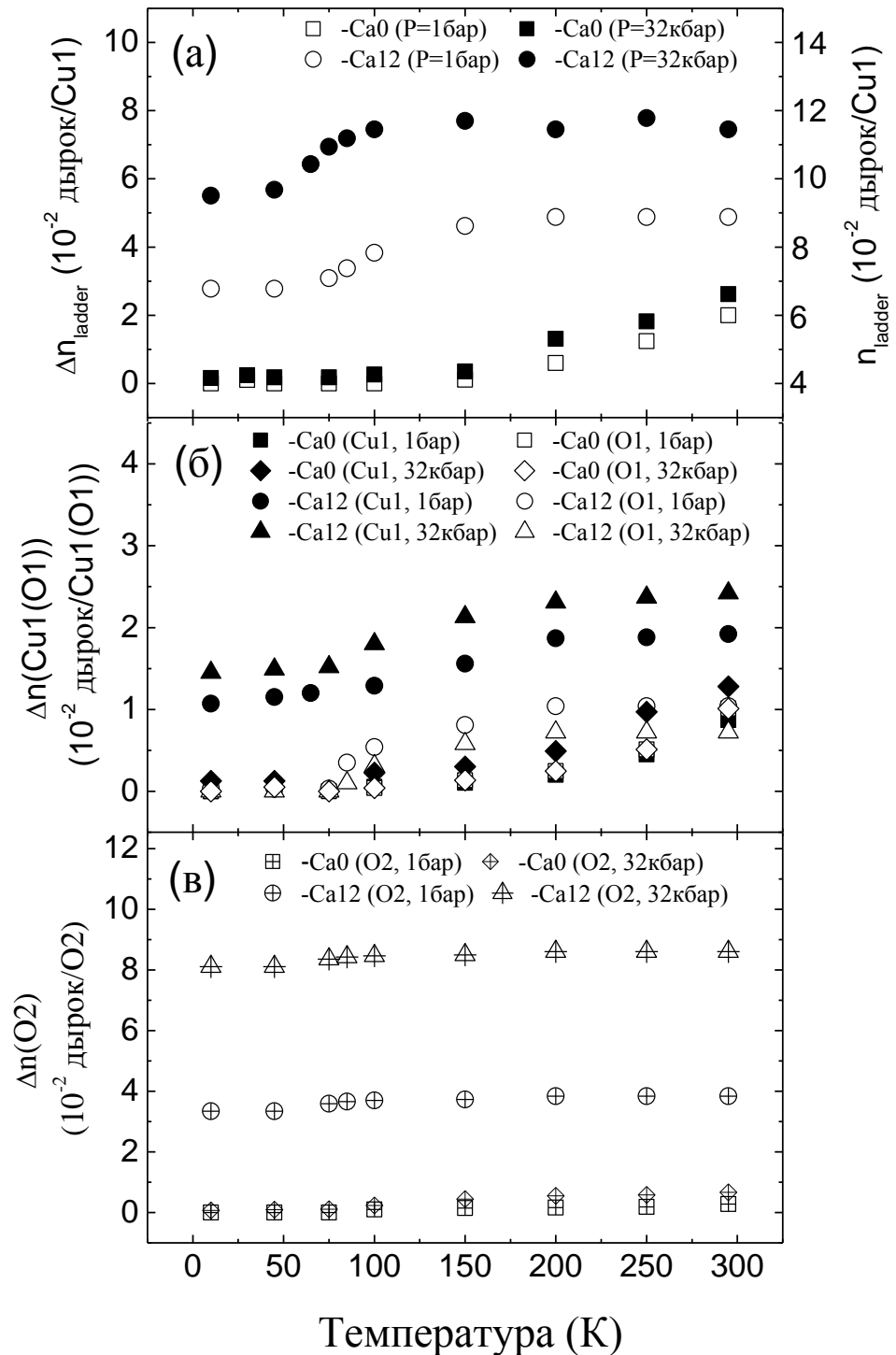


Рисунок 4.23 – Распределение дырок в спин-лестничных соединениях Ca0 и Ca12 при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом давлениях. (а) – число дырок (на позицию Cu1) в слое Cu_2O_3 в зависимости от температуры, давления и содержания Ca, за нулевой уровень отсчета взята концентрация $n_{ladder}(x=0, P=1 \text{ бар}, T \approx 0)$ (левая ось), абсолютные значения концентрации дырок в лестничном слое (правая ось), полученные при использовании результатов XAS экспериментов [50] (см. текст); (б) и (в) – распределение перенесенных дырок по 3d-орбиталям Cu1 и 2p-орбиталям O1 и O2.

Расчет распределения дырок методом валентных связей, выполненный в данной работе, показал, что в соединении Ca13.6 количество дырок, попадающих в лестничный слой при $T = 300$ К, составляет всего 1.3 дырки на формульную единицу (или 0.09 дырок/Cu1). При понижении температуры до 5 К почти все заряды (~ 1 дырок/ф.е.) возвращаются обратно в цепочки. Это значительно больше наших оценок (0.28 дырок/ф.е.), полученных для соединения Ca12 [183]. Кроме того, поскольку мы «видим» вклад в квадрупольные частоты только от подвижных носителей, наши результаты указывают, на то, что в Ca12 значительное количество дырок остается делокализованным даже при очень низких температурах. Подтверждением того, что не все заряды с понижением температуры возвращаются в цепочки, является возникновение дальнего антиферромагнитного порядка в сильно допированных составах Ca_x ($x \geq 10$). Действительно, как было показано в главе 1, если в цепочках имеется 6 дырок на формульную единицу, то в них образуются спиновые димеры, и АФ порядок не реализуется. Наличие магнитного упорядочения в соединениях Ca_x ($x \geq 10$) может служить указанием на то, что в этих составах число дырок в цепочках становится меньше шести дырок на ф. е.

Данные нашего исследования свидетельствуют, что изменение содержания Ca в Ca_x от 0 до 12 приводит к относительно небольшому росту (~ 0.03 дырок/Cu1) плотности носителей в слоях Cu_2O_3 . Это значительно меньше величины 0.16 дырок/Cu1, полученной в оптических исследованиях [172], но сравнимо со значением 0.02 дырок/Cu1, найденным в XAS-исследованиях [50]. Интересно отметить, что, хотя данные работ [172] и [50] о концентрации дырок в лестничных слоях составов с высоким содержанием кальция совершенно расходятся, обе группы авторов дают одно и то же значение $n_{\text{ladder}} = 0.06$ дырок/Cu1 для числа дырок в Ca0 при $T = 300$ К. Если принять, что действительно $n_{\text{ladder}}(x = 0, T = 300 \text{ К}) = 0.06$ дырок/Cu1, то из наших результатов следует, что величина $n(x = 0, P = 1 \text{ бар}, T \approx 0)$, от которой рассчитывались все приращения в выражении (4.37) $n(x = 0, P = 1 \text{ бар}, T \approx 0) = 0.04$ дырок/Cu1. Зная эту величину, легко перейти от приращений $\Delta n_{\text{ladder}}(x, P, T)$ к абсолютным значениям концентрации носителей в лестничных слоях $n_{\text{ladder}}(x, P, T)$. Эти концентрации показаны на рисунке 4.23а (правая ось).

Отметим, что наши данные подтверждаются *ab initio* расчетами, выполненными в работе [184] для составов Ca0 и Ca13.6. Согласно этим расчетам, для реализации спин-димеризованного основного состояния в цепочках CuO_2 число дырок на ф. е. в лестничном слое соединения Ca0 должно быть значительно меньше единицы (наш результат $n_{\text{ladder}} = .56$ дырок/ф.е.). Что касается состава Ca13.6, то для возникновения в его цепочечных слоях АФ упорядочения число дырок на ф. е. в лестничных слоях должно быть больше единицы (наш результат для Ca12 $n_{\text{ladder}} = 0.98$ дырок/ф.е.).

Другим важным результатом нашего исследования является обнаружение значительного

увеличения концентрации дырок в слоях Cu_2O_3 сильно допированного кальцием образца Ca_{12} при высоком давлении. Оно сравнимо с ростом числа дырок в Cu_2O_3 при переходе от Ca_0 к Ca_{12} при нормальном давлении. Поэтому очевидно, что важнейшая роль высокого давления в реализации сверхпроводимости в Ca_{12} заключается в дырочном допировании проводящих лестничных плоскостей Cu_2O_3 . С другой стороны, высокое давление приводит лишь к очень слабому дополнительному допированию Cu_2O_3 -слоев в Ca_0 . Отметим, однако, что величина $\Delta n_{ladder}(x=0, P=32 \text{ кбар}, T=300 \text{ К}) = 0.026$ дырок/ $\text{Cu}1$, полученная в наших экспериментах, близка к величине $\Delta n_{ladder}(x=3, P=1 \text{ бар}, T=300 \text{ К}) = 0.027$ дырок/ $\text{Cu}1$, найденной в работе [176]. Хорошо известно, что основное влияние кальциевого допинга и высокого давления на кристаллическую структуру спин-лестничных систем Ca_x заключается в уменьшении решеточного параметра b [1, 18, 17]. Сокращение этого параметра, вызванного сжатием образца под давлением $P=30$ кбар, соответствует замещению трех атомов Sr на Ca, т. е. $b(x=0, P=30 \text{ кбар}) = b(x=3, P=1 \text{ бар})$. Таким образом, равенство $\Delta n_{ladder}(x=0, P=32 \text{ кбар})$ и $\Delta n_{ladder}(x=3, P=1 \text{ бар})$ предполагает, что перенос дырок из цепочечных в лестничные слои как при Sr–Ca-замещении, так и под давлением обусловлен, по крайней мере в составах с малым содержанием Ca, сокращением расстояния между слоями CuO_2 и Cu_2O_3 .

Данные о распределении заряда между ионами $\text{Cu}1$, $\text{O}1$ и $\text{O}2$ в слое Cu_2O_3 в зависимости от температуры, содержания Ca и приложенного давления представлены на рисунках 4.23б,с. Они показывают, что при повышении температуры дырки, переносимые из цепочек в лестницы, занимают, главным образом, позиции ионов $\text{Cu}1$ и $\text{O}1$. Это справедливо для обоих исследованных кристаллов как при нормальном, так и при высоком давлении. При увеличении содержания Ca дополнительные дырки занимают $3d$ -орбитали меди $\text{Cu}1$ и $2p$ -орбитали ионов кислорода $\text{O}2$ на рангах лестницы. При увеличении же давления практически все дырки, перенесенные в лестничный слой, заселяют орбитали ионов $\text{O}2$.

Рисунок 4.24 показывает распределение заселяющих ионы $\text{O}2$ дырок в Ca_{12} при нормальном и высоком давлении между $2p_a$ - и $2p_c$ -орбиталями. Как видно из рисунка, с ростом давления и концентрации Ca носители, переносимые из цепочек, заселяют преимущественно $2p_a$ -орбитали. Это находится в соответствии с аналогичным выводом, полученным в работе [50]. Таким образом, связав изменения квадрупольных частот ядер ^{63}Cu и ^{17}O с вариациями дырочной концентрации в лестничных слоях Cu_2O_3 , мы определили распределение носителей между цепочечными и лестничными слоями соединения $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ в зависимости от температуры, содержания Ca и приложенного гидростатического давления.

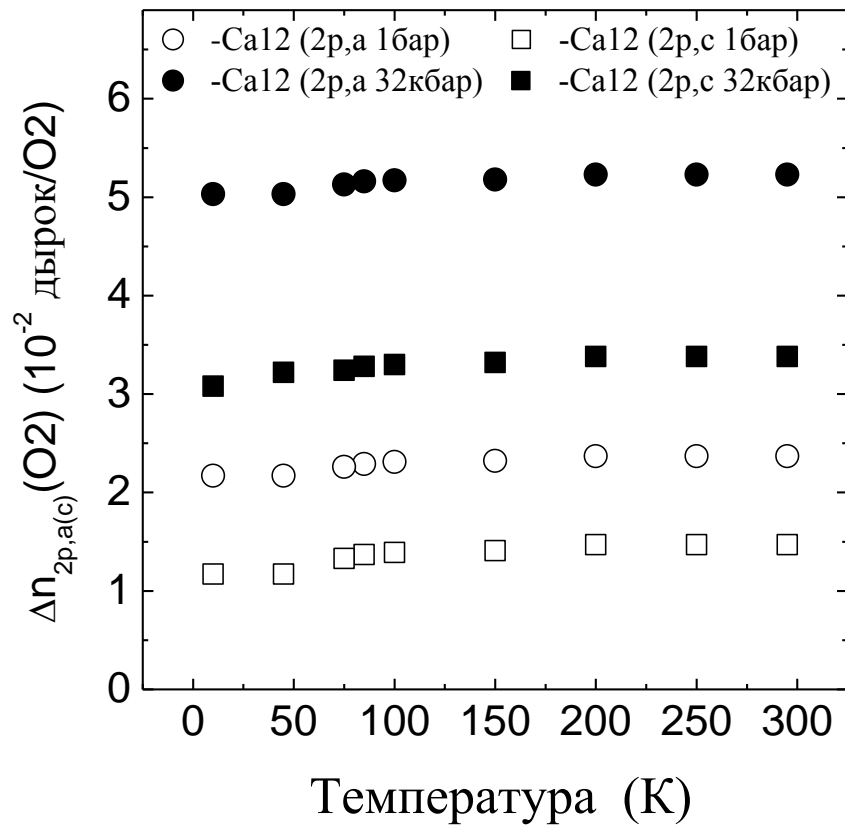


Рисунок 4.24 – Распределение заселяющих ионы O2 дырок в Ca12 при нормальном и высоком давлениях между 2p,a- и 2p,c-орбиталями.

Результаты суммированы на рисунках 4.23 и 4.24. Итак, общей тенденцией для концентрации дырок в Cu_2O_3 -слоях является их уменьшение с понижением температуры. Однако даже в составе Ca0 при $T \approx 0$ в слое Cu_2O_3 остается еще 0.04 дырок/Cu1. Изменение содержания Ca в Caх от 0 до 12 приводит к относительно небольшому росту (~ 0.03 дырок/Cu1) плотности носителей в слоях Cu_2O_3 . При этом дырки, допируемые в лестничный слой, занимают 3d-орбитали меди Cu1 и 2p-орбитали ионов кислорода O2 на рангах лестницы. При увеличении давления концентрация заряда в слоях Cu_2O_3 в Ca0 почти не изменяется, а в Ca12 увеличивается на ~ 0.03 дырок/Cu1. При этом практически все дырки, перенесенные в лестничный слой, заселяют орбитали ионов 2p,a-орбитали O2.

Впоследствии полученные нами результаты о распределении дырок между цепочечными и лестничными слоями, а также внутри Cu_2O_3 -слоя в зависимости от содержания Ca и внешнего давления были полностью подтверждены различными методиками как при нормальном давлении [185, 186, 187], так и под высоким гидростатическим давлением [188].

4.4 Низкочастотная спиновая динамика в спин-лестничных соединениях $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом давлении

Ниже представлены температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации (СРР) ${}^{63}\text{T}_1^{-1}$ магнитных моментов ядер меди Cu1, расположенных в лестничных слоях, измеренные в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x = 0, 2, 5, 8, 9$) и $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при давлениях $P = 1$ бар, 30 кбар, 32 кбар (рисунок 4.25а,б) и в $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ в диапазоне давлений $P = 1$ бар – 36 кбар (рисунок 4.26). Также показаны температурные зависимости ${}^{17}\text{T}_1^{-1}$ кислорода на позициях O1 и O2 в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x = 0, 12$) при $P = 1$ бар и 32 кбар (рисунок 4.27а,б).

Измерения ${}^{63}\text{T}_1^{-1}$ были выполнены на резонансных линиях, соответствующих центральному переходу ($m = -1/2 \leftrightarrow +1/2$), с использованием методики инвертирования и последующего восстановления ядерной намагниченности M_z , описанной в разделе 3.5. В случае широких резонансных линий при низких температурах для измерения ${}^{63}\text{T}_1^{-1}$ была использована ранее описанная специальная методика, позволяющая изменять в процессе измерения T_1 частоту заполнения радиочастотных импульсов в пределах полной ширины резонансной линии. Аналогичным методом измерялась релаксация на кислороде ${}^{17}\text{T}_1^{-1}$. При перекрытии линий центрального перехода, соответствующих позициям O1 и O2, измерения выполнялись на спутниковом переходе ($m = 1/2 \leftrightarrow 3/2$). Во всех случаях релаксация была магнитной природы, и кривые восстановления продольной намагниченности $M_z(t)$ хорошо обрабатывались выражениями (3.3) – (3.5) (см. раздел 3.5).

Все температурные зависимости скоростей СРР ${}^k\text{T}_1^{-1}$ ($k = \text{Cu1, O1, O2}$) можно разбить на три различных температурных диапазона. Промежуточный, в котором скорость релаксации термически активирована и экспоненциально уменьшается с понижением температуры. Высокотемпературный, в котором происходит переход от активационного к парамагнитному режиму, где СРР меди почти не зависит от температуры, а ${}^{17}\text{T}_1^{-1}$ показывает температурную зависимость, близкую к линейной. И низкотемпературный диапазон. Вид кривых ${}^{63,17}\text{T}_1^{-1}(T)$ в этом диапазоне зависит от содержания Ca в исследуемом образце. Так в образцах Ca0 и Ca2 активационное поведение ${}^{63}\text{T}_1^{-1}$ нарушается уже при $T < 150$ К. При этом вблизи $T = 15 - 20$ К наблюдается пик в зависимости ${}^{63}\text{T}_1^{-1}(T)$. Данный пик отсутствует в ${}^{17}\text{T}_1^{-1}(T, \text{Ca0})$. Вместо него скорость СРР проходит через минимум вблизи $T = 40 - 50$ К. И демонстрирует тенденцию к возрастанию при дальнейшем понижении температуры.

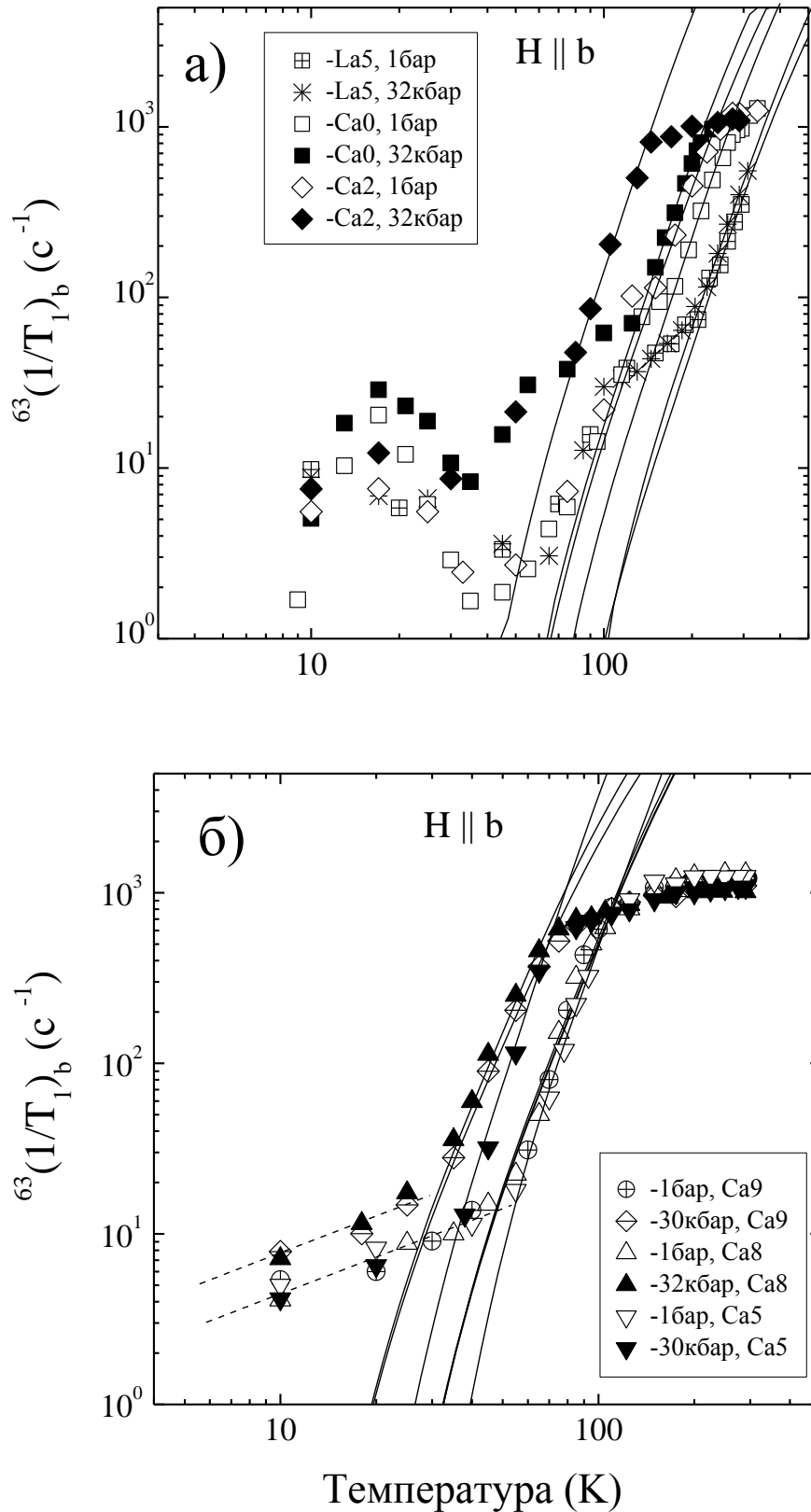


Рисунок 4.25 – Температурные зависимости скорости CPP ${}^{63}T_1^{-1}$ в $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (La5) и $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x = 0, 2, 5, 8, 9$) для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ при нормальном и высоком давлениях. Сплошные линии – результат аппроксимации данных выражением (4.40). Прямые штриховые линии проведены «на глаз».

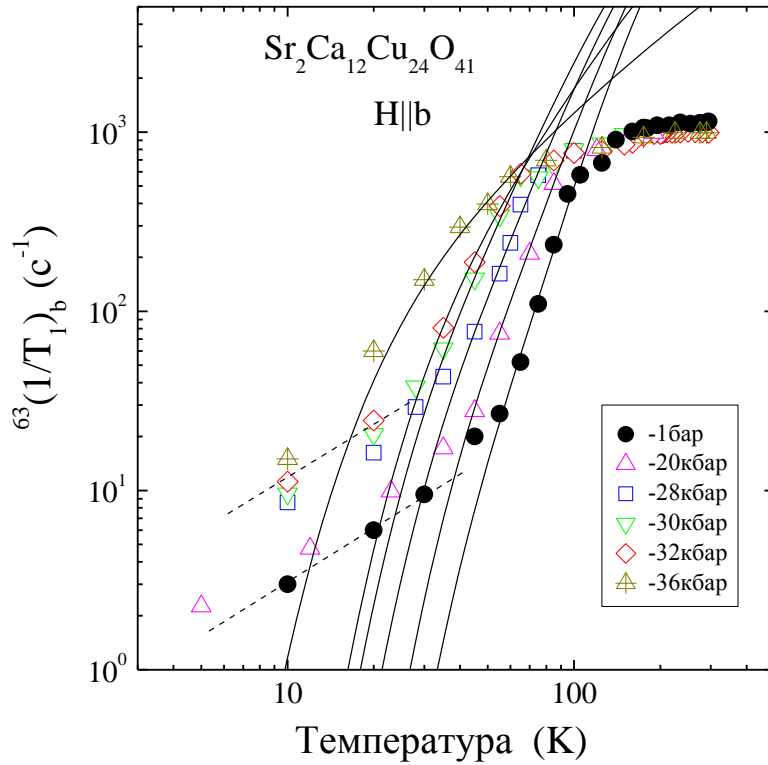


Рисунок 4.26 – Температурные зависимости скорости CPP ${}^{63}T_1^{-1}$ в $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ в диапазоне давлений $P = 1$ бар – 36 кбар. Сплошные линии – результат аппроксимации данных выражением (4.40). Прямые штриховые линии проведены «на глаз».

В образцах с $x \geq 5$ ниже $T = 30 - 40$ К зависимость ${}^kT_1^{-1}$ от температуры становится линейной (Корринга-подобной), причем, значения ${}^kT_1^{-1}$ в этом температурном диапазоне возрастают как с увеличением x , так и P . Температурные зависимости ${}^{63}T_{1,b}^{-1}$ в составах с $x = 0, 9, 12$ и ${}^{17}T_{1,b}^{-1}$ в $\text{Ca}0$ и $\text{Ca}12$ при нормальном атмосферном давлении находятся в хорошем соответствии с результатами, полученными в работах [164, 167, 189, 190].

Механизм ядерной спин-решеточной релаксации в низкоразмерных системах со спиновой щелью имеет свои особенности [166]. На рисунке 4.28 представлена качественная картина дисперсионных кривых $E(k_x)$ для одно- и двух-триплонных возбужденных состояний. Сплошной и штриховой линиями показаны энергии одно-триплонных возбуждений при $k_y = \pi$ для случаев соответственно $J_{\perp} = J_{\parallel}$ и $J_{\perp} \gg J_{\parallel}$.

Спиновые лестницы $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ имеют спиновую щель, т. е. минимальное возбужденное состояние электронной спиновой системы отделено от основного состояния значительным энергетическим интервалом.

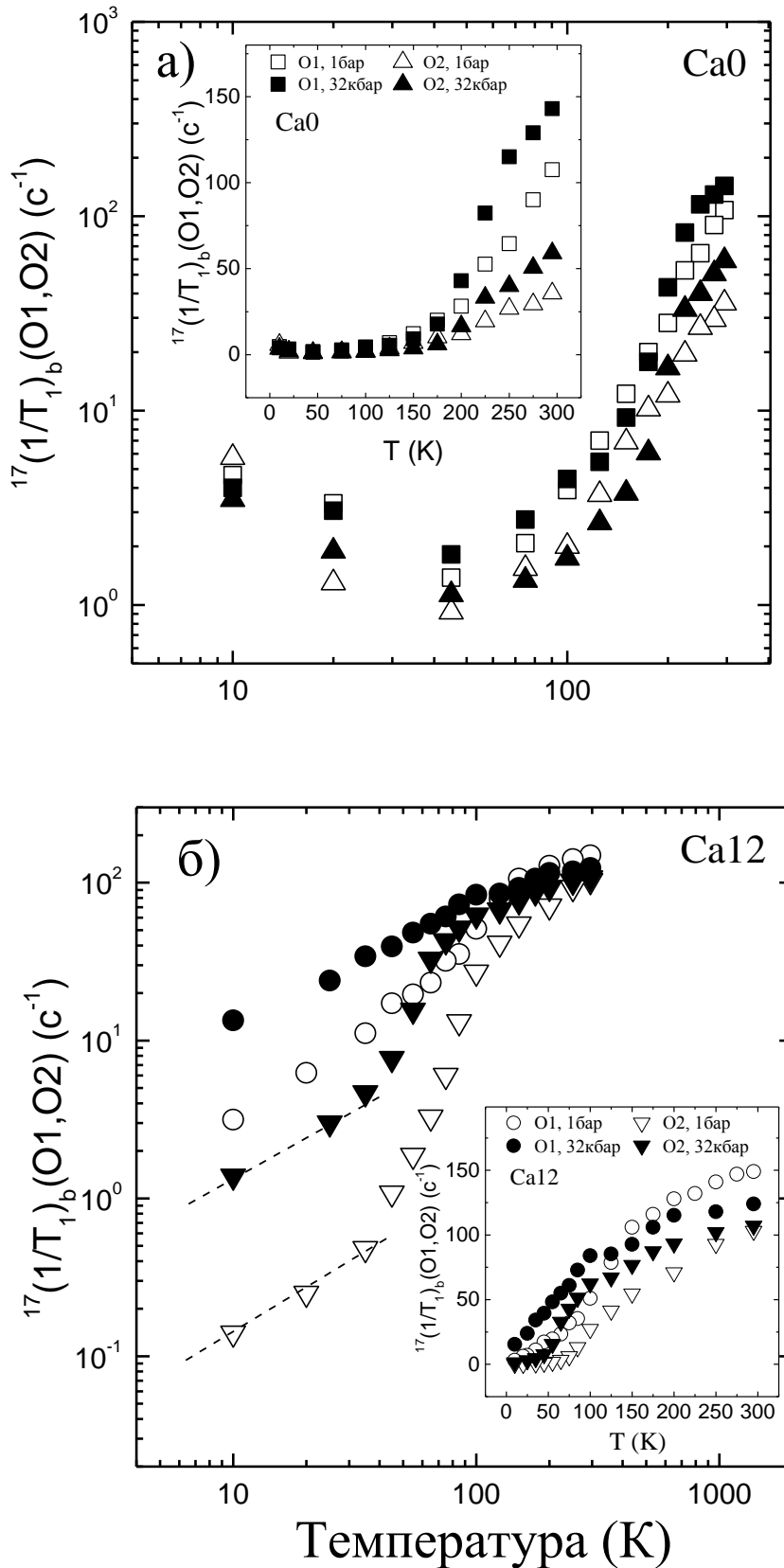


Рисунок 4.27 – Температурные зависимости скорости CRR $^{17}T_1^{-1}$ кислорода на позициях O1 и O2 в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x = 0, 12$) при $P = 1$ бар и 32 кбар. Прямые штриховые линии проведены «на глаз». Во вставках показаны результаты в линейном масштабе.

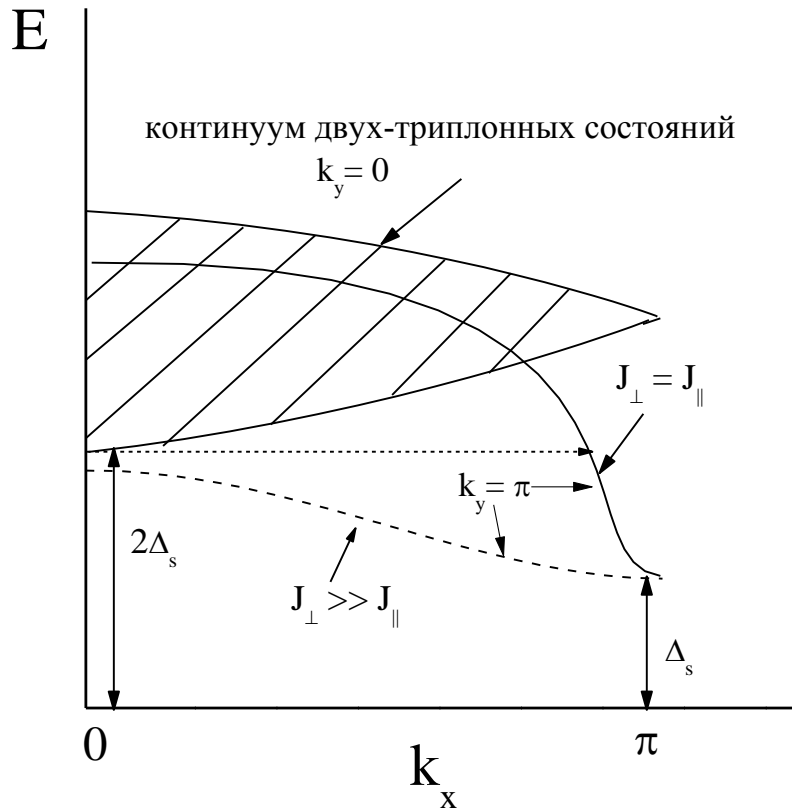


Рисунок 4.28 – Качественное изображение дисперсии $E(k_x)$ одно- и двух-триплетных возбужденных состояний. Сплошной и штриховой линиями показаны энергии одно-триплетных возбуждений при $k_y = \pi$ для случаев соответственно $J_{\perp} = J_{\parallel}$ и $J_{\perp} \gg J_{\parallel}$. Минимальная энергия этих возбуждений равна величине спиновой щели Δ_s , когда $k_x = \pi$. Заштрихованная область соответствует континууму двух-триплетных возбуждений с $k_y = 0$ с минимумом энергии, равным $E_{\min}(\mathbf{k} = 0) = 2\Delta_s$. Пунктирной линией со стрелкой показан трех-триплетный процесс рассеяния (см. текст). Минимальная энергия этих возбуждений равна величине спиновой щели Δ_s , когда $k_x = \pi$. Заштрихованная область соответствует континууму двух-триплетных возбуждений с $k_y = 0$ с минимумом энергии, равным $E_{\min}(\mathbf{k} = 0) = 2\Delta_s$ [166].

Поэтому прямые одно-триплетные процессы рождения и уничтожения возбужденного одно-триплетного состояния не могут давать вклад в ядерную СРР, поскольку эти процессы идут с поглощением/выделением энергии, как минимум равной $\Delta_s \sim 100\text{--}500$ К, которая много больше частоты ЯМР в наших экспериментах, составляющей в единицах температуры $\sim 2\text{--}3$ мК. Таким образом, в спин-лестничных системах со спиновой щелью возможным каналом релаксации является только процесс квазиупругого (рамановского) рассеяния, при котором термально возбужденный триплет в начальном состоянии $|k_x, k_y\rangle$ с энергией E рассеивается в состояние с $|k_x + q_x, k_y + q_y\rangle$ с энергией E' , при этом $E' - E \cong 0$. В этом случае различают двух- и трех-

триплонные процессы рассеяния. Первые – это когда триплон, находящийся на одно-триплонной ветви дисперсионной кривой при рассеянии остается на той же кривой, и его энергия меняется лишь на величину кванта $h\nu_{\text{ямр}}$. Это возможно лишь, когда $\mathbf{q} \cong (0, 0)$. Трех-триплонные процессы состоят в рассеянии возбужденного состояния $|k_x \approx 0, k_y = 0\rangle$, принадлежащего двух-триплонному континууму и имеющего энергию $E = 2\Delta_s$, в состояние $|k_x \approx \pi, k_y = \pi\rangle$, находящееся на одно-триплонной ветви дисперсии, т. е. данный процесс идет при $\mathbf{q} = (q_x \approx \pi, q_y = \pi)$.

Учитывая только двух-триплонные процессы, справедливо полагая, что при $T \leq \Delta_s$ заселенность трех-триплетных состояний слишком мала, чтобы вносить заметный вклад в ядерную СРР, Труайер [166] получил следующее выражение для скорости СРР в системах со спиновой щелью:

$$\frac{1}{T_1}(\mathbf{q} = 0) \propto e^{-\frac{\Delta_s}{T}}. \quad (4.38)$$

Если, однако, аппроксимировать данные ${}^{63}\text{Tl}^{-1}$ на рисунках 4.25, 4.26 выражением (4.38), то получаемые при этом значения щели оказываются примерно в 1.5 раза больше величин Δ_s , определенных из анализа данных по сдвигам [168, 6, 167, 189, 191, 192, 182]. В 1999 г. Иванов и Ли [193] показали, что, поскольку в спин-лестничных системах имеются сильные АФ корреляции ближнего порядка, вклад трех-триплонных процессов в СРР, идущих при $\mathbf{q} = (q_x \approx \pi, q_y = \pi)$, является при $T < \Delta_s$ сравнимым с вкладом от двух-триплонных процессов рассеяния при $\mathbf{q} \cong (0, 0)$, а при $T > \Delta_s$ – подавляющим. Они нашли, что при $T < \Delta_s$ трех-триплонный механизм дает следующий вклад в скорость СРР:

$$\frac{1}{T_1}(\mathbf{q} = (\pi, \pi)) \propto T e^{-\frac{2\Delta_s}{T}}. \quad (4.39)$$

Таким образом, температурная зависимость скорости СРР определяется, в основном, двумя экспоненциальными вкладами:

$$\frac{1}{T_1}(\mathbf{q}) = C_0 e^{-\frac{\Delta_s}{T}} + C_\pi T e^{-\frac{2\Delta_s}{T}}. \quad (4.40)$$

Аппроксимация температурных зависимостей ${}^{63}\text{Tl}^{-1}$, представленных на рисунках 4.25 и 4.26 выражением (4.40), показывает хорошее согласие теоретического описания механизма СРР в

спин-щелевых системах, предложенного в работах [166, 193], с экспериментальными данными. Тогда, учитывая, что в предлагаемом механизме СРР могут участвовать только процессы с $q_y = 0$ и $q_y = \pi$, можно скорость спин-решеточной релаксации выразить через динамический структурный фактор (ДСФ) $S(\mathbf{q}, \omega_n)$ следующим образом [130, 193]:

$$\frac{1}{kT_{1,\alpha}} = \frac{\gamma_n^2}{4\mu_B^2} \sum_{q_y=0,\pi} \int [{}^k H_\beta^2(q_x, q_y) + {}^k H_\gamma^2(q_x, q_y)] S(q_x, q_y, \omega_n) dq_x. \quad (4.41)$$

Здесь ${}^k H_\alpha^2(q_x, q_y)$ – \mathbf{q} -зависящие квадраты констант СТВ, введенные ранее выражениями (4.14) – (4.23); ω_n – частота ЯМР. Ниже для простоты мы будем опускать ω_n в $S(\mathbf{q}, \omega_n)$, т. е. считать, что $S(\mathbf{q}, \omega_n) \equiv S(\mathbf{q})$. Как уже упоминалось в разделе 4.2, константа наведенного СТВ B_α в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ является пренебрежимо малой в сравнении с on-site константой A_α и ею можно пренебречь, т. е. ${}^{63}\text{H}_\alpha^2(q_x, q_y) = A_\alpha^2$. Также в выражениях для $\frac{1}{\sigma_{1T_{1,\alpha}}}$ можно пренебречь значениями СТВ D_α [53].

Учитывая то, что ДСФ $S(\mathbf{q})$ имеет пики вблизи $\mathbf{q} = (0, 0)$, $(0, \pi)$, $(\pi, 0)$ и (π, π) [194], введем штрихованные динамические факторы $\bar{S}(q_x, q_y)$, являющиеся интегралами по q_x нештрихованных функций $S(q_x, 0)$ и $S(q_x, \pi)$ вблизи $q_x = 0$ и $q_x = \pi$.

$$\bar{S}(0, 0) = \int dq_x \cos^2 \frac{q_x}{2} S(q_x, 0), \quad (4.42)$$

$$\bar{S}(0, \pi) = \int dq_x \cos^2 \frac{q_x}{2} S(q_x, \pi), \quad (4.43)$$

$$\bar{S}(\pi, 0) = \int dq_x \sin^2 \frac{q_x}{2} S(q_x, 0), \quad (4.44)$$

$$\bar{S}(\pi, \pi) = \int dq_x \sin^2 \frac{q_x}{2} S(q_x, \pi). \quad (4.45)$$

Используя далее q -зависящие значения констант СТВ, получим следующие выражения для скорости релаксации ядер меди Cu1 и кислорода O1 и O2.

$$\frac{1}{{}^{cu1}T_{1,b}} = \frac{{}^{63}\gamma_n^2}{4\mu_B^2} (A_a^2 + A_c^2) [\bar{S}(0,0) + \bar{S}(0,\pi) + \bar{S}(\pi,0) + \bar{S}(\pi,\pi)], \quad (4.46)$$

$$\frac{1}{{}^{o1}T_{1,b}} = \frac{{}^{17}\gamma_n^2}{4\mu_B^2} (4C_a^2 + 4C_c^2) [\bar{S}(0,0) + \bar{S}(0,\pi)], \quad (4.47)$$

$$\frac{1}{{}^{o2}T_{1,b}} = \frac{{}^{17}\gamma_n^2}{4\mu_B^2} (4E_a^2 + 4E_c^2) [\bar{S}(0,0) + \bar{S}(\pi,0)]. \quad (4.48)$$

Теперь решим систему уравнений (4.46) – (4.48) относительно $\bar{S}(0,0)$.

$$\bar{S}(0,\pi) = {}^{o1}W_b - \bar{S}(0,0), \quad (4.49)$$

$$\bar{S}(\pi,0) = {}^{o2}W_b - \bar{S}(0,0), \quad (4.50)$$

$$\bar{S}(\pi,\pi) = {}^{cu1}W_b - {}^{o1}W_b - {}^{o2}W_b + \bar{S}(0,0), \quad (4.51)$$

где

$${}^k W_b = \frac{\frac{1}{{}^k T_{1,b}}}{\frac{{}^k \gamma_n^2}{4\mu_B^2} ({}^k H_a^2 + {}^k H_c^2)}. \quad (4.52)$$

Рассмотрим вначале СРР в образце с высоким содержанием кальция Ca12. Как будет подробно обсуждаться в следующем разделе, возможной причиной появления остаточного, зависящего от давления спинового сдвига ${}^k K_{S,\alpha}(T)$, наблюдаемого в этом соединении при высоких давлениях, является вклад от квази-локализованных свободных магнитных моментов со спином $S = 1/2$. Естественно предположить, что скорости СРР ${}^{63}T_1^{-1}$ и ${}^{617}T_1^{-1}$ в этом составе при низких температурах, пропорциональные T , также определяются этими одиночными магнитными моментами. Этот вклад является однородным ($\mathbf{q} \sim (0,0)$), равным нулю при $T = 0$ (см. рисунки 4.26, 4.27б), а потому его можно записать в следующем виде:

$$\overline{S_{qp}}(0,0) = C_1 T. \quad (4.53)$$

Второй вклад в СРР при $\mathbf{q} \sim (0,0)$ связан с рассмотренным выше двух-триплонным механизмом

рамановского рассеяния и может быть записан в виде:

$$\bar{S}_R(0,0) = C_2 e^{-\frac{\Delta_s}{T}}. \quad (4.54)$$

Следовательно:

$$\bar{S}(0,0) = C_1 T + C_2 e^{-\frac{\Delta_s}{T}}. \quad (4.55)$$

Таким образом, для получения температурной зависимости ДСФ $\bar{S}(0,0)$ необходимо найти значения параметров C_1 и C_2 .

На рисунках 4.29 и 4.30 представлены температурные зависимости отношений

$$\frac{c^{u1}W_b}{o^1W_b} = \frac{\bar{S}(0,0) + \bar{S}(0,\pi) + \bar{S}(\pi,0) + \bar{S}(\pi,\pi)}{\bar{S}(0,0) + \bar{S}(0,\pi)}, \quad (4.56)$$

$$\frac{o^1W_b}{o^2W_b} = \frac{\bar{S}(0,0) + \bar{S}(0,\pi)}{\bar{S}(0,0) + \bar{S}(\pi,0)}, \quad (4.57)$$

полученные для образцов Ca12 и Ca0 при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом давлениях. Данные, соответствующие нормальному давлению, находятся в хорошем согласии с результатами, полученными в [190] при $P = 1$ бар. Как видно из рисунка, при $T = 10$ К это отношение равно единице, и, следовательно, значения факторов $\bar{S}(\pi,0)$ и $\bar{S}(\pi,\pi)$ при этой температуре равны нулю. Тогда из (4.48) и (4.52) следует, что $o^2W_b(T = 10 \text{ K}) = \bar{S}(0,0)$. Термически активированный вклад, задаваемый выражением (4.54), будет близок к нулю, поскольку $T = 10$ К много меньше величины спиновой щели Δ_s .

Тогда $o^2W_b(T = 10 \text{ K}) = C_1 \times 10$. Откуда по известным значениям $o^2W_b(T = 10 \text{ K})$ находим величины C_1 для давлений $P = 1$ бар и $P = 32$ кбар. Коэффициент C_2 найдем, воспользовавшись предположением, что величина вклада $\bar{S}(\pi,0)$ пренебрежимо мала вплоть до $T = 45$ К. Это вполне разумное предположение. Фактор $\bar{S}(\pi,0)$ характеризует процессы рассеяния из одного связанного двух-триплонного состояния в другое двух-триплонное состояние, при этом их значения k_x должны отличаться на π . А это возможно только для двух-триплонных состояний с энергией порядка $3\Delta_s$ [166]. Кроме того, $\bar{S}(\pi,0)$ может быть большим только в случае одновременно слабых синглетных корреляций вдоль рангов и сильных – вдоль направляющих лестницы. Поэтому при низких температурах, при которых цепочки в лестнице

сильно связаны, этот вклад должен быть пренебрежимо мал. Тогда для нормированной скорости релаксации ${}^{02}W_b$ можем записать:

$${}^{02}W_b(T = 45 \text{ K}) \approx \bar{S}(0,0) = C_1 \times 45 + C_2 e^{-\frac{\Delta_s}{45}}. \quad (4.58)$$

По известным значениям Δ_s , найденным из T -зависимостей сдвигов, получаем искомые значения C_2 для $P = 1$ бар и $P = 32$ кбар. Далее, зная C_1 и C_2 , находим температурные зависимости $\bar{S}(0,0)$, а также $\bar{S}(0, \pi)$, $\bar{S}(\pi, 0)$ и $\bar{S}(\pi, \pi)$, используя выражения (4.49) – (4.51). Руководствуясь подобными рассуждениями и учитывая отсутствие низкотемпературного вклада $\bar{S}_{qp}(0,0) = C_1 T$ в релаксацию в CaO , легко можно получить T -зависимости $\bar{S}(0,0)$, $\bar{S}(0, \pi)$, $\bar{S}(\pi, 0)$ и $\bar{S}(\pi, \pi)$ и в этом соединении. На рисунках 4.31 и 4.32 представлены температурные зависимости ДСФ $\bar{S}(0,0)$, $\bar{S}(0, \pi)$, $\bar{S}(\pi, 0)$ и $\bar{S}(\pi, \pi)$ в соединениях CaO и Ca_{12} при давлениях $P = 1$ бар и $P = 32$ кбар.

$\bar{S}(\pi, \pi)$ и $\bar{S}(0,0)$ вклады. Температурные зависимости $\bar{S}(\pi, \pi)$ и $\bar{S}(0,0)$ имеют качественные отличия. Данный факт иллюстрирует рисунок 4.33, на котором представлены T -зависимости отношения этих величин. В составе с высоким содержанием кальция Ca_{12} уже при $T \geq 25$ К вклад $\bar{S}(\pi, \pi)$ в релаксацию начинает превалировать над вкладом $\bar{S}(0,0)$. Это согласуется с теоретическим предсказанием работы [194], в которой авторы показали, что в пределе слабой связи (т.е. при $J_{\perp}/J_{\parallel} < 1$) $\bar{S}(\pi, \pi) > \bar{S}(0,0)$ при $T \geq 0.3\Delta_s$. Во всех случаях (за исключением случая CaO , 1 бар) кривые $\frac{\bar{S}(\pi, \pi)}{\bar{S}(0,0)}(T)$ имеют хорошо выраженные максимумы при некоторой характеристической температуре T_{cr}^5 . Причем, для всех составов и давлений она близка к величине $0.5\Delta_s$. Мы полагаем, что температуру T_{cr} можно связать с переходом от активированного режима релаксации к режиму, который можно условно назвать «парамагнитным». В нем вклад $\bar{S}(\pi, \pi)$ постепенно входит в насыщение и становится почти температурно-независимым. Такое поведение $\bar{S}(\pi, \pi)$ может быть объяснено тем, что в высокотемпературном диапазоне спины $S = 1/2$ ионов Cu^{2+} уже не «чувствуют» влияния внутриангового взаимодействия J_{\perp} , цепочки в лестнице Cu_2O_3 становятся магнитно-независимыми. А, как известно, вклад в скорость СРР при $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$ в 1D Гейзенберговских цепочках спинов $S = 1/2$ не зависит от температуры $\frac{1}{T_1}(\mathbf{q} = (\pi, \pi)) = \text{const}$ [195].

⁵ По-видимому, куполообразная зависимость $\frac{\bar{S}(\pi, \pi)}{\bar{S}(0,0)}(T)$ имеет место и в случае CaO , 1 бар, но, к сожалению, данные при $T > \Delta_s/2 = 300$ К отсутствуют.

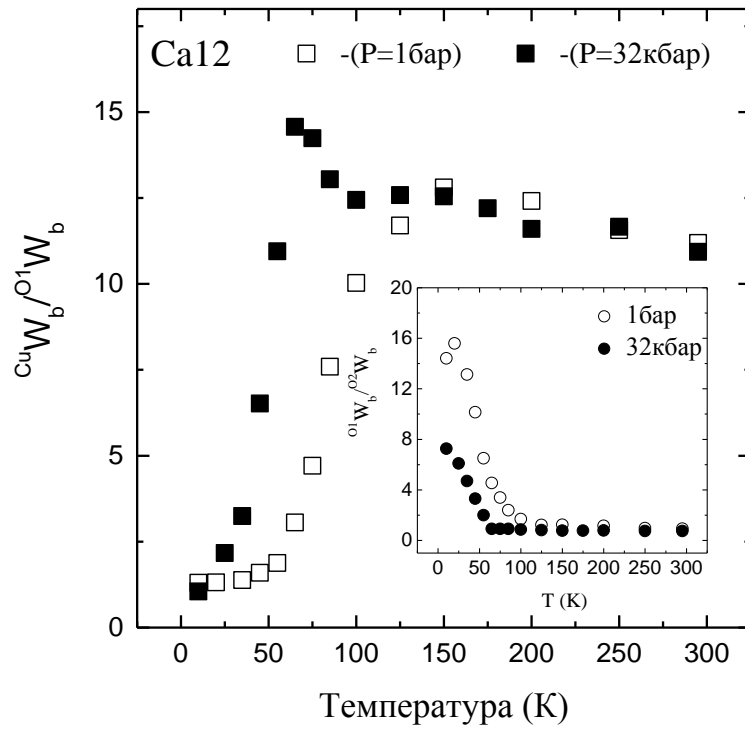


Рисунок 4.29 – Температурные зависимости отношений нормированных скоростей СРР $\frac{Cu1W_b}{O1W_b}$ и $\frac{O1W_b}{O2W_b}$ в соединении Ca12 при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом давлении.

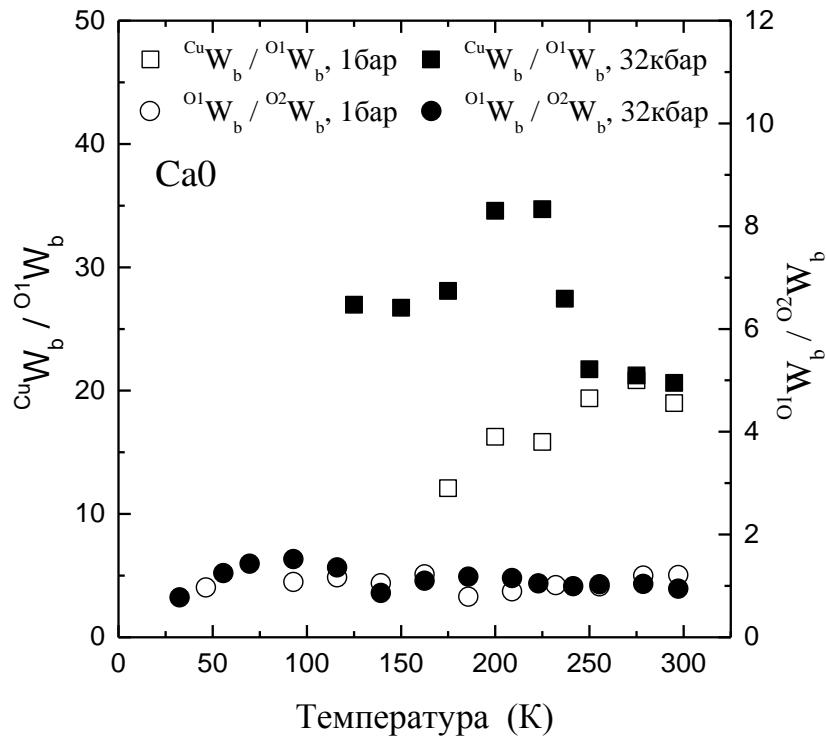


Рисунок 4.30 – Температурные зависимости отношений нормированных скоростей СРР $\frac{Cu1W_b}{O1W_b}$ и $\frac{O1W_b}{O2W_b}$ в соединении Ca0 при давлениях $P = 1$ бар и $P = 32$ кбар.

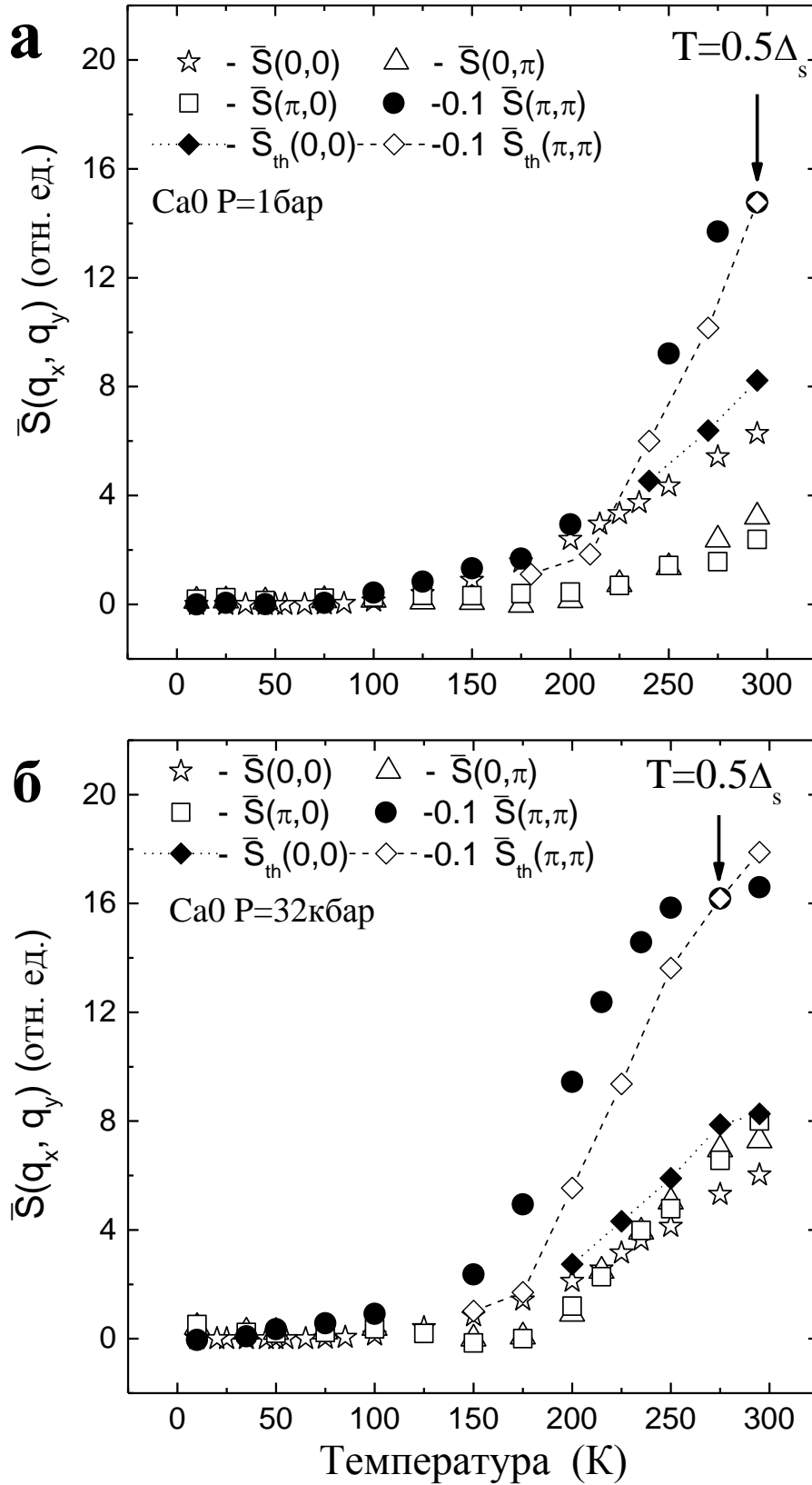


Рисунок 4.31 – Температурные зависимости ДСФ $\bar{S}(q_x, q_y)$ в CaO при нормальном атмосферном (а) и высоком гидростатическом (б) давлениях. $\bar{S}_{th}(q_x, q_y)$ – ДСФ, рассчитанные в работе [194].

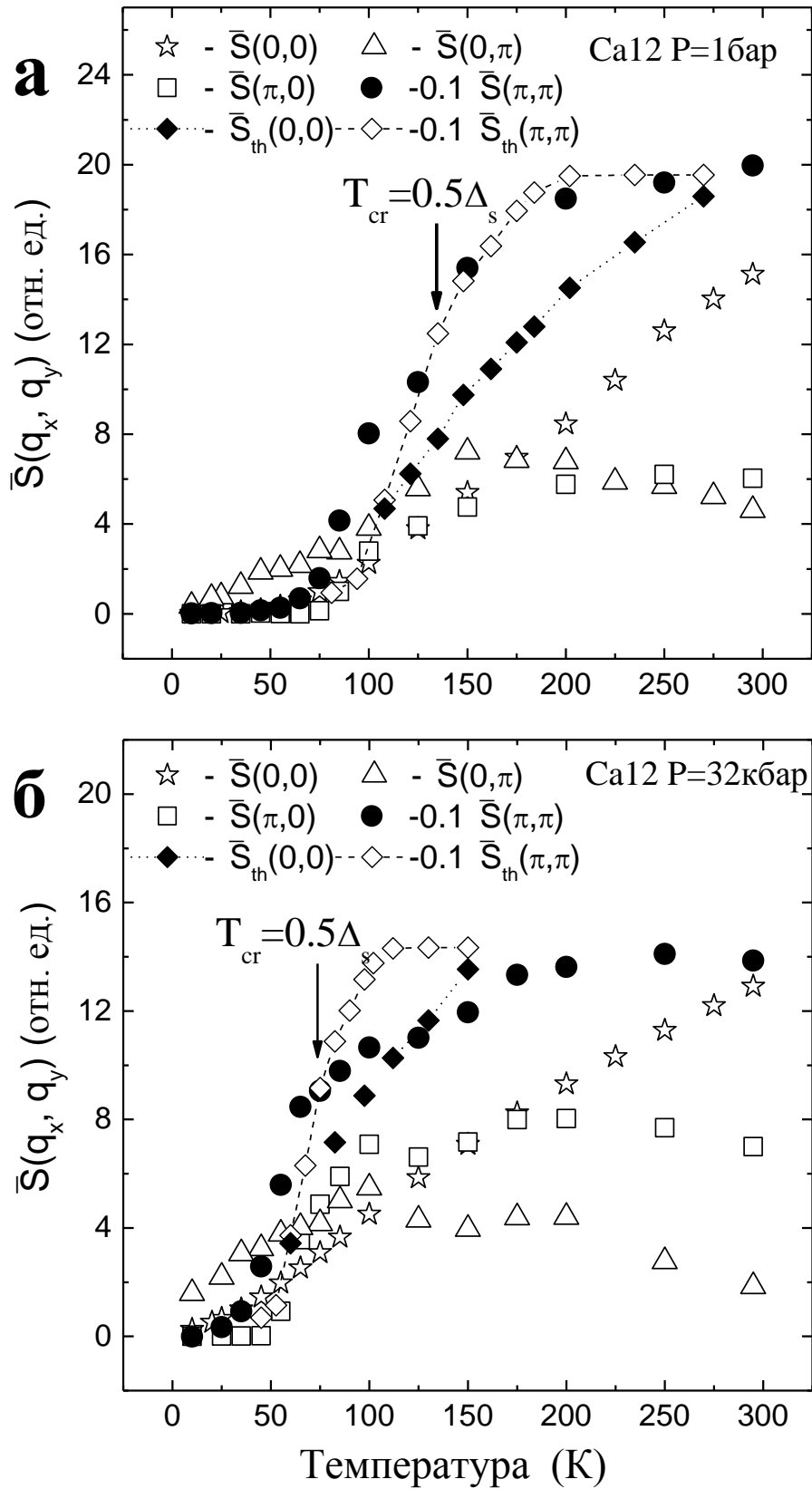


Рисунок 4.32 – Температурные зависимости ДСФ $\bar{S}(q_x, q_y)$ в Ca12 при нормальном атмосферном (а) и высоком гидростатическом (б) давлениях. $\bar{S}_{th}(q_x, q_y)$ – ДСФ, рассчитанные в работе [194].

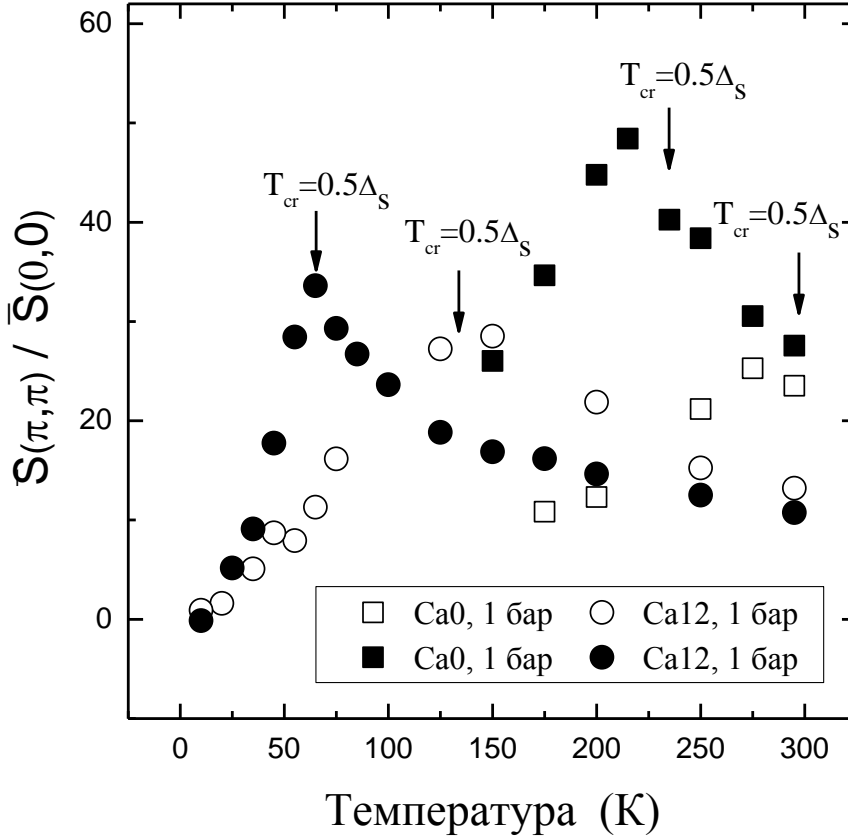


Рисунок 4.33 – Температурная эволюция отношения $\frac{\bar{S}(\pi, \pi)}{\bar{S}(0, 0)}$ в Ca0 и Ca12 при $P = 1$ бар и $P = 32$ кбар.

На языке трех-триплонного механизма релаксации, вносящего основной вклад в $\frac{1}{T_1}(\mathbf{q} = (\pi, \pi))$, такое поведение этого вклада можно понять следующим образом. С повышением температуры, с одной стороны, растет число связанных двух-триплонных состояний, имеющих щель $2\Delta_S$ и участвующих в трех-триплонном механизме рамановского рассеяния. С другой стороны, с ростом температуры значительно подавляются АФ корреляции и, следовательно, уменьшается вероятность реализации трех-триплонного рассеяния. Влияния этих двух процессов на скорость СРР компенсируют друг друга, и в результате $\frac{1}{T_1}(\mathbf{q} = (\pi, \pi)) = const$. С другой стороны, было теоретически предсказано, что однородный вклад в СРР в цепочках полужелтых спинов пропорционален температуре, $\frac{1}{T_1}(\mathbf{q} = 0) \propto T$ [195], что мы и наблюдаем на рисунках 4.31 и 4.32.

Сравним теперь наши экспериментально полученные температурные зависимости $\bar{S}(\pi, \pi)$ и $\bar{S}(0, 0)$ с соответствующими ДСФ, рассчитанными Наефом и Вонгом [194] для различных величин отношений J_{\perp}/J_{\parallel} . Наилучшее соответствие между теорией и экспериментом достигается при отношении $J_{\perp}/J_{\parallel} = 0.6$. На рисунках 4.31 и 4.32 пунктирными линиями со значками показаны результаты расчета $\bar{S}(\pi, \pi)$ и $\bar{S}(0, 0)$, выполненные в [194] для $J_{\perp}/J_{\parallel} = 0.6$. Для

удобства сравнения экспериментальных и теоретических данных последние были нормированы на множитель $\bar{S}(\pi, \pi, T_{cr})/\bar{S}_{th}(\pi, \pi, T_{cr})$, представляющий собой отношение экспериментального и теоретического значения $\bar{S}(\pi, \pi)$ при $T_{cr} = 0.5\Delta_s$. За исключением случая Ca12, $P = 32$ кбар, теоретические расчеты находятся в довольно хорошем согласии с нашими экспериментальными результатами. Это согласие, по-видимому, было бы еще лучше при $J_{\perp}/J_{\parallel} = 0.5$, но Наеф и Вонг ограничились в своих расчетах случаями $0.6 \leq J_{\perp}/J_{\parallel} \leq 5$ (отметим, что такое же отношение $J_{\perp}/J_{\parallel} = 0.5$ было получено в работе [196]). Соответствие экспериментальных результатов теоретическим говорит о том, что теория недопированных несвязанных между собой спиновых лестниц, которую использовали авторы [194], вполне применима и для слабодопированных лестниц, к коим, безусловно, относится состав Ca12.

Ситуация, однако, меняется при переходе к случаю Ca12 под высоким гидростатическим давлением. Здесь значения величин $\bar{S}(\pi, \pi)$ и $\bar{S}(0,0)$ при $T_{cr} = 0.5\Delta_s$ в 1.5 – 2 раза меньше, чем в трех других случаях, представленных на рисунках 4.31 и 4.32а. Одновременное уменьшение этих величин не может быть объяснено изменением отношения J_{\perp}/J_{\parallel} . Кроме того, соответствие между рассчитанными и полученными экспериментально температурными зависимостями $\bar{S}(\pi, \pi)$ и $\bar{S}(0,0)$ оставляет желать лучшего. В этом случае теория недопированной лестницы уже не работает. По-видимому, неспаренные подвижные дырки, которые проявляют себя и в остаточном спиновом сдвиге при низких температурах, ослабляют АФ корреляции ближнего порядка в спиновых лестницах и тем самым уменьшают вклад низкочастотных спиновых флуктуаций с $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$. Таким образом, применение теории недопированной спиновой лестницы ограничивается случаем, когда квазичастичная щель $\Delta_{QP} = E_B/2$, характеризуемая энергией связи дырок в квазичастичных парах (см. главу 1), больше, чем спиновая щель Δ_s . Действительно, в этом случае дырки спарены уже при достаточно высоких температурах и не играют важной роли в низкотемпературных свойствах спиновой лестницы. Мы полагаем, что в случаях Ca0 ($P = 1$ бар, 32 кбар) и Ca12 ($P = 1$ бар) $\Delta_{QP} > \Delta_s$, а в Ca12 ($P = 32$ кбар) $\Delta_{QP} < \Delta_s$. Поэтому при описании свойств сверхпроводящего Ca12 необходимо учитывать эти квазичастичные возбуждения, лежащие внутри спиновой щели Δ_s .

$\bar{S}(0, \pi)$ и $\bar{S}(\pi, 0)$ вклады. Обратимся далее к компонентам ДСФ $\bar{S}(0, \pi)$ и $\bar{S}(\pi, 0)$. Они характеризуют соответственно силу АФ корреляций вдоль рангов и направляющих спиновой лестницы. В присутствии сильных синглетных корреляций (которые, по сути, являются АФ корреляциями ближнего порядка) между спинами на одном и том же ранге вклад процессов рассеяния в $\bar{S}(0, \pi)$ велик. И наоборот, этот вклад уменьшается, когда отдельные медно-кислородные цепочки в лестнице становятся менее связанными при повышении температуры. Образец Ca12 прекрасно иллюстрирует вышесказанное. Как показано во вставке рисунка 4.29,

отношение $\frac{o^1W_b}{o^2W_b} = \frac{\bar{S}(0,0)+\bar{S}(0,\pi)}{\bar{S}(0,0)+\bar{S}(\pi,0)}$ в соединении Ca12 демонстрирует резкий рост ниже $T = 0.5\Delta_s$, как при нормальном атмосферном, так и при высоком гидростатическом давлениях. Выше было показано, что при $T \approx 10$ К вклады $\bar{S}(\pi, \pi)$ и $\bar{S}(\pi, 0)$ в Ca12 приближаются к 0. Тогда получаем, что при низких температурах вклад $\bar{S}(0, \pi) \gg \bar{S}(0,0), \bar{S}(\pi, \pi), \bar{S}(\pi, 0)$. Это свидетельствует о том, что в Ca12 при низких температурах имеют место сильные АФ корреляции вдоль рангов, и более слабые АФ корреляции вдоль направляющих лестницы. Необходимо также отметить, что вблизи температуры T_{cr} зависимость $\bar{S}(0, \pi)(T)$ проходит через максимум и уменьшается при дальнейшем повышении температуры. Это является следствием ослабления межцепочечных АФ корреляций в спиновой лестнице Cu_2O_3 при переходе в «парамагнитный» режим, в котором направляющие спиновой лестницы можно считать независимыми друг от друга. Поскольку $T_{cr}(P=32 \text{ кбар}) < T_{cr}(P=1 \text{ бар})$, можно сказать, что высокое давление подавляет АФ корреляции между медно-кислородными цепочками, образующими лестницу, и уменьшает тем самым величину спиновой щели Δ_s . Что касается вклада $\bar{S}(\pi, 0)$, он будет большим в случае слабых синглетных корреляций вдоль рангов и одновременно сильных вдоль направляющих лестницы. Поэтому при низких температурах, при которых цепочки в лестнице сильно связаны, этот вклад, как было показано выше, пренебрежимо мал. Повышение температуры приводит к постепенному распариванию цепочек в лестнице, что способствует росту $\bar{S}(\pi, 0)$. Однако одновременно имеет место и ослабление корреляций вдоль направляющих лестницы, что не способствует возрастанию $\bar{S}(\pi, 0)$. Два этих процесса взаимно компенсируют друг друга в их вкладе в $\bar{S}(\pi, 0)$, поэтому выше T_{cr} он практически не меняется с температурой.

Несколько другая ситуация наблюдается в слабо допированном Ca0, в котором отношение $\frac{o^1W_b}{o^2W_b} = \frac{\bar{S}(0,0)+\bar{S}(0,\pi)}{\bar{S}(0,0)+\bar{S}(\pi,0)} \cong 1$ во всем диапазоне температур. В Ca12, было показано, что при низких температурах $\bar{S}(\pi, 0) \approx 0$. Нет никаких оснований полагать, что этот вклад возрастет в Ca0, в котором корреляции между цепочками лестницы становятся ещё сильнее. Тогда выполнение вышеприведенного равенства возможно только при $\bar{S}(0, \pi) \approx 0$. Последнее означает, что в Ca0 имеются значительно более сильные, чем в Ca12, АФ (синглетные) корреляции вдоль направляющих лестницы. С повышением температуры ослабляются корреляции как вдоль рангов, так и вдоль направляющих лестницы, а потому величины $\bar{S}(\pi, 0)$ и $\bar{S}(0, \pi)$ в Ca0 сравнимы во всем температурном диапазоне.

Подводя итоги исследования спин-решеточной релаксации в спин-лестничных системах $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом давлениях можно утверждать следующее. Скорость СРР в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ имеет в основном три вклада. Первый, коррингоподобный, пропорциональный температуре, связан со свободными неспаренными

носителями. Он вносит вклад в однородную часть ДСФ $\bar{S}(0,0)$ и проявляется в низкотемпературных диапазонах зависимостей $\frac{1}{T_1}(T)$ в составах с $x \geq 5$. Второй вклад обусловлен двух-триплонными процессами рассеяния. Он пропорционален $e^{-\frac{\Delta_s}{T}}$, т. е. является термически активированным и также входит в однородную часть ДСФ $\bar{S}(0,0)$. Третий вклад связан с процессами трех- и четырех-триплонного рассеяния. Энергия активации этих процессов $E_A \geq 2\Delta_s$ [166]. Кроме того, они вносят вклад в неоднородные части ДСФ $\bar{S}(\pi, \pi)$, $\bar{S}(0, \pi)$ и $\bar{S}(\pi, 0)$. Неоднородные вклады, с одной стороны, имеют большие энергии активации ($E_a \geq 2\Delta_s$), чем однородный вклад ($E_a = \Delta_s$), но, с другой стороны, эти вклады могут существенно усиливаться присутствием в системе АФ корреляций ближнего порядка [197, 193]. Именно это и происходит в системе $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. В составе Ca12 при $T \approx 10$ К на рангах спиновой лестницы находятся спиновые синглеты (АФ скоррелированные спины). На направляющих спиновой лестницы таких синглетов нет. Подобная спиновая конфигурация усиливает вклад $\bar{S}(0, \pi)$, поэтому при $T \approx 10$ К мы имеем $\bar{S}(0, \pi) \gg \bar{S}(0,0)$, $\bar{S}(\pi, \pi)$, $\bar{S}(\pi, 0)$. С ростом температуры вследствие активационного механизма релаксации увеличиваются все 4 компоненты ДСФ. Причем уже при $T \geq \Delta_s/6$ вклад $\bar{S}(\pi, \pi)$ становится преобладающим. Это обусловлено, с одной стороны, наличием сильных АФ корреляций в системе, усиливающих $\bar{S}(\pi, \pi)$, а с другой стороны, меньшей энергией активации $E_a = 2\Delta_s$ по сравнению с $E_a \sim 3\Delta_s$ [166] других процессов рассеяния, вносящих вклад в $\bar{S}(0, \pi)$ и $\bar{S}(\pi, 0)$.

Выше некоторой характеристической температуры $T_{cr} = 0.5\Delta_s$ рост всех неоднородных вкладов в ДСФ прекращается: $\bar{S}(\pi, \pi)$ и $\bar{S}(\pi, 0)$ входят в насыщение и становятся T -независимыми, а $\bar{S}(0, \pi)$ даже демонстрирует уменьшение. Такое поведение этих вкладов объясняется конкуренцией двух процессов, идущих при возрастании температуры, а именно: увеличением количества триплов, участвующих в рассеянии, и ослаблением АФ корреляций между соседними спинами. Первый процесс увеличивает значения $\bar{S}(q_x, q_y)$, второй уменьшает. Однородный же вклад при $T > T_{cr}$ пропорционален температуре $\bar{S}(0,0) \propto T$, как и должно быть в 1D Гейзенберговской цепочке полуцелых спинов, в которые превращается спиновая лестница при высоких температурах. Все вышесказанное в основном справедливо и для состава Ca0. Отличием является только отсутствие в Ca0 корринговского вклада в СРР по причине отсутствия в Ca0 свободных носителей, а также более сильные, чем в Ca12, синглетные корреляции вдоль направляющих спиновой лестницы, что проявляется в малом вкладе $\bar{S}(0, \pi) \approx 0$ при низких температурах.

Интересно также отметить, что наши экспериментальные результаты, в случаях Ca0 ($P = 1$ бар, 32 кбар) и Ca12 ($P = 1$ бар) удовлетворительно описываются теорией

недопированных, изолированных спиновых лестниц при отношении $J_{\perp}/J_{\parallel} = 0.5$ [194]. Однако в случае Ca12 ($P = 32$ кбар), когда, по нашему мнению, спиновая лестница достаточно сильно допирована одиночными, подвижными даже при низких температурах, носителями, данная теория уже не работает. То есть для описания низкотемпературных свойств сверхпроводящего Ca12 необходимо учитывать спиновые возбуждения, лежащие ниже Δ_s .

4.5 Неоднородное состояние электронной системы в спиновых лестницах



4.5.1 Низкочастотные зарядовые возбуждения в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом давлениях

Исходя из сказанного в предыдущих главах, можно утверждать, что спин-лестничная система $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ имеет спин-жидкостное основное состояние с конечной спиновой щелью и дальним антиферромагнитным порядком при $x \geq 9$ [48], сосуществующим со спиновыми синглетами и дырочными парами при низких температурах. Дырки, допируемые в лестничный Cu_2O_3 -слой соединения Ca_x , образуют пары при температурах много выше температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c , а ниже T_c образуют сверхпроводящий конденсат. При этом возникает вопрос, определяются ли электронные свойства Ca_x в нормальном состоянии поведением индивидуальных частиц или же они обусловлены коллективными эффектами типа волн зарядовой плотности. Какое именно основное состояние является конкурирующим к сверхпроводящему состоянию (СС) в спиновых лестницах и каковы микроскопические причины смещения баланса в сторону СС, возникающего под высоким давлением? Одним из кандидатов на состояние, конкурирующее с СС, является состояние ВЗП. В ряде спектроскопических исследований купратов $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ были обнаружены признаки существования в Cu_2O_3 -слоях состояния ВЗП [198, 199, 200, 201, 202, 203, 204]. Однако в этих работах интерпретации экспериментальных результатов существенно отличаются. Согласно данным оптической спектроскопии [199, 200, 202] волны зарядовой плотности в лестничном слое $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ наблюдаются в составах с $0 \leq x \leq 9$ и исчезают при $x > 9$. Причем в диапазоне $0 \leq x < 9$ ВЗП являются двумерными, а при $x = 9$ имеют 1D характер. Напротив, в исследованиях методом рамановской спектроскопии [198] обнаружено одномерное ВЗП состояние во всех составах вплоть до $x = 12$. В экспериментах по резонансному рентгеновскому рассеянию [201, 203, 204] было показано, что в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ в составах с $x = 0$ и $x = 10-12$ реализуется так называемый дырочный кристалл – связанные состояния дырка-дырка, упорядоченные в периодическую структуру. Дырочный кристалл в спиновой лестнице Ca_x представляет собой, по мнению авторов [201, 203, 204], стоячую волну зарядовой плотности, соизмеримую с периодом решетки. Так, в $\text{Ca}0$ период ВЗП составляет пять, а в составах $\text{Ca}10$ - $\text{Ca}12$ три параметра решетки c .

Для возможного прояснения ситуации с состоянием ВЗП в спиновых лестницах мы выполнили ЯМР-измерения скорости СРР на ядрах кислорода ^{17}O и меди ^{63}Cu монокристаллов $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($\text{Ca}0$) и $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($\text{Ca}12$) с различной степенью дырочного допирования Cu_2O_3 -слоев в

температурном диапазоне $T = (10-300)$ К в магнитном поле 94 кЭ [205].

На рисунке 4.34 представлены температурные зависимости скоростей ядерной спин-спиновой релаксации (ССР) $^{17}(1/T_2)$ и $^{63}(1/T_2)$ для составов Ca0 и Ca12. Значения $^{17}(1/T_2)$ на позициях кислорода O1 и O2 оказались одинаковыми во всем диапазоне температур эксперимента. В слабо допированном купрате Ca0 наблюдается монотонное изменение с температурой скорости затухания сигнала эха ядер ^{17}O и ^{63}Cu . В то же время в сверхпроводящем Ca12 $^{17}(1/T_2)$ и $^{63}(1/T_2)$ имеют выраженные пики при температурах $T = 25$ К и $T = 45$ К, соответственно. При этом характер затухания спинового эха $M(2\tau)$ изменяется с гауссова $\exp\left[-0.5\left(\frac{2\tau}{T_{2G}}\right)^2\right]$ (см. выражение (3.8)) выше области температур существования пиков на экспоненциальный $\exp\left[-\frac{2\tau}{T_{2L}}\right]$ в области пиков.

Вблизи $T = 45$ К отношение скоростей $^{63}(1/T_2)/^{65}(1/T_2) = 1.14$ для двух изотопов меди ^{63}Cu и ^{65}Cu ближе к отношению квадратов их ядерных квадрупольных моментов $(^{63}Q/^{65}Q)^2 = 1.17$, чем к отношению квадратов магнитных моментов $(^{63}\gamma/^{65}\gamma)^2 = 0.87$. Это указывает на то, что пик в скорости релаксации вызван флуктуациями градиента электрического поля (ГЭП). Флуктуации ГЭП, в свою очередь, вызывают флуктуации частоты прецессии ядерных спинов с амплитудой $\Delta \propto ^{17,63}Q^2$ и временем корреляции τ_c . Скорость затухания спинового эха $1/T_2$ в этом случае достигает своего максимального значения при $\Delta\tau_c = 1$ и может быть выражена

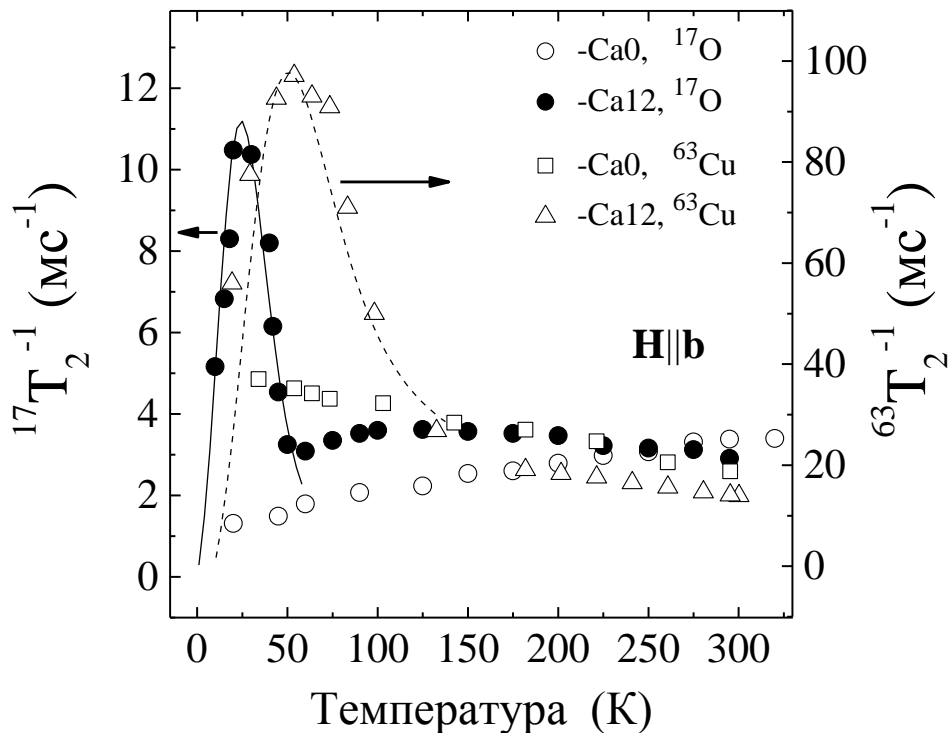


Рисунок 4.34 – Температурные зависимости $^{17,63}(1/T_2)$ в Ca0 и Ca12. Сплошная и штриховая линии – результаты аппроксимации данных выражением (4.60).

эмпирической формулой [206]:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\Delta^2 \tau_c}{1 + (\Delta \tau_c)^2}. \quad (4.59)$$

Тогда из выражения $\left(\frac{1}{T_2}\right)_{max} = \frac{\Delta}{2} = \frac{1}{2\tau_c}$ получаем, что амплитуды флуктуаций частот прецессии ядерных спинов ^{63}Cu и ^{17}O составляют $^{63}\Delta \cong 200$ кГц, $^{17}\Delta \cong 24$ кГц, а $\tau_c(T = 45 \text{ K}) = 5$ мкс, $\tau_c(T = 25 \text{ K}) = 45$ мкс. В предположении термически активированной зависимости времени корреляции $\tau_c = \tau_\infty \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)$, где E_a – энергия активации, выражение (4.59) может быть переписано в виде:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\Delta^2 \tau_\infty \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)}{1 + (\Delta \tau_\infty)^2 \exp\left(\frac{2E_a}{k_B T}\right)}. \quad (4.60)$$

Температурные зависимости $^{17,63}(1/T_2)$ в Ca12 были аппроксимированы выражением (4.60) при фиксированных значениях $\Delta = 2(1/T_2)_{max}$. В результате аппроксимации данных были получены одни и те же значения $\tau_\infty = 6(1) \cdot 10^{-7}$ с и $E_a = 100(10)$ К для $^{17}(1/T_2)$ и $^{63}(1/T_2)$. Это говорит о том, что спин-спиновая релаксация ядер меди и кислорода обусловлена одним и тем же процессом, вызывающим флуктуации частот прецессии этих ядер.

Экспоненциальный характер затухания спинового эха, квадрупольный механизм релаксации в области температур, где наблюдаются пики в $^{17,63}(1/T_2)$, а также возможность аппроксимации этих пиков выражением (4.60) позволяют утверждать, что спин-спиновая релаксация ядерных моментов ^{17}O и ^{63}Cu обусловлена низкочастотными ($\tau_c \sim T_2$) флуктуациями ГЭП, которые постепенно замедляются с понижением температуры. Такие флуктуации могут быть вызваны движением либо электронных, либо ионных зарядов. В настоящее время отсутствуют свидетельства столь низкочастотных решеточных флуктуаций в спин-лестничных системах. Наиболее вероятно, что флуктуации ГЭП связаны с нестабильностью в системе электронных зарядов.

Механизм квадрупольной ССР заключается в следующем. Квадрупольное взаимодействие, как известно, вносит поправки в энергетические уровни ядерных спинов. Следовательно, оно может изменять частоту прецессии ядерных спинов или, что то же самое, частоту ЯМР. При измерении ССР методом спинового эха статическое распределение по образцу значений ГЭП не дает вклада в $1/T_2$, поскольку при таком методе измерения T_2 влияние

ГЭП на релаксацию в первой половине эксперимента полностью компенсируется влиянием ГЭП на спин-систему во второй половине эксперимента [207, 208, 209]. В случае быстро флуктуирующего ГЭП с $\tau_c \ll T_2$ квадрупольный вклад в $1/T_2$ также будет стремиться к нулю вследствие усреднения значений ГЭП на позициях релаксирующих ядер. Максимальный вклад ГЭП будет вносить в $1/T_2$, когда время τ_c , характеризующее флуктуации ГЭП, сравнимо со временем полной расфазировки спинового пакета в плоскости xy , т. е. со временем T_2 [207, 208, 209]. Поэтому отсутствие пиков в температурных зависимостях $^{17,63}1/T_2$ в образце CaO может быть обусловлено как слишком медленными флуктуациями ГЭП в диапазоне $T = 10 - 300$ К (и тогда его нужно искать при $T > 300$ К), так и малой концентрацией дырок в лестничном слое.

Оценим далее амплитуду $^{63}\Delta$ при перескоке дырки с одного гибризованного комплекса Cu-O_4 на другой. Квадрупольная поправка в резонансную частоту центрального перехода ($m = -1/2 \leftrightarrow +1/2$) определяется третьим слагаемым в выражениях (4.5) – (4.7). В случае ^{63}Cu и $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$ это слагаемое равно:

$$v_{res,b}^Q(m = 1/2) = \frac{v_{Q,b}^2 \eta^2}{12 v_0}. \quad (4.61)$$

Сначала оценим решеточный вклад в квадрупольную частоту $v_{Q,b}$, воспользовавшись выражением (4.32), значением $^{63}v_{Q,b}(T = 45 \text{ К}) = 15.7$ МГц и оценкой $n_{3d} = 0.028$ (см. раздел 4.3) в предположении равномерного распределения подвижных дырок по позициям ионов Cu1 , O1 , O2 . Этот вклад составляет $v_{Q,1} \approx -63.5$ МГц. В отсутствие дырки, когда ион меди находится в состоянии Cu^{2+} , квадрупольная частота $v_{Q,0} = v_{Q,1} + v_{3d,0} = -63.5 + 77 = 13.5$ МГц. Когда дырка локализуется в гибризованном комплексе Cu-O_4 , то квадрупольная частота будет равна $v_{Q,1} = v_{Q,0} + v_{3d,0}k_{\text{Cu}} = 13.5 + 77k_{\text{Cu}}$, где k_{Cu} – часть дырки, приходящаяся на $\text{Cu}3d$ -орбиталь. Тогда амплитуда Δ будет равна:

$$\Delta = \frac{\eta^2}{12 v_0} (v_{Q,1}^2 - v_{Q,0}^2) = \frac{\eta^2}{12 v_0} ((77k_{\text{Cu}})^2 + 2079k_{\text{Cu}}). \quad (4.62)$$

Используя $\eta = 0.44$, $v_0 = 106$ МГц, получаем:

$$\Delta = 0.9k_{\text{Cu}}^2 + 0.32k_{\text{Cu}}. \quad (4.63)$$

Величина $\Delta = 200$ кГц, найденная нами экспериментально, получается, если $k_{\text{Cu}} = 0.33$, т. е. когда треть дырки в кластере CuO_4 приходится на $3d$ -орбиталь иона меди.

Данная оценка подтверждает сделанное ранее предположение, что пики в скорости ССР ^{63}Cu и ^{17}O в образце Ca12 обусловлены низкочастотными перескоками дырок с одного узла решетки на другой. Этот процесс перескоков характеризуется временем корреляции τ_c . Как было выяснено в разделе 4.3, в Ca12 при низких температурах в слое Cu_2O_3 имеется лишь одна дырка на формульную единицу. При этом флуктуации ГЭП вносят вклад в ССР *всех* ядер меди в лестничном слое. Это выражается в одноэкспоненциальной зависимости $M(2\tau)$. Такое возможно только в том случае, когда за время эксперимента $\tau_{\text{exp}} \sim T_2$ дырка успевает пробежать по 14 Cu–O₄-комплексам в слое Cu_2O_3 . Таким образом, τ_c , которое мы находим в эксперименте, – это время, за которое дырка пробегает по четырнадцати позициям Cu1. Тогда время жизни дырки на одном узле решетки будет составлять $\tau_1 \approx \tau_c/14$: $\tau_1(T = 45 \text{ K}) = 0.36 \text{ мкс}$, $\tau_1(T = 25 \text{ K}) = 3.2 \text{ мкс}$.

В следующем разделе будет показано, что в Ca12 при $P = 1$ бар и $T = 45 \text{ K}$ почти все дырки в Cu_2O_3 -слое являются спаренными. Данные пары удерживаются внутри одной спиновой лестницы, перемещаясь, главным образом, вдоль оси c кристалла [43]. При этом в Ca12 при $T = T_0 = 60 \text{ K}$ имеет место переход от металлического к полупроводниковому характеру электропроводимости вдоль оси c . Полученные в этом разделе результаты свидетельствуют о том, что с понижением температуры движение дырочных пар замедляется: частоты их перескоков с узла на узел $1/\tau_1$ экспоненциально уменьшаются с температурой. Однако однозначно ответить на вопрос, реализуется ли в составе Ca12 при низких температурах статическая волна зарядовой плотности, не представляется возможным. К сожалению, распределение дырки внутри кластера Cu–O₄ оказалось таково, что разности резонансных частот ядер ионов c локализованной дыркой и без нее, составляющие для Cu1 $^{63}\Delta = 200 \text{ кГц}$, а для O1, O2 $^{17}\Delta = 22 \text{ кГц}$, не превышают соответствующие ширины линий ЯМР этих изотопов при низких температурах. Следовательно, линии ЯМР, соответствующие ядрам, на ионах которых локализованы дырки, не разрешены от линии ЯМР ядер других ионов.

На рисунке 4.35 представлено сравнение температурных зависимостей скоростей ССР $^{63}(1/T_2)$ в Ca12 при нормальном атмосферном давлении и высоком гидростатическом давлении $P = 17$ кбар. Из аппроксимации данных, соответствующих давлению 17 кбар, были получены значения $^{63}\Delta \cong 200 \text{ кГц}$, $\tau_c(T = 15 \text{ K}) = 5 \text{ мкс}$, $\tau_\infty = 5(1) \cdot 10^{-7} \text{ с}$ и $E_a = 34(3) \text{ K}$. Как видим, даже сравнительно невысокое давление $P = 17$ кбар существенно сокращает значения времени корреляции τ_c и энергии активации E_a . Полученный результат свидетельствует о том, что приложенное внешнее давление существенно увеличивает подвижность дырок в лестничных слоях Cu_2O_3 , что согласуется с результатами транспортных исследований при высоких гидростатических давлениях [43, 44, 45].

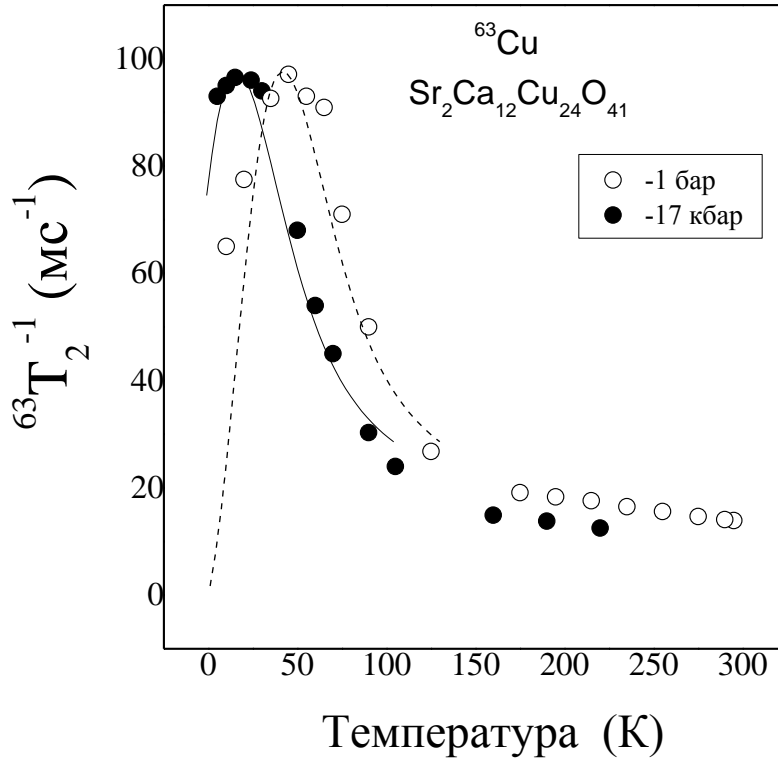


Рисунок 4.35 – Температурные зависимости $^{63}(1/T_2)$ в Ca12 при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом давлениях. Сплошная и штриховая линии – результаты аппроксимации данных выражением (4.60).

Если в составах $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ с высоким содержанием Ca ($x \geq 10$) при нормальном давлении и низких температурах реализуется состояние ВЗП, то еще одна важная роль высокого давления в стабилизации сверхпроводящего состояния в Ca_x , помимо увеличения концентрации носителей в слое Cu_2O_3 , заключается в увеличении подвижности носителей. Это увеличение подвижности смещает баланс между конкурирующими основными состояниями, ВЗП и СС, в сторону последнего.

4.5.2 Микроскопически неоднородное распределение спиновой и зарядовой плотности в Cu_2O_3 -слоях купратов $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$: исследование методом ДРСЭ

В ряде работ было показано, что характерной особенностью медно-кислородных слоев в ВТСП-купратах является корреляция в распределении зарядовой и спиновой плотности в слое [210, 211]. Неоднородное распределение заряда коррелирует с неоднородным распределением спиновой плотности, характеризующейся локальной спиновой восприимчивостью $\chi'(r_j)$.

На рисунках 4.36 и 4.37 представлены спектры ЯМР ^{17}O в соединениях Ca0 и Ca12 при

$\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ в температурном диапазоне $T = 45 - 295$ К. Спектры включают линию центрального перехода ($m = 1/2 \leftrightarrow -1/2$) и две пары сателлитов для каждой позиции кислорода (O1, O2, O3). Из сателлитных линий наиболее интенсивны и явно выражены первая пара сателлитных линий позиции O1. Остановимся на их рассмотрении. Обращает на себя внимание четкая асимметрия этих линий в составе Ca12. Низкочастотный сателлит представляет собой узкую одиночную линию, в то время как высокочастотный сателлит гораздо более уширен и даже имеет признаки расщепления при $T \leq 100$ К. Такая необычная форма спектров ЯМР ^{17}O в Ca12 не является дефектом или погрешностью их экспериментальной регистрации. Эти спектры записывались в разных странах, на разном оборудовании и даже на разных монокристаллах Ca12. Всякий раз данная особенность спектров воспроизводилась. Как было описано выше (разделы 4.1 – 4.3), положение линии ЯМР определяется величиной ее магнитного сдвига K , характеризующего спиновую плотность на ядре, и параметрами ГЭП ν_Q и η , характеризующими распределение зарядов вокруг ядра (см. выражения (4.5) – (4.7)).

Возрастание квадрупольной частоты приводит к увеличению расстояния между сателлитами (принадлежащими одной паре), пропорциональному ν_Q , оставляя почти неизменным положение линии центрального перехода. Увеличение K приводит к сдвигу всего спектра целиком в сторону более высоких частот. После этого небольшого предисловия поясним, в каком случае можно получить форму спектров, показанных на рисунке 4.37. Предположим, что в образце имеется два сорта ядер кислорода O1 с разными величинами сдвигов K и частот ν_Q . Пусть ядра сорта 1 обладают большими значениями K и ν_Q . За счет большего ν_Q левый сателлит ядер сорта 1 сместится левее (а правый – правее) сателлита ядер сорта 2. Но за счет большего K весь спектр ядер сорта 1 сместится вправо. При этом положения левых сателлитов ядер сортов 1 и 2 совпадут, а между правыми сателлитами ядер сортов 1 и 2 появится значительное расстояние. Что и наблюдается на рисунке 4.37.

Итак, форму спектров на рисунке 4.37 можно объяснить, если предположить, что в образце Ca12 имеются области, характеризующиеся повышенными значениями K и ν_Q . С другой стороны, в разделах 4.1 – 4.3 было показано, что к росту K и ν_Q на позициях кислорода O1 приводит увеличение концентрации носителей в Cu_2O_3 -слое. Таким образом, наши данные свидетельствуют о том, что в Ca12 имеются области с повышенной концентрацией носителей заряда. Возникает вопрос: что представляют собой эти области? Имеют ли они макро- или микроскопические размеры? Что это – обычное макроскопическое фазовое расслоение вещества, или мы имеем дело с микроскопическими неоднородностями типа страйпов? На данные вопросы мы получили ответы, выполнив эксперименты по двойному резонансу спинового эха (см. главу 3).

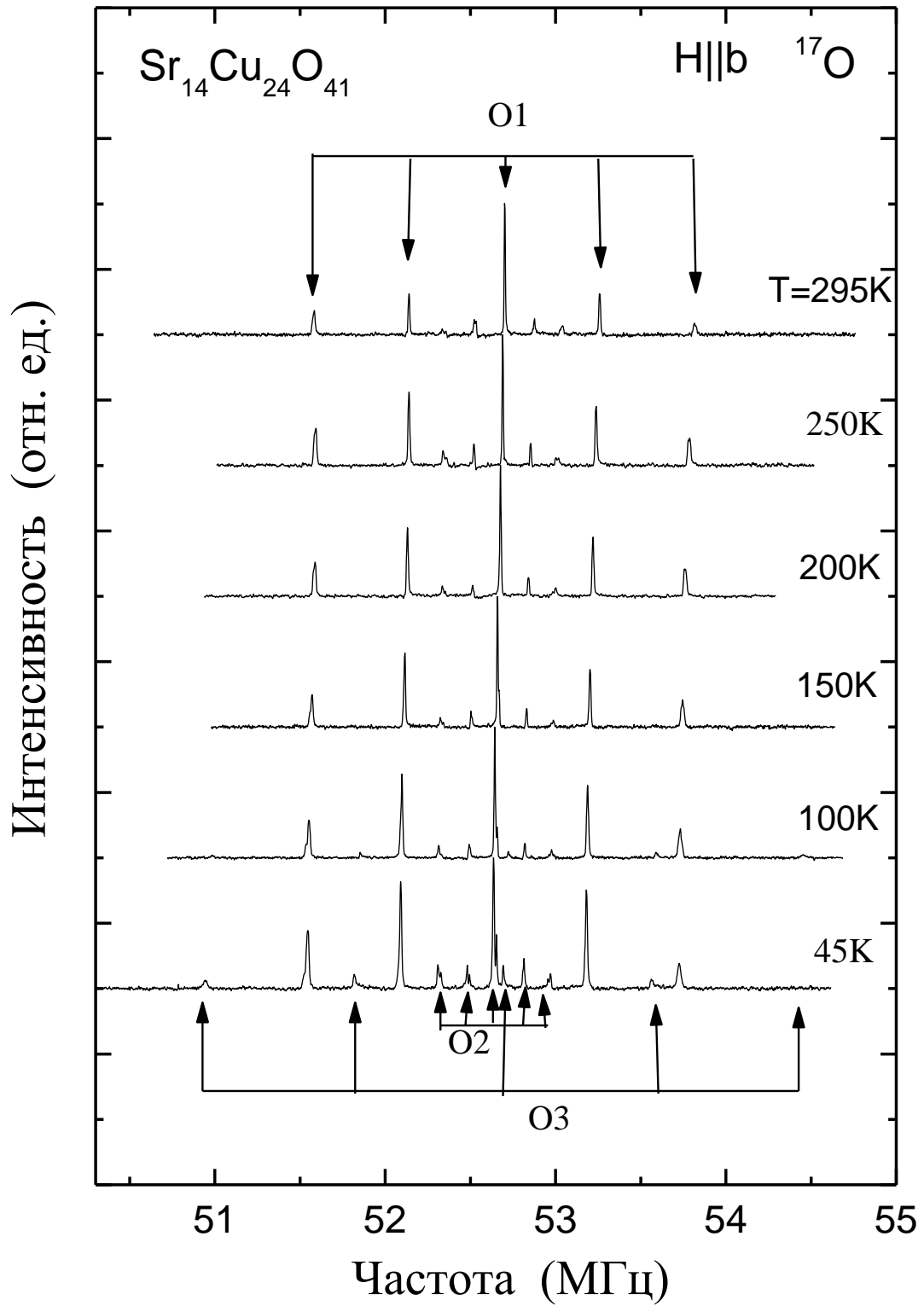


Рисунок 4.36 – Спектры ЯМР ^{17}O в соединении $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ в температурном диапазоне $T = 45 - 295$ К.

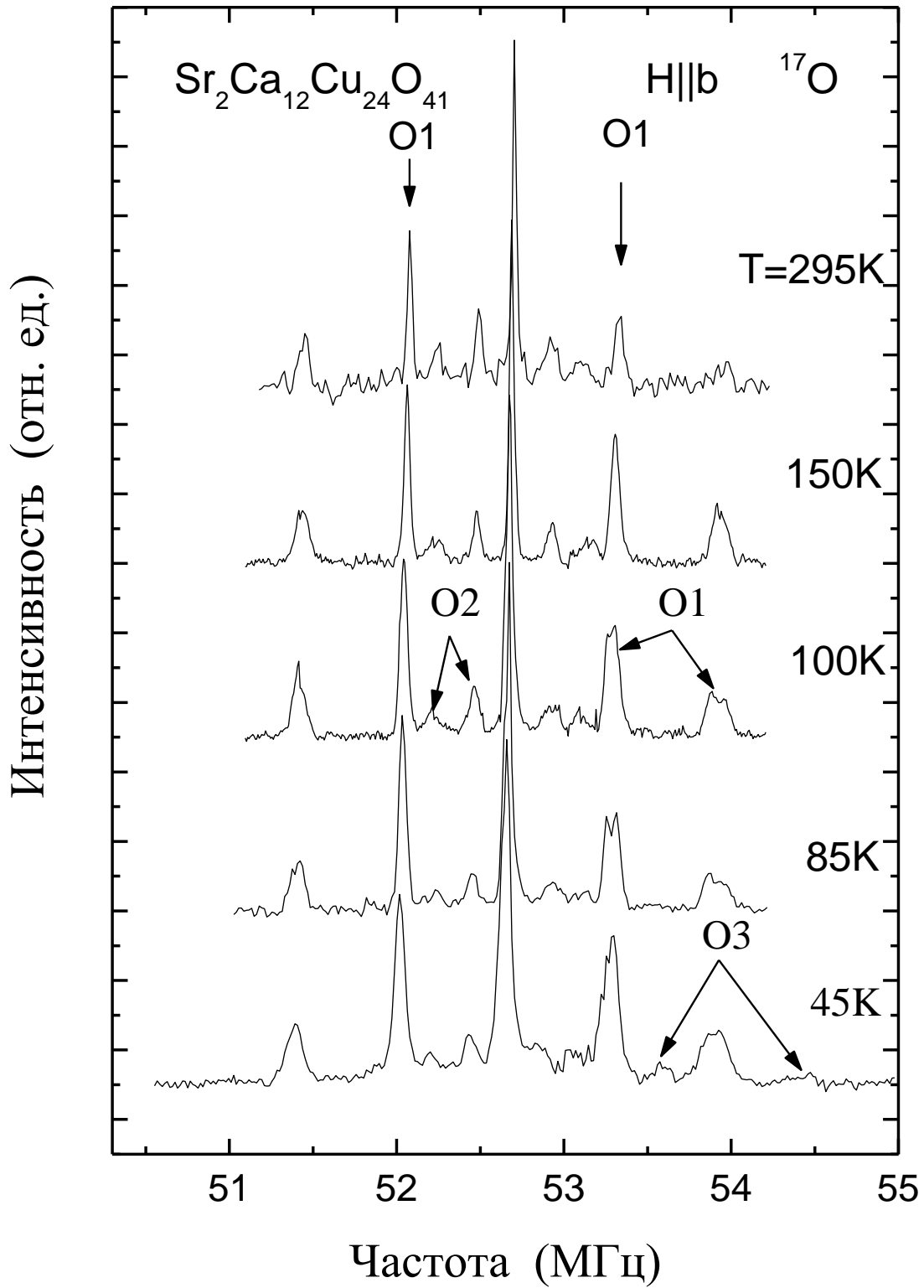


Рисунок 4.37 – Спектры ЯМР ^{17}O в соединении $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ в температурном диапазоне $T = 45 - 295$ К.

Информацию об особенностях пространственной дисперсии спиновой восприимчивости $\chi'(\mathbf{r}_j)$ и сверхтонких электронно-ядерных связях можно получить, исследуя косвенные спин-спиновые взаимодействия (КССВ) 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 КССВ – ${}^{15}J$ по характерному расщеплению линии неоднородно уширенного спектра ЯМР. В данной работе представлены результаты прямых измерений констант КССВ ядер соседних атомов ${}^{17}\text{O}$ – ${}^{63}\text{Cu}$ (${}^{17-63}J$) в оксидах $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ методом ДРСЭ ${}^{17}\text{O}$ – ${}^{63}\text{Cu}$.

Гетероядерное взаимодействие \mathcal{H}_{IS} между ядерным спином I (${}^{17}\text{O}$) и спинами S (${}^{63}\text{Cu}$) содержит два основных вклада:

$$\mathcal{H}_{IS} = \sum_j \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{2r_j^3} (3 \cos^2 \theta_j - 1) I_z S_{jz} + \sum_j \hbar^{17-63} J_{1j} I_z S_{jz}. \quad (4.64)$$

Первое слагаемое в (4.64) учитывает классическое дипольное взаимодействие магнитных моментов спинов I и S , имеющих различные ларморовские частоты ν_{0I} и ν_{0S} , соответственно. Дипольный вклад зависит от θ – угла между направлением магнитного поля и вектором \mathbf{r} , соединяющим взаимодействующие ядра атомов O и Cu . Второе слагаемое описывает косвенное взаимодействие $\mathcal{H}_{IS,\text{ind}}$ ядерных спинов I и S . В оксидах $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ взаимодействие $\mathcal{H}_{IS,\text{ind}}$ является анизотропным, поскольку, как было установлено ранее в [182], имеет место анизотропия констант СТВ ${}^{17}H_s$ и ${}^{63}H_s$. В выражении (4.64) мы пренебрегли компонентами спин-спинового взаимодействия, содержащими слагаемые $I_x S_x$, $I_y S_y$. Такое приближение справедливо, если разность частот прецессии соседних взаимодействующих спинов много больше ${}^{17-63}a = {}^{17-63}J + {}^{17-63}D$, т. е. $|\nu_I - \nu_j| \gg |{}^{17-63}a|$ [212]. Поскольку ларморовские частоты ядер ${}^{17}\text{O}$ и ${}^{63}\text{Cu}$ в магнитном поле $H_0 = 94$ кЭ различаются на десятки МГц, упрощение гамильтониана до формы (4.64) в данном случае вполне обосновано. Для константы ${}^{17-63}J_{1j}^b$ можно записать выражение:

$${}^{17-63}J_{1j}^b = \gamma_I \gamma_S \hbar \sum_j {}^{17}H_{s,b} {}^{63}H_{s,b} \chi'(\mathbf{r}_j), \quad (4.65)$$

где ${}^{63}H_{s,b} = 120(10)$ кЭ/ μ_B – константа СТВ ядер меди, ${}^{17}H_{s,b} = 70(5)$ кЭ/ μ_B – константа наведенного (transferred) сверхтонкого взаимодействия ядер ${}^{17}I$ с соседним катионным окружением [182].

Характерное время ${}^{17}T_2$ затухания сигнала спинового эха ядер кислорода ${}^{17}M(2\tau)$ определяется, в основном, флуктуациями во времени z – компонент локальных полей, связанных с flip-flop процессами спин-решеточной релаксации T_1 в спиновой динамике спинов S соседних катионов [207]. Наблюдение эволюции ядерной намагниченности спинов I под действием статической части гетероядерных взаимодействий ${}^{17}\text{O}-{}^{63}\text{Cu}$ в CaO и CaF_2 было выполнено в ходе экспериментов по двойному ${}^{17}\text{O}-{}^{63}\text{Cu}$ резонансу спинового эха на двух кристаллографически неэквивалентных позициях кислорода O1 и O2 [182] в лестничной плоскости Cu_2O_3 при температурах $T = 20$ К и $T = 90$ К при ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$. Эксперименты по двойному резонансу спинового эха проводились в два этапа [205]. На первом этапе (вставка на рисунке 4.38) последовательность радиоимпульсов $(\pi/2)_I - \tau - \pi_I$ прикладывалась на частоте ${}^{17}\nu_{\text{O1}} = 56.4$ МГц к спинам I и в момент времени 2τ регистрировалась амплитуда спинового эха ${}^{17}M(2\tau)$. На втором этапе одновременно с импульсом π_I прикладывался дополнительный π_S -импульс на частоте $\nu_{\text{Cu}} \approx 107$ МГц, инвертирующий направление локальных полей от спинов S . В результате амплитуда спинового эха ${}^{17}M(2\tau, \nu_{\text{Cu}})$ в момент 2τ уменьшается по сравнению с ${}^{17}M(2\tau)$. Сигнал двойного резонанса $m(2\tau)$ определяется отношением $m(2\tau) = {}^{17}M(2\tau, \nu_{\text{Cu}})/{}^{17}M(2\tau)$. В общем случае зависимость от времени $m(2\tau)$ имеет вид произведения [209]:

$$m(2\tau) = \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^*}\right) \prod_{n=1}^N A_n \cos({}^{17-63}a\tau) + \text{const}, \quad (4.66)$$

где N – число ближайших соседей; A_n – амплитуды колебаний; T_2^* – характерное время затухания сигнала ДРСЭ, обусловленное другими механизмами спин-спиновой и спин-решеточной релаксации, которые приводят к флуктуациям во времени локального магнитного поля в месте расположения ядер кислорода. Появление осцилляций в сигнале ДРСЭ следует ожидать для почти изолированных пар ядер ${}^{17}\text{O}-{}^{63}\text{Cu}$. В этом случае выражение (4.66) принимает наиболее простой вид:

$$m(2\tau) = A \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^*}\right) \cos({}^{17-63}a\tau) + \text{const}. \quad (4.67)$$

На рисунке 4.38 приведен результат измерений $m(2\tau)$, выполненных при $T = 20$ К на позиции кислорода O2 монокристалла $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$.

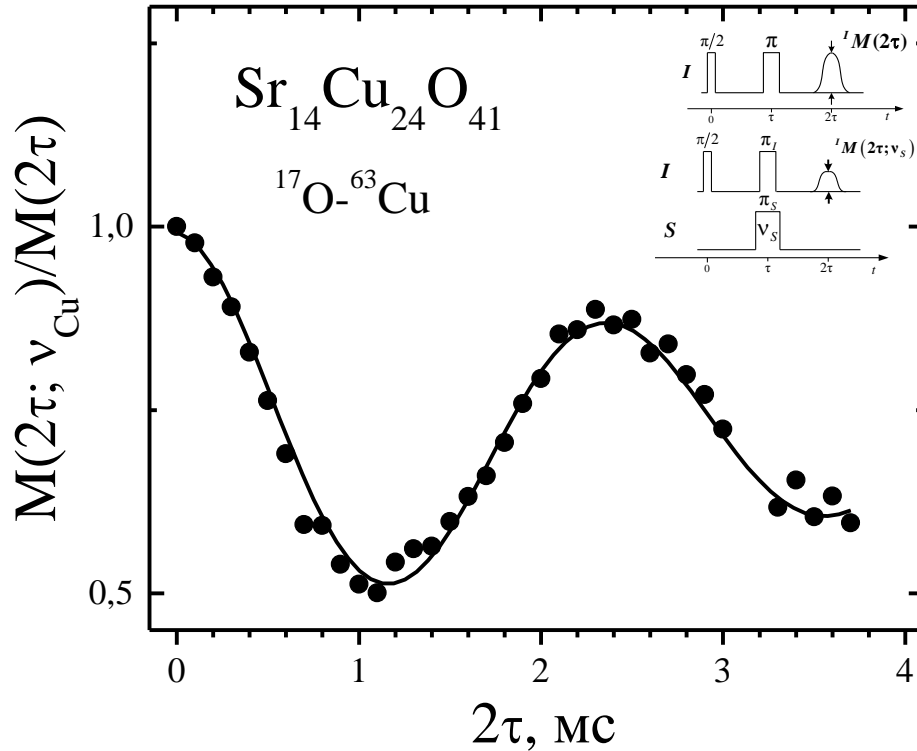


Рисунок 4.38 – Сигнал $m(2\tau) = {}^{17}M(2\tau, \nu_{Cu})/{}^{17}M(2\tau)$ в спиновой лестнице $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при $T = 20$ К; сплошная линия – результат аппроксимации данных $m(2\tau)$ выражением вида $m(2\tau) \propto \exp(-2\tau/T_2) \cdot \cos(a\tau) + b$. Во вставке в верхней части рисунка изображена последовательность радиоимпульсов, возбуждающих спин-системы $I({}^{17}\text{O})$ и $S({}^{63}\text{Cu})$ в ходе экспериментов по двойному резонансу спинового эха.

Зависимость $m(2\tau)$ имеет явно выраженный осциллирующий характер с частотой ${}^{17-63}a = 840(30)$ Гц, указывающий на короткодействующий характер косвенного гетероядерного взаимодействия ${}^{17}\text{O}-{}^{63}\text{Cu}$.

Данные были аппроксимированы выражением вида: $m(2\tau) \propto \exp(-2\tau/T_2) \cdot \cos(a\tau) + b$. В случае гетероядерного спин-спинового взаимодействия необходимо учитывать вклад в ${}^{17-63}a$ константы дипольного взаимодействия ${}^{17-63}D$, величина которой того же порядка, что и ${}^{17-63}J$. Вклад ${}^{17-63}D$ можно рассчитать, используя данные по значениям решеточных параметров [19]:

$${}^{17-63}D = \hbar \frac{\gamma_{\text{O}} \gamma_{\text{Cu}}}{r^3} (1 - 3\cos^2 \theta). \quad (4.68)$$

Тогда соответствующие константы КССВ равны ${}^{17-63}J = {}^{17-63}a - {}^{17-63}D$. Результаты измерений констант дипольного и косвенного гетероядерных спин-спиновых взаимодействий представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 Значения констант дипольного и косвенного гетероядерных спин-спиновых взаимодействий, измеренные на двух кристаллографически неэквивалентных позициях кислорода O1 и O2 в составах Ca0 и Ca12 при температурах $T = 20$ К и $T = 90$ К при ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$.

$T, \text{ К}$	$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$				$\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$			
	$D^b, \text{ Гц}$		$J^b, \text{ Гц}$		$D^b, \text{ Гц}$		$J^b, \text{ Гц}$	
	O1	O2	O1	O2	O1	O2	O1	O2
90	550	590	260	370	580	600	280	395
20	570	620	130	220	600	640	-	-

Попытки же наблюдать ДРСЭ-сигнал в составе Ca12 при $T = 20$ К (в районе пика) не увенчались успехом, что также указывает на немагнитную природу механизма поперечной релаксации в этой области температур.

Как видно из таблицы 4.3, значения J^b для позиций O1 и O2 различаются примерно в 1.5 раза. Если принять во внимание примерное равенство значений сверхтонких полей на позициях кислорода O1 и O2 $^{17}\text{H}_{s,b}$ [182] и использовать выражение (4.65), данный результат свидетельствует о существенно неоднородном, ближнего порядка, распределении восприимчивости $\chi(\mathbf{r}_j)$ внутри лестницы.

Корректность определения ядерного спин-спинового взаимодействия с помощью биений сигнала ДРСЭ была подтверждена нами на примере наблюдения биений в сигнале затухания спинового эха ^{17}O в низкоразмерном магнетике CuCrO_2 [213]. В названном соединении биения обусловлены не спин-спиновым, а квадрупольным взаимодействием, что, впрочем, не меняет сути явления. Отличие лишь в том, что в выражении (4.67) нужно константу спин-спинового взаимодействия a заменить на квадрупольную частоту ν_Q [213]. В работе [213] квадрупольная частота была определена двумя способами: напрямую из расщепления спектра ^{17}O и из биений затухания спинового эха. Совпадение значений ν_Q , измеренных разными способами, говорит о надежности метода биений при определении слабых, по отношению к зеемановскому, взаимодействий ядерных магнитных и/или квадрупольных моментов.

Мы также определили характерные масштабы изменения локальных магнитных полей в слое Cu_2O_3 состава Ca12, выполнив ^{17}O – ^{63}Cu ДРСЭ эксперименты. Для этого измерялось спиновое эхо от ядер кислорода на определенной частоте спектра центрального перехода ^{17}O с и без возбуждения различных участков спектра центрального перехода ^{63}Cu . Уменьшение сигнала спинового эха ^{17}O может иметь место, если только ядра кислорода и меди, возбуждаемые на выбранных частотах, являются ближайшими соседями, т. е. связаны друг с

другом спин-спиновым взаимодействием. В наших экспериментах наблюдалось уменьшение величины эха от ^{17}O на всех частотах кислородного спектра при возбуждении любого частотного диапазона спектра ^{63}Cu . Это свидетельствует о том, что локальные магнитные поля на ядрах меди, являющихся ближайшими соседями ^{17}O -зонда, сильно различаются. Тот факт, что ядра кислорода, находящиеся, например, в областях с высокой спиновой плотностью, реагируют на возбуждение ядер меди, расположенных в областях с низкой спиновой плотностью (а это возможно, если только они являются ближайшими соседями), говорит о том, что характерный масштаб существенного изменения локальных магнитных полей в слое Cu_2O_3 составляет порядка одного параметра решетки. Другими словами, разница в магнитных сдвигах соседних ядер меди является порядка полной ширины линии ЯМР меди. Это говорит о том, что неоднородность распределения спиновой плотности носит *микроскопический* характер и не связана с макроскопическим фазовым расслоением вещества либо с наличием макроскопической смеси монокристаллов, соответствующих различным составам. Кроме того, в Ca12 имеет место также и микроскопически неоднородное распределение зарядовой плотности, поскольку, как было показано выше, она пространственно коррелирует с распределением спиновой плотности. Вследствие квазиодномерности структуры спиновых лестниц, логично предположить, что области с повышенной плотностью зарядов и спинов в этих материалах выглядят как характерные полосы (страйпы). Такое же микроскопически неоднородное распределение спиновой и зарядовой плотности наблюдалось нами в недодопированном бесконечно-слоистом сверхпроводнике $\text{Sr}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{CuO}_2$ ($T_c = 42.4$ К), который также содержит Cu–O-кластеры [214]. По-видимому, подобная неоднородность (вплоть до формирования микроскопического фазового расслоения и/или так называемых страйпов) является характерной особенностью сверхпроводников, содержащих медно-кислородные кластеры. Возможно, зарядовая неоднородность служит неким видом дополнительного допирования вещества носителями, поскольку концентрирует их в определенных частях материала.

Что касается состава Ca0, то в нем не обнаружено пространственной корреляции областей с повышенной зарядовой и спиновой плотностью. Возможно, это связано с очень низкой концентрацией носителей в Cu_2O_3 слое этого соединения.

Подведем итог. В спин-лестничных системах $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (Ca0) и $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (Ca12) измерены скорости затухания спинового эха $^{17}(1/T_2)$ и $^{63}(1/T_2)$ в диапазоне температур $T = (10-300)$ К. В сверхпроводящем составе Ca12 обнаружены выраженные пики в скоростях ССР $^{63}(1/T_2)$ и $^{17}(1/T_2)$ при температурах $T = 45$ и $T = 25$ К соответственно. Совместный анализ релаксационных характеристик ядер меди и кислорода при $P = 1$ бар показал, что в Ca12 ССР ядерных моментов ^{17}O и ^{63}Cu обусловлена низкочастотными ($\tau_c \sim T_2$) флуктуациями зарядовой

плотности с энергией активации $E_a = 100(10)$ К, которые экспоненциально замедляются с понижением температуры. Также выяснено, что приложенное внешнее давление существенно увеличивает подвижность дырок в лестничных слоях Cu_2O_3 .

Результаты измерений и последующего анализа сигнала ДРСЭ ^{17}O – ^{63}Cu позволили выяснить особенности косвенного гетероядерного (^{17}O – ^{63}Cu) взаимодействия ядерных спинов через электронную систему зоны проводимости для составов Ca0 и Ca12. Прямые оценки констант косвенного взаимодействия для ближайших соседей атомов O1–Cu и O2–Cu, а также ДРСЭ-эксперименты с селективными возбуждениями отдельных участков ЯМР-спектров ^{17}O и ^{63}Cu дают убедительные свидетельства в пользу развития микроскопически неоднородного по кристаллу распределения спиновой плотности. Кроме этого, в Ca12 обнаружена пространственная корреляция микрообластей с повышенной зарядовой и спиновой плотностью.

4.6 Роль высокого гидростатического давления в возникновении сверхпроводимости в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

4.6.1 Эволюция спиновой щели в зависимости от концентрации Ca и внешнего давления

В разделе 4.2 нами были получены зависимости спиновой щели $\Delta_s(x)$ в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом $P = 32$ кбар давлениях (см. рисунок 4.7). Данный рисунок демонстрирует, что значение спиновой щели Δ_s уменьшается с ростом содержания Ca в соединении, выходя в насыщение при $x \approx 8$. Это справедливо как для $P = 1$ бар, так и для $P = 32$ кбар. Воспользовавшись нашими данными об эволюции концентрации дырок в лестничном слое соединений CaO и CaI2 при изменении x и P (см. рисунок 4.23а, раздел 4.3), построим зависимость величины спиновой щели в этих составах от концентрации носителей в лестничном слое n_{ladder} . Данная зависимость представлена на рисунке 4.39а. По оси ординат отложены значения щели Δ_s , нормированные на величину щели $\Delta_s = 840$ К в недопированном слое Cu_2O_3 соединения $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (La5) при нормальном атмосферном давлении. Как видим, имеется явная корреляция величин Δ_s и n_{ladder} : увеличение n_{ladder} сопровождается уменьшением щели Δ_s . Это не удивительно, поскольку еще в ранних работах теоретически было предсказано, что Δ_s в Ca_x должна уменьшаться с допированием лестничного слоя [215, 216]. Так, в работе [215] был выполнен расчет для двух-цепочечной модели Хаббарда методом ренормализационной группы матрицы плотности (DMRG) зависимости Δ_s от концентрации носителей n_{ladder} в пределах $0 \leq n_{\text{ladder}} \leq 1.75$ дырок/ф.е. Согласно этим расчетам, наличие спин-спиновых корреляций в лестнице $\xi = 4c_L$ приводит к ослаблению синглетных корреляций между цепочками в лестнице, а, следовательно, и к уменьшению Δ_s . В исследовании речь идет о локализованных дырках в спиновой лестнице. Следует ожидать, что наличие подвижных дырок в Cu_2O_3 также будет способствовать уменьшению Δ_s . Зависимость $\Delta_s(n_{\text{ladder}})$, рассчитанная Ноаком и др. [215], показана на рисунке 4.39а. Причина ее отклонения с ростом x от экспериментальной прямой может быть связана (помимо идеализаций, присущих теоретическим расчетам, и неучтенной подвижности носителей) с еще одним важным параметром, определяющим свойства спин-лестничных систем, а именно: с межлестничным взаимодействием J_L . В работе [217] авторы, используя квантовые расчеты методом Монте-Карло, показали, что спиновая щель Δ_s очень чувствительна к отношению J_L/J_{\perp} . Интуитивно это понятно, поскольку в пределе чрезвычайно большого J_L , сравнимого с внутрилестничными взаимодействиями J_{\parallel} и J_{\perp} , спин-лестничная система становится двумерной, в которой $\Delta_s \rightarrow 0$.

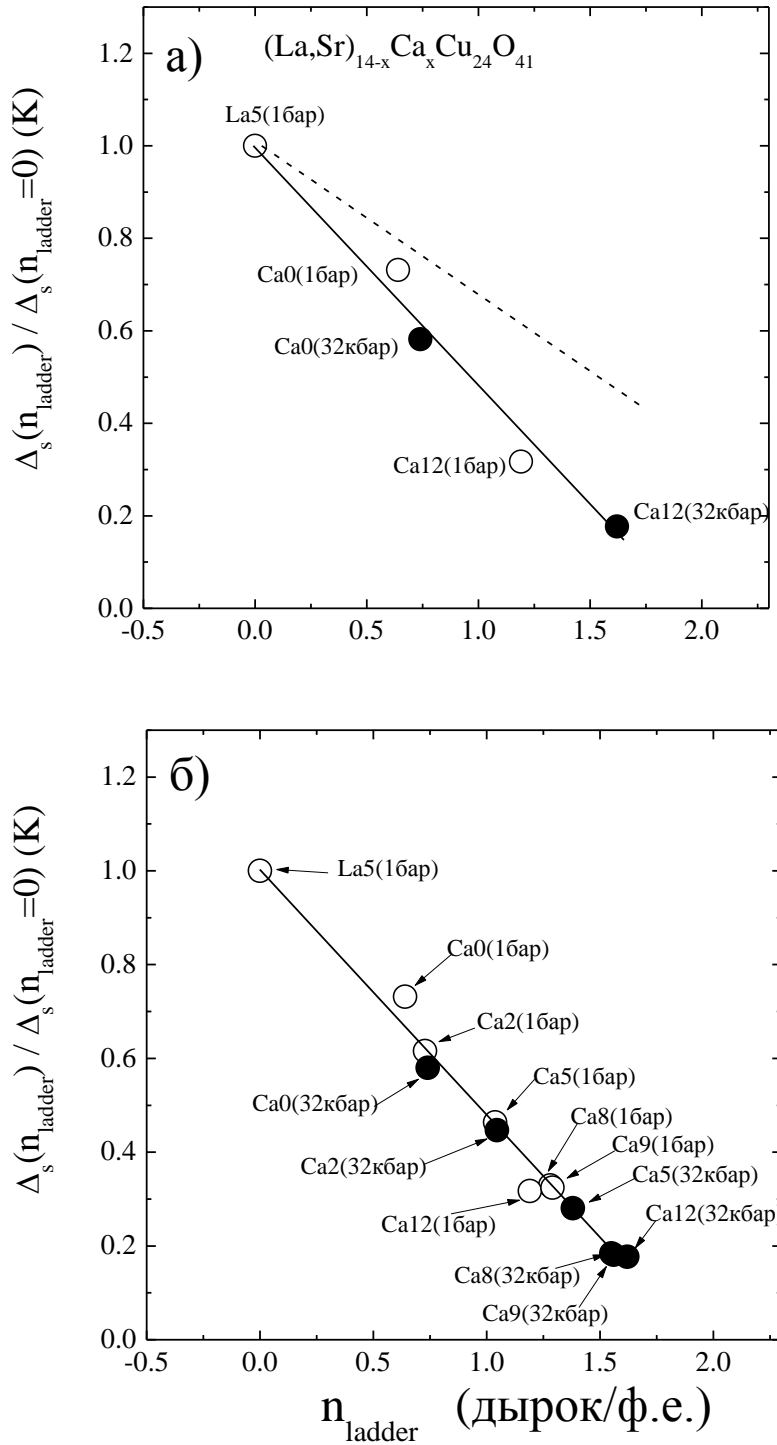


Рисунок 4.39 – (а) – зависимость нормированной спиновой щели от концентрации дырок в лестничном слое n_{ladder} . Штриховая линия – теоретические оценки величины щели в зависимости от n_{ladder} , полученные в работе [215]; (б) – оценки концентрации дырок в лестничном слое n_{ladder} в составах с $x = 2, 5, 8, 9$ при $P = 1$ бар и 32 кбар, полученные с помощью калибровочной прямой на рисунке 4.39а.

Хотя на сегодняшний день вопрос об эволюции отношения J_{\parallel}/J_{\perp} с ростом давления остается открытым, возможность его увеличения при гидростатическом сжатии соединения является одним из факторов уменьшения Δ_s под давлением.

Мы можем полагать сплошную линию на рисунке 4.39а как калибровочную прямую для оценки значений n_{ladder} в других составах Ca_x при $P = 1$ бар и 32 кбар, используя известные значения Δ_s в этих соединениях. На рисунке 4.39б представлены результаты этих оценок. Они свидетельствуют о том, что при $x \leq 5$ выполняется соотношение $n_{\text{ladder}}(x, P = 32 \text{ кбар}) \approx n_{\text{ladder}}(x + 3, P = 1 \text{ бар})$. Это коррелирует с ранее приводимым соотношением для параметра решетки b : $b(x, P = 32 \text{ кбар}) \approx b(x + 3, P = 1 \text{ бар})$ [18, 19], которое демонстрирует аналогию между влиянием на параметр b увеличения содержания Са в образце и сжатия Ca_x под высоким гидростатическим давлением. Таким образом, можно предположить, что основным фактором увеличения под давлением значения n_{ladder} в лестничном слое для $x \leq 5$ является уменьшение среднего расстояния между цепочками CuO_2 и лестницами Cu_2O_3 .

Как видно из рисунка 4.39б, в составах с $x \geq 8$ n_{ladder} остается примерно постоянной с ростом x как при $P = 1$ бар, так и при $P = 32$ кбар. С другой стороны, наблюдается значительное увеличение концентрации n_{ladder} в этих составах при их сильном сжатии. Подобное поведение n_{ladder} можно объяснить, следуя выводам работы [175], в которой было показано, что в спин-лестничных системах Ca_x главным фактором, ответственным за перенос заряда из цепочек в лестницы, является не среднее расстояние между этими слоями, а минимальное расстояние между ионами кислорода ОЗ в цепочках и меди Cu1 в лестницах. В связи с этим можно предположить, что, хотя и допирование кальцием, и гидростатическое сжатие уменьшают параметр решетки b , последнее, в отличие от первого, приводит в составах с высоким содержанием Са еще и к уменьшению минимального расстояния ОЗ–Cu1. Для проверки этого предположения необходимы дальнейшие, более детальные исследования кристаллической структуры соединений Ca_x в зависимости от x и P .

4.6.2 Бесщелевые спиновые возбуждения в составах $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x = 8, 9, 12$) при высоком гидростатическом давлении

В разделе 4.4 нами было обнаружено, что в Cu_2O_3 -слое при $T \geq T_{\text{cr}} = 0.5\Delta_s$ отдельные цепочки, составляющие спиновую лестницу, становятся магнитно независимыми. Мы связали это с тем, что неспаренные подвижные дырки ослабляют АФ корреляции между цепочками, составляющими лестницу, приводя к их магнитному распариванию. Поэтому не удивительно, что найденные нами температуры T_{cr} близки к характеристическим температурам T^* , ниже которых, как было предположено в работах [43, 44, 45], в спин-лестничной системе начинается

образование дырочных пар (см главу 1). Кроме того, имеется очевидная корреляция P -зависимостей T^* и Δ_s а, следовательно, и T_{cr} (см. рисунок 4.40). Это также легко понять, поскольку обе величины определяются (пропорциональны) поперечным суперобменным взаимодействием J_{\perp} [218]. В том же разделе 4.4 было показано, что наши результаты по спин-решеточной релаксации соответствуют отношению $J_{\perp}/J_{\parallel} \cong 0.5$, т. е. так называемому пределу слабой связи, $J_{\perp} < J_{\parallel}$.

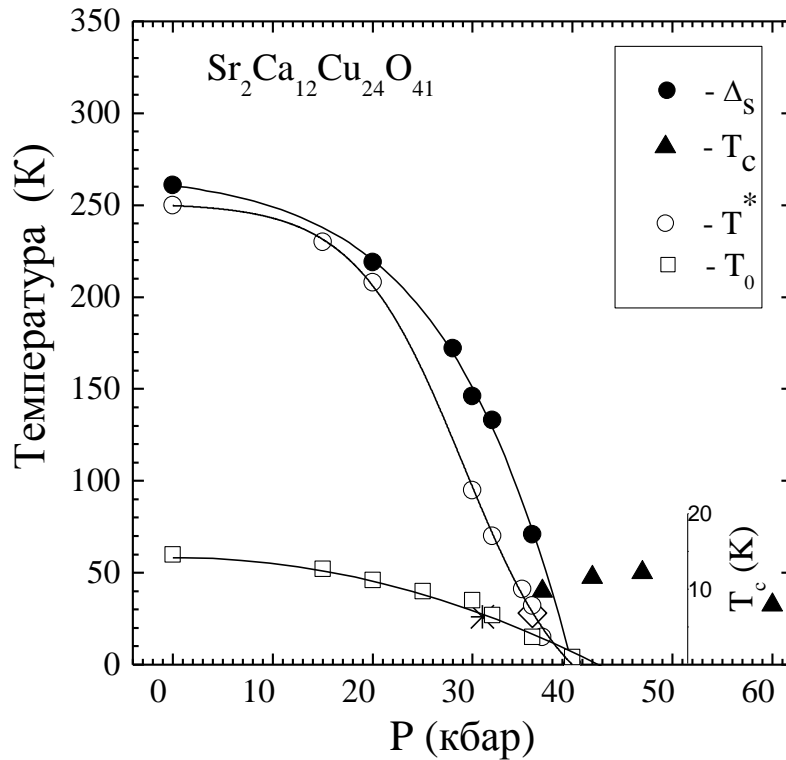


Рисунок 4.40 – P -зависимости спиновой щели Δ_s в Ca12, полученной из аппроксимации спинового сдвига выражением (4.11), характеристических температур T^* и T_0 (данные взяты из работ [43, 44, 45]), температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c в составах Ca11.5 (▲) [42], Ca12 (*) [189, 219] и (◇) [192].

В главе 1 было показано, что в этом пределе энергетически более выгодно, когда две дырки располагаются на соседних рангах и на разных направляющих лестницы, как показано на рисунке 1.9. В этом случае образуется так называемая квазичастичная пара, которая в основном состоянии не дает вклад в спиновую восприимчивость, находясь в синглетном состоянии. Таким образом, в допированной спиновой лестнице имеется два типа возбуждений – триплетные с щелью Δ_s и квазичастичные с щелью $\Delta_{qp} = E_B/2 = T^*$ (E_B – энергия связи двух квазичастиц). В работе [220] было показано, что одиночные квазичастицы, обладающие спином $S = 1/2$, в немагнитическом состоянии дают кюри-подобный вклад в однородную спиновую

восприимчивость:

$$\chi_{s,qp}(T) \propto \frac{n_{sqp}(T)}{T}, \quad (4.69)$$

где n_{sqp} – плотность одиночных квазичастиц. Температурная зависимость последней определяется дисперсией квазичастиц $\varepsilon_{qp}(k)$ следующим образом [220]:

$$n_{sqp}(T) = \frac{n_{h,l}}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dk \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_{qp}(k)}{T}\right) + 1}. \quad (4.70)$$

В случае простой квадратичной формы дисперсии $\varepsilon_{qp}(k) = \Delta_{qp} + a||k| - \pi|^2$ и $T \leq \Delta_{qp}$ мы можем выполнить интегрирование и получить [166]:

$$\begin{aligned} n_{sqp}(T) &\cong \frac{n_{h,l}}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dk \exp\left(-\frac{\varepsilon_{qp}(k)}{T}\right) = \frac{n_{h,l}}{2\pi} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \frac{1}{\sqrt{a}} \sqrt{T} \exp\left(-\frac{\Delta_{qp}}{T}\right) = \\ &= \frac{n_{h,l}}{2\sqrt{\pi a}} \sqrt{T} \exp\left(-\frac{\Delta_{qp}}{T}\right), \end{aligned} \quad (4.71)$$

где Гамма-функция $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$. Тогда квазичастичный вклад в спиновую восприимчивость

$$\chi_{s,qp}(T) \propto \frac{1}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{\Delta_{qp}}{T}\right) \quad (4.72)$$

имеет тот же тип T -зависимости, что и триплонный вклад в (4.11), полученный в [166]. Форма T -зависимостей обоих вкладов в $\chi_s(T)$ подразумевает, что спиновый сдвиг $K_s(T)$, пропорциональный $\chi_s(T)$, должен равняться нулю в области низких температур (при $T \ll \Delta_s, \Delta_{qp}$). И это действительно наблюдается в экспериментах. Однако имеет место и исключение, а именно: наличие остаточного ненулевого и T -зависимого сдвига $K_s(T)$ в составах $x = 8, 9, 12$ при высоком гидростатическом давлении. Естественно предположить, что вклад в этот ненулевой сдвиг $K_s(T)$ вносят квазичастицы, остающиеся неспаренными вплоть до самых низких температур. По-видимому, приложение высокого внешнего давления способствует возникновению одиночных квазичастиц в спиновых лестницах. Действительно, в транспортных исследованиях [43, 44, 45] было убедительно показано, что давление увеличивает подвижность носителей, смещая переход металл – полупроводник в составах Ca_x в область более низких

температур (см. главу 1). На языке t - J -модели это является свидетельством увеличения интеграла перескока t , что может привести к уменьшению отношения J_{\parallel}/t в спин-лестничных системах Сах. В свою очередь Пойлбланк и др. [221] теоретически показали, что в приближении слабой связи $J_{\perp} \leq J_{\parallel}$ при $J_{\parallel}/t \leq 0.17$ квазичастицы в спиновой лестнице перестают быть связанными, т. е. $E_B = 0$. В вышеупомянутых транспортных исследованиях [43, 44, 45], которые подробно обсуждались в главе 1, было показано, что увеличение давления понижает как температуру начала образования квазичастичных пар T^* , так и температуру перехода металл – полупроводник вдоль лестницы T_0 (рисунок 4.40). Кроме того, давление понижает величину пика в T -зависимости анизотропии электросопротивления ρ_a/ρ_c (см. рисунок 1.15). Авторы [43, 44, 45] объясняют такое поведение анизотропии тем, что давление, увеличивая межлестничное взаимодействие J_L , приближает спин-лестничную плоскость Cu_2O_3 к 2D размерности. Используя результаты исследований [43], дадим ниже полуколичественное объяснение появления квазилокализованных неспаренных квазичастиц в составах Сах с высоким содержанием Са под давлением. В основе этого объяснения лежит предположение, что процесс образования квазичастичных пар в Сах идет только в температурном диапазоне $T_0 \leq T \leq T^*$. Ниже T_0 движение одиночных квазичастиц в лестнице становится затрудненным, их состояние приближается к локализованному, хотя с точки зрения ЯМР они остаются подвижными, т. е. частота перескоков квазичастиц ν_{qp} много больше обратного времени ЯМР-эксперимента $\tau_{\text{NMR}} \sim 10^{-5}$ сек, $\nu_{qp} \gg 10^5$ Гц. Такое препятствование свободному движению квазичастиц, по-видимому, не позволяет последним образовывать пары.

Оценим число квазичастиц, остающихся неспаренными при $T = T_0$. Для этого определим параметр a в выражении (4.71) из условия: $n_{sqp}(T = T^*) = n_{ladder}$. Учитывая, что $\Delta_{qp} = T^*$, получаем:

$$n_{sqp}(T = T^*) = \frac{n_{h,l}}{2\sqrt{\pi a}} \sqrt{T^*} e^{-1} = n_{ladder}. \quad (4.73)$$

Следовательно

$$n_{sqp}(T) = n_{ladder} \sqrt{\frac{T}{T^*}} \exp\left(-\frac{T^* - T}{T}\right). \quad (4.74)$$

Тогда число одиночных квазичастиц при $T = T_0$ будет:

$$n_{sqp}(T = T_0) = n_{ladder} \sqrt{\frac{T_0}{T^*}} \exp\left(-\frac{T^* - T_0}{T_0}\right). \quad (4.75)$$

Используя значения T^* и T_0 , представленные на рисунке 4.40, находим для состава Сах и различных значений P число квазичастиц, оставшихся неспаренными при низких температурах: $n_{sqp}(P = 1 \text{ бар}) \approx 0.019 n_{ladder}(0.0013)$, $n_{sqp}(P = 20 \text{ кбар}) \approx 0.013 n_{ladder}(0.00078)$, $n_{sqp}(P = 30 \text{ кбар}) \approx 0.106 n_{ladder}(0.0093)$, $n_{sqp}(P = 32 \text{ кбар}) \approx 0.122 n_{ladder}(0.0118)$, $n_{sqp}(P = 36 \text{ кбар}) \approx 0.215 n_{ladder}(0.0215)$. В скобках указаны абсолютные значения концентрации неспаренных квазичастиц (на атом Cu1) с учетом ранее полученных нами оценок концентрации дырок в Са12 в зависимости от температуры и давления.

Как видим, число одиночных квазичастиц ниже $T = T_0$ до $P = 20$ кбар остается пренебрежимо малым. Только при $P \geq 30$ кбар их число резко увеличивается и квазичастичный вклад в спиновый сдвиг становится заметен в эксперименте. С повышением давления уменьшается отношение T^*/T_0 от 4-х при $P = 1$ бар до 2-х при $P = 36$ кбар. В случае большой разницы между этими температурами все квазичастицы успевают образовать пары и не вносят вклад в спиновый сдвиг. При малой разнице между T^* и T_0 часть квазичастиц остаются неспаренными. Поскольку квазичастицы квазилокализованы ($\nu_{qp} \gg 10^5$ Гц) и за время ЯМР-эксперимента успевают многократно «пробежать» по всем позициям ионов меди и кислорода, в эксперименте мы фиксируем усредненные (однородные) значения эффективных магнитных моментов μ_{eff} на этих ионах. С точки зрения ЯМР-эксперимента ситуация такова, как если бы на каждом ионе меди Cu1 находился локализованный момент μ_{eff} . В этом случае магнитный спиновый сдвиг $K_{s,\alpha}$ должен изменяться по закону Кюри – Вейса. Таким образом, для квазичастичного вклада в спиновый сдвиг в магнитном поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ при $T \leq T_0$ можем записать:

$$K_{s,b}(T \leq T_0) = K_{s,b}^{qp}(T) = \frac{H_{s,b}}{\mu_B} \chi_s^{qp} \propto \frac{H_{s,b}}{\mu_B} \frac{n_{sqp}(T = T_0)}{T}. \quad (4.76)$$

Подтверждение правильности вышеприведенных рассуждений мы нашли при ЯМР-исследовании низкоразмерных купратов LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 [222], в кристаллической структуре которых также присутствуют квазиодномерные Cu–O-цепочки. В этих соединениях мы обнаружили, что спиновый сдвиг резонансной частоты ядерных моментов ионов меди Cu^+ демонстрирует кюри-подобную температурную зависимость, хотя ионы Cu^+ не имеют собственных электронных локальных моментов. Выяснилось, что такая зависимость сдвига обусловлена нахождением в течение некоторого времени дырки в $3d$ -орбитали иона Cu^+ . При этом на каждом ионе Cu^+ , также как и в случае соединений Сах, возникают эффективные локальные моменты μ_{eff} , которые и приводят к кюри-подобному вкладу в сдвиг.

На рисунке 4.41 представлена зависимость остаточного спинового сдвига

$-^{63}K_{s,b}(T = 10 \text{ K})$ в составе Ca12 при температуре $T = 10 \text{ K}$ от концентрации одиночных квазичастиц с давлением P в качестве скрытого параметра. Как и было предсказано выражением (4.76), наблюдается прямая пропорциональность между величинами $K_{s,b}(T = 10 \text{ K})$ и $n_{sqp}(T = T_0)$. Это убедительно доказывает, что низколежащие спиновые возбуждения, наблюдающиеся в составах с высоким содержанием кальция при высоком гидростатическом давлении, – это квазичастицы, остающиеся неспаренными вплоть до самых низких температур. К сожалению, для составов Ca8 и Ca9 отсутствуют достаточные данные о характеристических температурах T^* и T_0 , чтобы оценить концентрацию в них неспаренных квазичастиц при различных давлениях. По-видимому, это связано с очень высокими значениями температуры T^* . Это справедливо и для составов с $x \leq 5$.

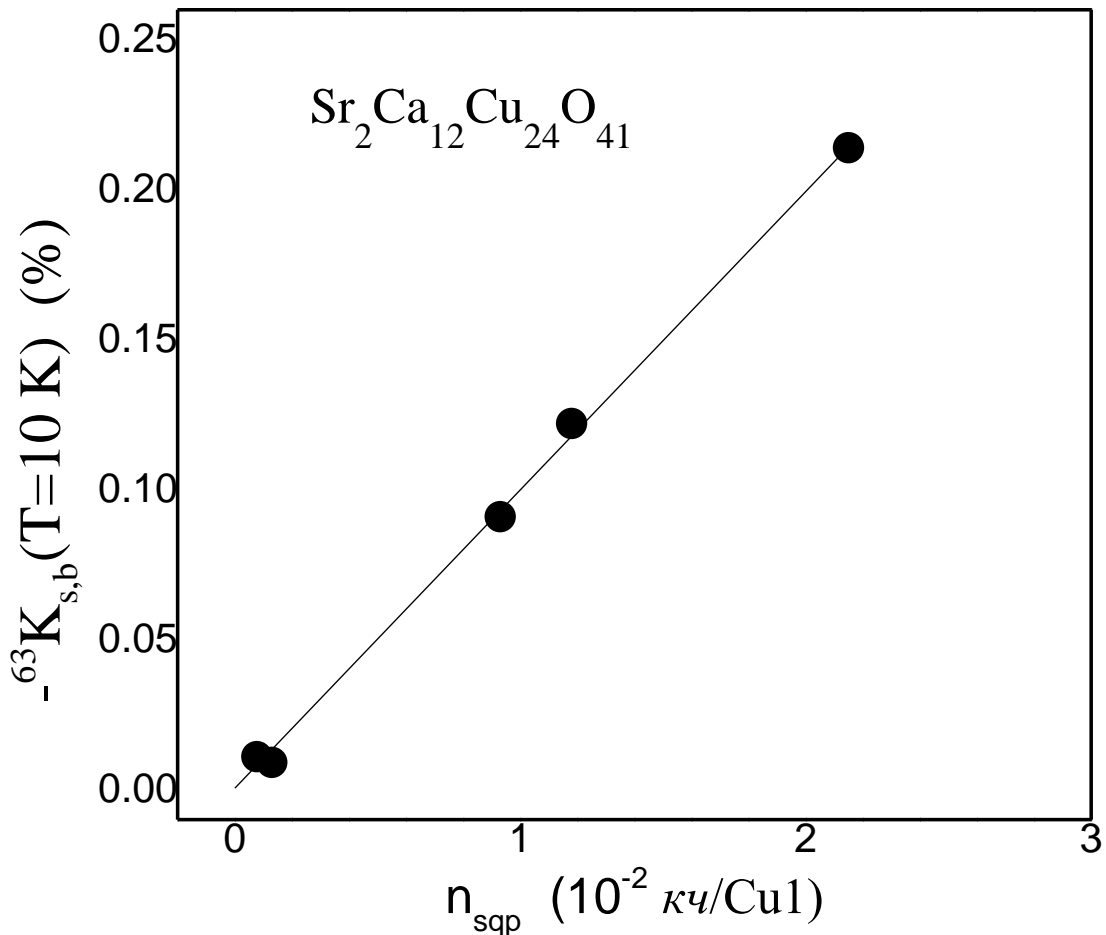


Рисунок 4.41 – Зависимость остаточного спинового сдвига $-^{63}K_{s,b}(T = 10 \text{ K})$ в составе Ca12 при температуре $T = 10 \text{ K}$ от концентрации одиночных квазичастиц с давлением P в качестве скрытого параметра.

Исходя из вышесказанного, температурная зависимость квазичастичного вклада в спиновый сдвиг $K_{s,\alpha}$ может быть выражена:

$$K_{s,\alpha}^{qp} = \begin{cases} \frac{C_2}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{\Delta_{qp}}{T}\right) & (T_0 \leq T \leq T^*) \\ \frac{C_3}{T} & (T < T_0). \end{cases} \quad (4.77a)$$

$$(4.77b)$$

Поскольку выражения (4.77a) и (4.77b) стремятся к нулю соответственно при $T < T_0$ и $T > T_0$, то для квазичастичного вклада можно записать выражение:

$$K_{s,\alpha}^{qp} = \frac{C_2}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{\Delta_{qp}}{T}\right) + \frac{C_3}{T}, \quad (4.78)$$

справедливое в диапазоне температур $T \leq T^*$. Кроме квазичастичного, имеется еще и триплонный вклад в спиновый сдвиг [166]. Таким образом, полный спиновый сдвиг будет определяться выражением (4.11), которое и было использовано для аппроксимации T -зависимости сдвигов на рисунках 4.3 – 4.6б, 4.16 и 4.17. При аппроксимации сдвигов в Ca12 использовались известные значения $\Delta_{qp} \cong T^*$. При анализе сдвигов в составах с $x \leq 9$ вторым слагаемым в выражении (4.11) пренебрегали, потому как в них $\Delta_{qp} \gg \Delta_s$ [44, 45].

В 2009 году японским физикам Фудживаре и др. [223] удалось выполнить измерения спинового сдвига $^{63}K_{s,c}$ и скорости релаксации $^{63}T_{1,c}^{-1}$ в соединении $Sr_2Ca_{12}Cu_{24}O_{41}$ при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ под высоким гидростатическим давлением вплоть до рекордного $P = 38$ кбар. Они так же, как и мы наблюдали наличие остаточного ненулевого спинового сдвига в области низких температур, а также его рост при увеличении внешнего давления. Под давлением $P = 38$ кбар авторы [223] наблюдали практически независимое от температуры поведение $^{63}K_{s,c}$ во всем диапазоне температур, что может быть свидетельством приближения Δ_s к нулю при этом давлении. Отсутствие же кюри-подобного возрастания $^{63}K_{s,c}(T < 20 \text{ К})$ в области низких температур говорит о переходе Ca12 в металлическое состояние и ненулевом значении плотности состояний на уровне Ферми при $P = 38$ кбар.

Итак, результаты нашего исследования свидетельствуют о следующем. Уменьшение величины энергетической щели Δ_s в спектре спиновых возбуждений спин-лестничной системы $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$, обусловленное ростом концентрации Ca в веществе и повышением внешнего гидростатического давления, определяется, главным образом, двумя факторами, а именно: увеличением концентрации дырок в лестничных слоях Cu_2O_3 и усилением межлестничного взаимодействия J_L . При этом на концентрацию дырок в лестничных слоях решающее

воздействие оказывает не среднее расстояние между плоскостями CuO_2 и Cu_2O_3 , а минимальное расстояние между ионами кислорода в цепочках и меди в лестницах. Возрастание же J_L приближает спиновые лестницы к двумерной системе, в которой $\Delta_s \rightarrow 0$.

Что касается появления бесщелевых спиновых возбуждений в образцах $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ с $x \geq 8$ под высоким гидростатическим давлением, они связаны с одиночными квазичастицами, остающимися неспаренными при низких температурах. В данных составах под давлением уменьшается температурный диапазон между T^* и T_0 . При этом не все квазичастицы успевают образовать пары. Оставшиеся неспаренными квазичастицы, будучи подвижными, вносят конечный вклад в однородную спиновую восприимчивость, приводя к остаточному ненулевому спиновому вкладу при низких температурах под высоким давлением в составах с $x \geq 8$. Кроме того, можно предположить, что именно эти одиночные квазичастицы участвуют в куперовском спаривании ниже температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Механизм этого спаривания до сих пор не ясен. Отметим только, что, на наш взгляд, нет никаких принципиальных запретов на то, чтобы этим механизмом был механизм БКШ.

4.6.3 Возможные механизмы возникновения сверхпроводимости в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$: анализ проблемы

Обобщая вышесказанное о влиянии давления на поведение квазичастиц в спиновых лестницах $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, можно утверждать следующее. В соединениях Ca_x в зависимости от содержания Ca и величины внешнего давления могут реализовываться три конкурирующих между собой основных состояния: дальний магнитный порядок, волны зарядовой плотности и сверхпроводимость. Наши результаты и данные, полученные другими исследователями, свидетельствуют о том, что давление создает в спин-лестничной системе условия, благоприятствующие сверхпроводящему состоянию. Что именно происходит под давлением? Во-первых, сильное сжатие кристаллов Ca_x приводит к допированию лестничных слоев Cu_2O_3 . Нами было найдено, что в образце Ca12 под давлением $P = 32$ кбар концентрация дырок в слое Cu_2O_3 составляет $n_{\text{ladder}}(T = 10 \text{ K}) = 0.10$ дырок на один ион Cu1. Сравнивая эту концентрацию с концентрациями дырок, полученными нами ранее в ВТСП-купратах [224], можно утверждать, что она соответствует величине $n_h = 0.09$ дырок/Cu в недодопированных купратах, хотя и не так далека от величины 0.15 дырок/Cu1, найденной для оптимально допированных ВТСП-купратов [224]. Наличие определенной концентрации носителей в лестничных слоях – это очень важный фактор для реализации в этих слоях сверхпроводящего основного состояния.

Во-вторых, было определено, что высокое внешнее давление увеличивает подвижность носителей, тем самым способствуя диссоциации квазичастичных пар. Давление понижает

температуру T^* , т. е. уменьшает энергию связи квазичастиц в квазичастичных парах. Кроме того, с одной стороны, давление резко сокращает количество квазичастичных пар в области низких температур, с другой – не позволяет им локализоваться. Тем самым давление мешает установлению в системе статических ВЗП. По той же причине квазичастицы, остающиеся подвижными при низких температурах, препятствуют реализации в системе магнитного дальнего порядка.

Еще одна важная роль давления – это, как было показано в настоящем исследовании, генерация подвижных неспаренных квазичастиц, которые в нормальном состоянии, по видимому, имеют ненулевую плотность состояний на уровне Ферми и могут участвовать в куперовском спаривании посредством обычного электрон-фононного взаимодействия.

В работе [225] авторы показали, что в спиновых лестницах в 1D случае, т. е. при очень слабом межлестничном взаимодействии $J_L \sim 0$, сверхпроводящее основное состояние чрезвычайно чувствительно к наличию того или иного беспорядка в системе. С ростом же J_L , т. е. при переходе к 2D, сверхпроводящая фаза становится более устойчивой к беспорядку. Поэтому авторы [225] полагают, что под давлением спин-лестничные системы становятся более двумерными, и в них реализуется сверхпроводимость. Такое предположение находится в соответствии с результатами транспортных исследований купратов Сах под давлением [43, 44, 45].

Как известно, сверхпроводимость является результатом двух квантовых явлений: спаривания носителей и установления фазовой когерентности (конденсации) в системе куперовских пар [101]. В теории БКШ куперовское спаривание и конденсация происходят при одной и той же температуре. После открытия ВТСП-купратов появились и другие теории сверхпроводимости, отличные от БКШ [14]. Среди них и те, в которых предполагается, что спаривание носителей заряда (дырок или электронов) может происходить при температурах, значительно превышающих температуру перехода в сверхпроводящее состояние T_c . В частности такие идеи развиваются в теории сверхпроводимости Эмери – Кивельсона [226], в основе которой лежит представление о предварительно приготовленных парах (preformed pairs). Казалось бы, в спин-лестничных системах предварительно приготовленные пары формируются при $T = T^* > T_c$ естественным путем вследствие существования в системе спиновой щели Δ_s . При ее наличии даже сильное кулоновское отталкивание не мешает образованию в спиновой лестнице квазичастичных пар. И эти пары, в принципе, могли бы, при некоторых условиях, образовать сверхпроводящий конденсат. Однако здесь не все так просто.

Как уже упоминалось выше, для возникновения сверхпроводимости необходимо как спаривание фермионов, так и конденсация пар. Если связь между носителями в паре слаба, то пары, а, следовательно, и сверхпроводимость, возникают при очень низких температурах. Если

же такая связь сильна и пары образовались при достаточно высоких температурах, то такая сильная связь приводит к большой эффективной массе куперовских пар, которая препятствует установлению в системе фазовой когерентности дальнего порядка. Сильное эффективное притяжение между зарядами в парах обычно приводит к таким основным состояниям, как волны зарядовой или спиновой плотности, фазовое разделение.

Используя результаты нашего ЯМР-исследования спин-лестничных систем Сах, Клод Бурбонне в наших совместных работах [192, 227] попытался распространить теорию сверхпроводимости, предложенную им ранее для описания одномерных органических сверхпроводников [228, 229], на спин-лестничные системы. На рисунке 4.42 схематично представлена фазовая диаграмма, показывающая качественные зависимости температур T^* и T_c от внешнего давления. Ее характерной особенностью является куполообразная зависимость T_c от P , предполагающая два различных режима сверхпроводимости при давлениях соответственно $P < P_{\text{opt}}$ и $P > P_{\text{opt}}$.

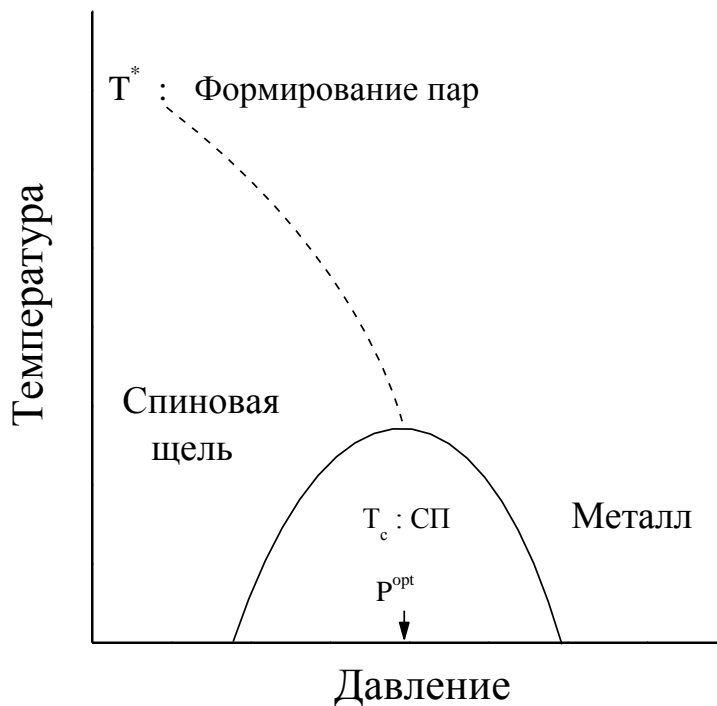


Рисунок 4.42 – Качественная фазовая диаграмма, показывающая зависимости температур T^* и T_c от внешнего давления.

Бурбонне полагает, что при $P < P_{\text{opt}}$ фазовая когерентность в направлении, перпендикулярном спиновым лестницам (вдоль оси **a**), может возникнуть только в результате туннелирования квазичастичных пар в этом направлении. Анализ, основанный на перенормированной теории возмущений [229], показывает, что интеграл туннелирования может быть записан в следующем виде:

$$J_s \approx 2 \frac{\xi_c}{c} \frac{t_L^2}{T^*}, \quad (4.79)$$

где величина $\xi_c \approx \frac{t_{\parallel}}{T^*}$ характеризует размер куперовской пары (t_{\parallel} – одночастичный интеграл перескока вдоль лестницы), t_L – интеграл одночастичных перескоков между лестницами. Это выражение содержит также обычное отношение $\frac{t_L^2}{T^*}$, характеризующее движение дырочных пар поперек лестниц. Это движение требует энергию, превышающую энергию удержания дырок в одной лестнице, которая, в свою очередь, составляет порядка T^* . При наличии щели Δ_s , которая значительно увеличивает энергию связи квазичастиц в парах, температура T_c может быть записана как $T_c \propto \Delta_s J_s$ [229, 192]. При условии $\Delta_s \sim T^*$ (при низких температурах) получим:

$$T_c \propto \frac{t_L^2}{T^*}, \quad (4.80)$$

т. е. давление, уменьшая T^* , в этом механизме может приводить к росту T_c .

В области давлений выше P_{opt} картина несколько меняется. В этом диапазоне величины Δ_s , $T^* < T_c$, а потому не играют никакой роли в стабилизации сверхпроводящего состояния. В области $P > P_{\text{opt}}$ мы переходим в режим слабой связи дырок в куперовских парах. В нем имеет место металлический характер проводимости как вдоль, так и поперек лестниц [43, 44, 45]. Так называемые предварительно приготовленные пары отсутствуют. В этом случае может реализоваться механизм сверхпроводимости по типу БКШ, который дает:

$$T_c \approx t_L e^{-\frac{1}{g^*}}. \quad (4.81)$$

Здесь g^* – взаимодействие эффективного притяжения одиночных дырок в системе. Поскольку давление, повышая подвижность дырок, уменьшает g^* , то это приводит к понижению T_c в области $P > P_{\text{opt}}$. Таким образом, максимум T_c в спин-лестничных купратах $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ достигается вблизи перехода от приближения сильной связи к приближению слабого взаимодействия между дырками в парах. Качественно это показано на схеме рисунка 4.42.

В 2009 году Фудживара и др. [223] получили температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации на ядрах ионов Cu1 в Cu_2O_3 -слоях сверхпроводящего спин-лестничного соединения $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ под давлениями $P = 35$ кбар и $P = 38$ кбар, т. е. вблизи $P = P_{\text{opt}}$. При том и другом давлении вблизи температур T_c они наблюдали так называемые пики Джебела – Сликтера (Gebel – Slichter) в зависимости ${}^{63}\text{T}_1^{-1}(T)$. Наличие такого пика является свидетельством s -волнового характера спаривания носителей в куперовских парах.

4.7 Выводы

1. Методом ЯМР подтверждено, что в спин-лестничной системе $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ имеется два типа спиновых возбуждений: триплонные и квазичастичные возбуждения, каждое из которых характеризуется энергетической щелью Δ_s и Δ_{qp} соответственно.

2. Установлено, что с ростом внешнего гидростатического давления щели Δ_s и Δ_{qp} уменьшаются. Возникновение сверхпроводимости под высоким давлением сопровождается исчезновением щели в спектре квазичастичных возбуждений и сохранением щели в спектре триплонных возбуждений. Выяснено, что уменьшение Δ_s обусловлено, главным образом, увеличением концентрации дырок в лестничных слоях Cu_2O_3 и усилением межлестничного взаимодействия J_L . Уменьшение и последующее исчезновение квазичастичной щели вызвано индуцированным давлением увеличением подвижности носителей в слое Cu_2O_3 и, как следствие, диссоциацией квазичастичных пар в спиновой лестнице. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что основная роль высокого гидростатического давления в стабилизации сверхпроводящего состояния в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ заключается в дополнительном допировании слоя Cu_2O_3 дырками, в диссоциации квазичастичных пар и делокализации носителей.

3. Получены оценки концентрации дырок в слоях Cu_2O_3 и выяснена картина их распределения по орбиталям ионов меди и кислорода в зависимости от температуры, содержания кальция и давления. Установлено, что концентрация дырок в лестничных Cu_2O_3 -слоях возрастает как с увеличением содержания кальция в образце, так и при повышении температуры и давления. При повышении температуры, дырки, переносимые из цепочек в лестницы, занимают, главным образом, позиции ионов Cu1 и O1. Изменение содержания Ca от $x = 0$ до $x = 12$ приводит к росту плотности носителей в слоях Cu_2O_3 на величину ~ 0.03 дырок/Cu1. При этом дырки, допируемые в лестничный слой, занимают $3d$ -орбитали меди Cu1 и $2p$ -орбитали ионов кислорода O2 на рангах лестницы. При увеличении давления концентрация носителей в слоях Cu_2O_3 в образце Ca0 почти не изменяется, а в Ca12 увеличивается на ~ 0.03 дырок/Cu1. При этом практически все дырки, перенесенные в лестничный слой, заселяют орбитали ионов $2p_a$ -орбитали иона O2.

4. Исследована низкочастотная спиновая динамика в спиновых лестницах $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Выяснен механизм спин-решеточной релаксации ядерных моментов ^{63}Cu и ^{17}O в лестничных слоях этих купратов. Получены температурные зависимости динамических структурных факторов $\bar{S}(q_x, q_y)$ при $(q_x, q_y) = (0,0), (0,\pi), (\pi,0), (\pi,\pi)$ в составах $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом

давлениях. Установлено, что при $T \geq \Delta_s/6$ вклад $\bar{S}(\pi, \pi)$ становится преобладающим над вкладами при других значениях q . Результаты анализа T -зависимостей $\bar{S}(q_x, q_y)$ показывают, что отношение обменных интегралов J_{\perp} и J_{\parallel} близко к величине $J_{\perp}/J_{\parallel} = 0.5$.

5. В сверхпроводящем составе Ca12 при $P = 1$ бар обнаружены выраженные пики в скоростях спин-спиновой релаксации $^{63}(1/T_2)$ и $^{17}(1/T_2)$ при температурах $T = 45$ и $T = 25$ К соответственно. Аналогичный пик в $^{63}(1/T_2)$ при $T = 15$ К найден в Ca12 под давлением $P = 17$ кбар. Анализ релаксационных характеристик ядер меди и кислорода показал, что в Ca12 спин-спиновая релаксация ядерных моментов ^{17}O и ^{63}Cu в диапазоне температур, в котором наблюдаются пики, обусловлена низкочастотными ($\tau_c \sim T_2$) флуктуациями зарядовой плотности с энергией активации $E_a = 100(10)$ К (при $P = 1$ бар) и $E_a = 34(3)$ К (при $P = 17$ кбар), которые экспоненциально замедляются с понижением температуры. Мы связываем эти зарядовые флуктуации с межзонными перескоками квазичастиц в лестничных слоях. Установлено, что приложенное внешнее давление существенно увеличивает частоту этих перескоков.

6. Результаты измерений и последующего анализа сигнала ДРСЭ ^{17}O – ^{63}Cu позволили выяснить особенности косвенного гетероядерного (^{17}O – ^{63}Cu) взаимодействия ядерных спинов через электронную систему зоны проводимости для составов Ca0 и Ca12. Прямые оценки констант косвенного гетероядерного взаимодействия для ближайших соседей атомов O1–Cu и O2–Cu, а также ДРСЭ-эксперименты с селективными возбуждениями отдельных участков ЯМР-спектров ^{17}O и ^{63}Cu дают убедительные свидетельства в пользу развития микроскопически неоднородного по кристаллу распределения спиновой плотности в соединениях Ca0 и Ca12. Совместный анализ спектров ЯМР ^{17}O и результатов ДРСЭ-экспериментов обнаружил в сверхпроводящем составе Ca12 микроскопически неоднородное коррелированное распределение зарядовой и спиновой плотности. Выяснено, что пространственные области кристалла с повышенной спиновой плотностью также обладают и большей концентрацией носителей. Предполагается, что подобная неоднородность служит фактором дополнительного допирования вещества носителями, поскольку концентрирует их в определенных частях материала.

Основные результаты, приведенные в Главе 4, опубликованы в работах [182, 183, 191, 192, 205, 227].

5 ЯМР-исследование сверхпроводящих оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$

5.1 ^{137}Ba ЯМР/ЯКР исследование локальных искажений в подрешетке октаэдров BiO_6

5.1.1 Спектры ЯМР и ЯКР ^{137}Ba

Ядро ^{137}Ba имеет спин, равный $I = 3/2$, и ненулевой квадрупольный момент $^{137}Q = 0.245 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, поэтому спектр ЯМР этого изотопа состоит из трех линий: линии центрального перехода ($m = 1/2 \leftrightarrow -1/2$) и двух сателлитных линий, соответствующих переходам ($m = 3/2 \leftrightarrow 1/2$) и ($m = -3/2 \leftrightarrow -1/2$). На рисунке 5.1 представлены спектры ЯМР центрального перехода ^{137}Ba в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x = 0.09, 0.25, 0.36$), измеренные во внешнем магнитном поле $H_0 = 91.3 \text{ кЭ}$ при различных температурах [230].

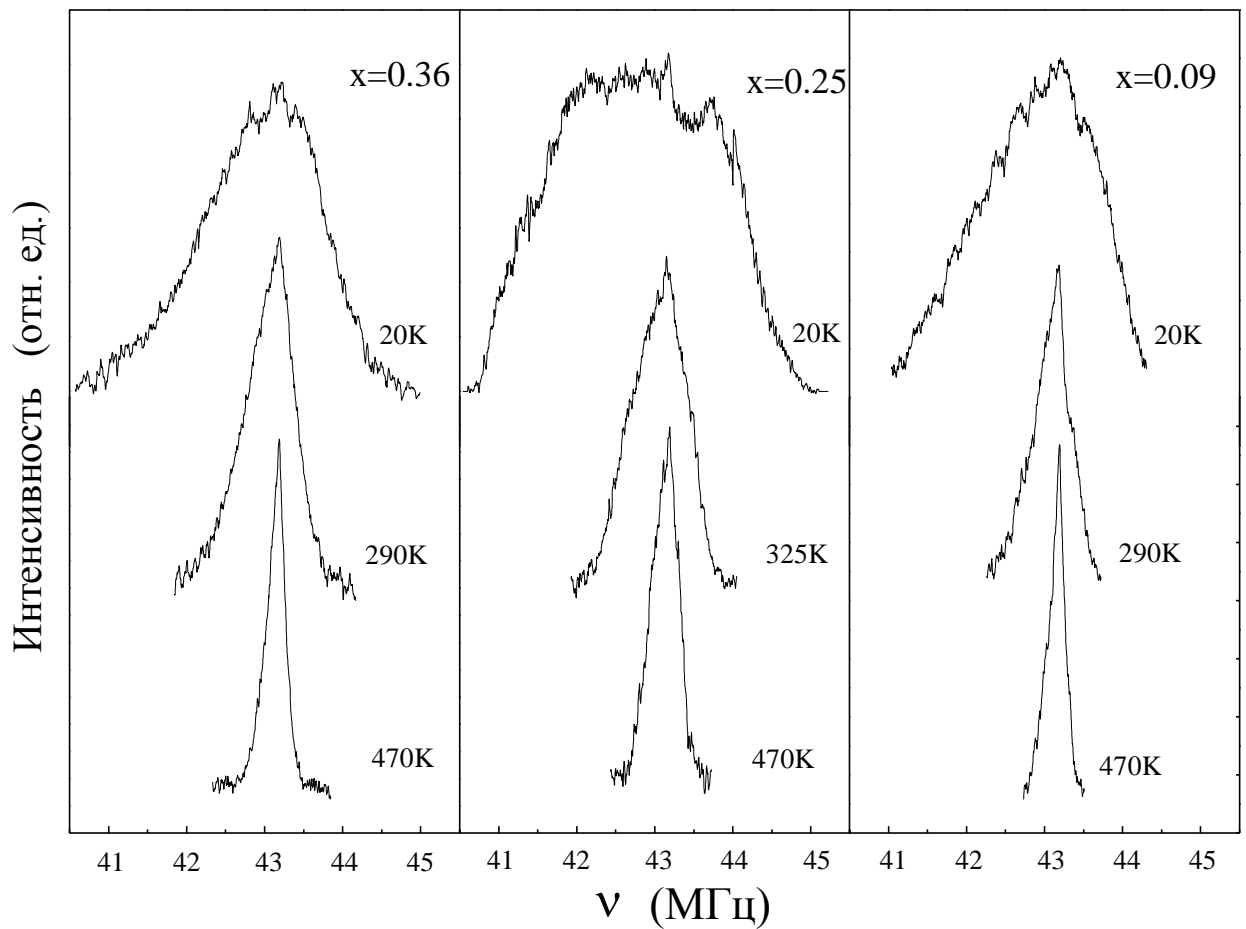


Рисунок 5.1 – Спектры ЯМР центрального перехода ^{137}Ba в $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ в поле $H_0 = 91.3 \text{ кЭ}$.

Наиболее очевидной особенностью этих спектров является их значительное сужение при возрастании температуры. Как было показано в главе 3, метод ЯМР позволяет определить какие взаимодействия, квадрупольные или магнитные, определяют ширину резонансной линии. Для установления природы уширения спектров, приведенных на рисунке 5.1, были выполнены в тех же составах ВРВО контрольные измерения спектров ЯМР изотопа ^{135}Ba ($I = 3/2$, $^{137}Q = 0.160 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$), а также исследована эволюция ЯМР-спектров ^{137}Ba в зависимости от ларморовской частоты ν_0 при $T = 4 \text{ К}$. Эти дополнительные измерения показали, что ширина линии центрального перехода изотопов бария $\Delta\nu \propto \frac{Q^2}{\nu_0}$, т. е.

обусловлена, главным образом, квадрупольными эффектами второго порядка [160]. Влияние магнитных сверхтонких взаимодействий на форму линии ЯМР ^{137}Ba является очень слабым и в дальнейшем не учитывалось. При $T > 200 \text{ К}$ ЯМР-линии во всех образцах имеют специфическую асимметричную треугольную форму с более затянутым спадом в сторону низких частот. Такой вид спектра центрального перехода порошкового образца обычно наблюдается при большой асимметрии тензора ГЭП.

Компоненты тензора магнитного сдвига $^{137}K_\alpha$, и параметры квадрупольного взаимодействия $^{137}\nu_Q$ и $^{137}\eta$ были определены в процессе компьютерной симуляции порошковых ЯМР-спектров ^{137}Ba , соответствующих переходу $m = 1/2 \leftrightarrow -1/2$. Для повышения степени достоверности определения квадрупольной частоты ν_Q и параметра асимметрии η были записаны спектры ЯКР ^{137}Ba при $T = 1.6 \text{ К}$ (см. рисунок 5.2). ЯКР-спектр для образца с $x = 0.09$ представляет собой симметричную лоренцеву линию с центром на $\nu_{\text{NQR}} = 13 \text{ МГц}$. Для спина $I = 3/2$ ЯКР-частота определяется следующим выражением [231]:

$$\nu_{\text{NQR}} = \nu_Q \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}. \quad (5.1)$$

Результат компьютерной симуляции спектра ЯМР ^{137}Ba в $\text{BaPb}_{0.91}\text{Bi}_{0.09}\text{O}_3$ показан на рисунке 5.3в. Спектр центрального перехода удовлетворительно описывается одиночной асимметричной квадрупольно уширенной линией с параметрами $\nu_Q = 11.0(2) \text{ МГц}$, $\eta = 1.00(5)$, $K_{\text{iso}} = K_{\text{ax}} = 200(200) \text{ ppm}$. При возрастании температуры вплоть до $T = 470 \text{ К}$ величина сдвига, а также симметрия тензора ГЭП остаются неизменными. Температурная зависимость ν_Q для образца с $x = 0.09$ представлена на рисунке 5.4а.

В полупроводниковом образце с $x = 0.36$ ЯКР спектр ^{137}Ba представляет собой двугорбую линию с пиками на частотах $\nu_{\text{NQR1}} = 12.5 \text{ МГц}$ и $\nu_{\text{NQR2}} = 14.0 \text{ МГц}$ (рисунок 5.2б).

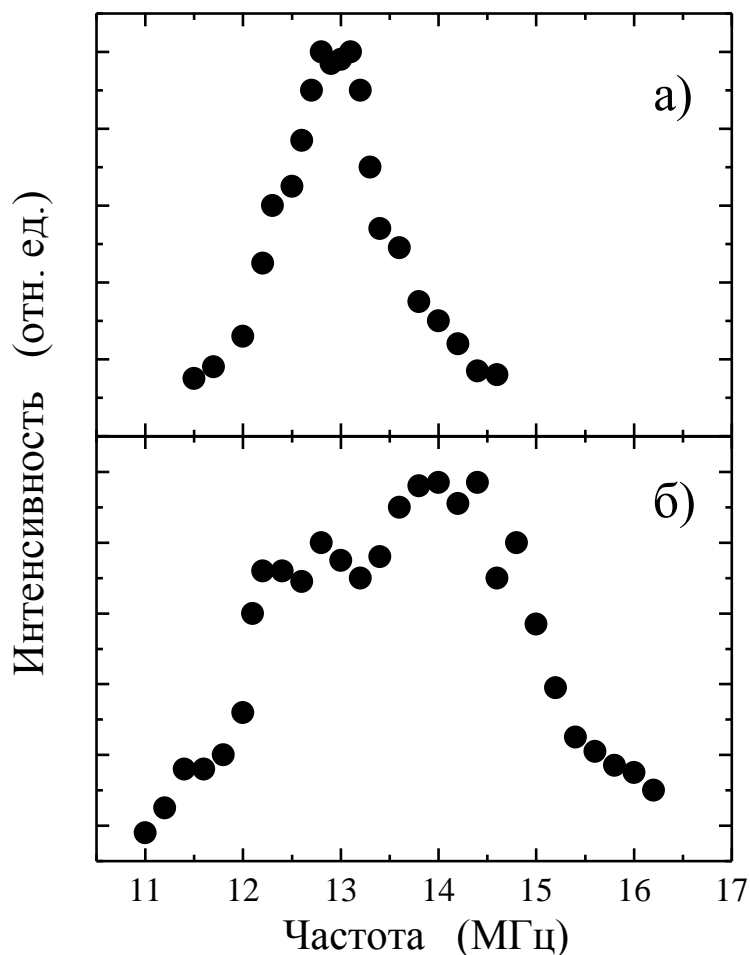


Рисунок 5.2 – Спектры ЯКР ^{137}Ba , измеренные при $T = 1.6$ К в $\text{BaPb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$: (а) – $x = 0.09$ и (б) – $x = 0.36$.

Такое распределение ГЭП предполагает, что спектр ЯМР ^{137}Ba характеризуется суперпозицией двух линий с различными параметрами квадрупольного взаимодействия.

Результат компьютерного моделирования спектра ЯМР ^{137}Ba в полупроводниковом $\text{BaPb}_{0.64}\text{V}_{0.36}\text{O}_3$ при $T = 20$ К представлен на рисунке 5.3а. Результирующий спектр удовлетворительно описывается суперпозицией двух линий с параметрами: $\nu_{Q1} = 10.9(2)$ МГц, $\eta_1 = 0.90(5)$, $K_{\text{iso}1} = K_{\text{ax}1} = 50(200)$ ppm (линия 1 на рисунке 5.3а); $\nu_{Q2} = 12.5(2)$ МГц, $\eta_2 = 0.65(5)$, $K_{\text{iso}2} = K_{\text{ax}2} = 500(200)$ ppm (линия 2 на рисунке 5.3а). При $T = 20$ К интенсивности линий 1 и 2 относятся как 2:3. С повышением температуры относительная интенсивность линии 1 линейно возрастает (см. рисунок 5.4в). В сверхпроводящем образце $\text{BaPb}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_3$ ЯКР-сигнал от ^{137}Ba не наблюдается вследствие очень короткого времени спин-спиновой релаксации T_2 . Спектр ЯМР центрального перехода ^{137}Ba в этом образце также не может быть описан одиночной линией, а представляет собой суперпозицию двух резонансных кривых, как это показано на рисунке 5.3б.

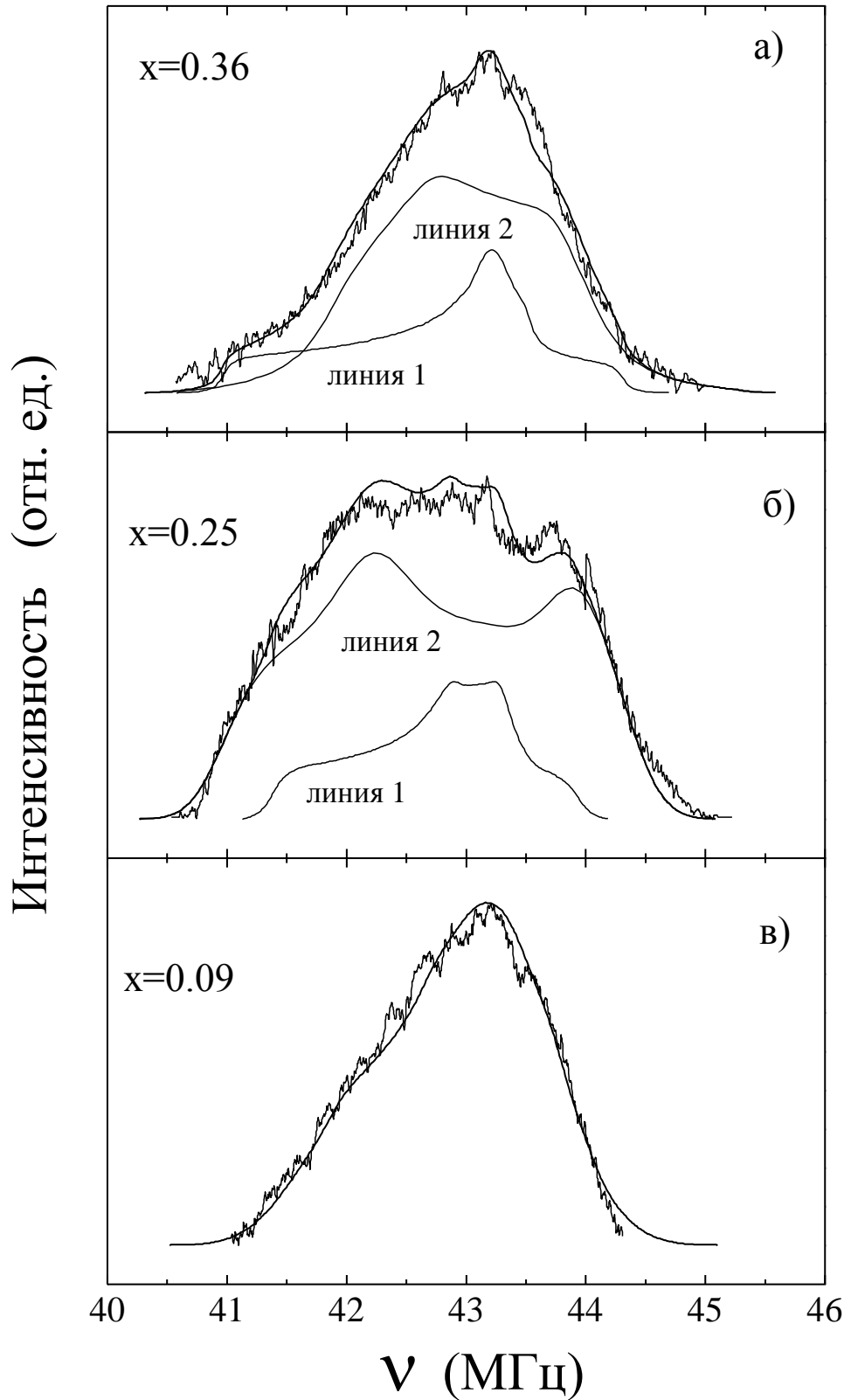


Рисунок 5.3 – Спектры ЯМР центрального перехода ^{137}Ba , измеренные при $T = 20$ К. Сплошные линии – результаты симуляции спектров.

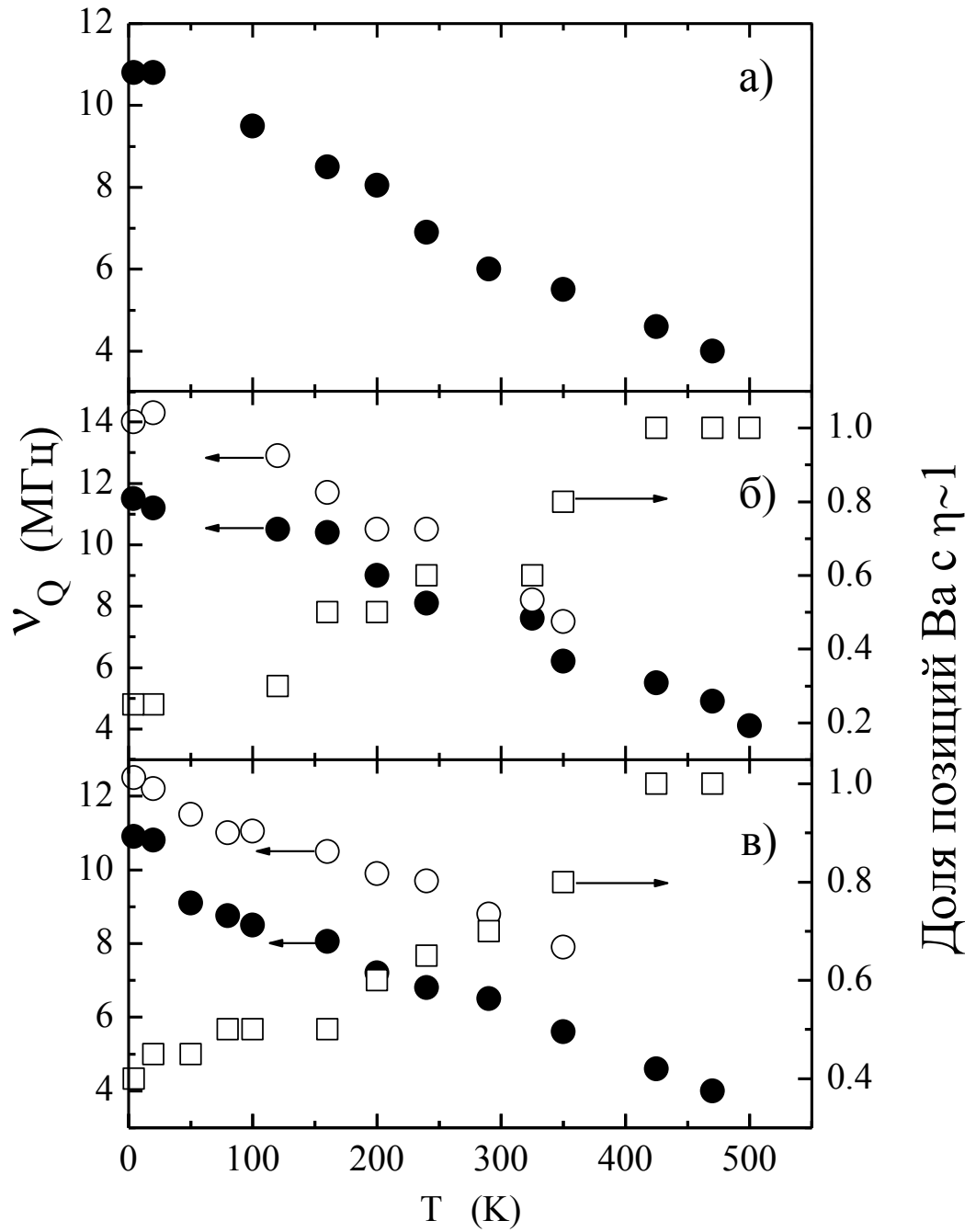


Рисунок 5.4 – Квадрупольные частоты позиций Ва с различными параметрами асимметрии η (\bullet – $\eta \cong 1$, \circ – $\eta \cong 0.2 - 0.4$) и доля позиций Ва с $\eta \cong 1$ (\square) в $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$: (а) – $x = 0.09$, (б) – $x = 0.25$, (в) – $x = 0.36$.

Наилучшая симуляция результирующего спектра достигается со следующими параметрами линий 1 и 2: $\nu_{Q1} = 11.5(2)$ МГц, $\eta_1 = 0.80(5)$, $K_{iso1} = K_{ax1} = 500(200)$ ppm и $\nu_{Q2} = 14.3(2)$ МГц, $\eta_2 = 0.40(5)$, $K_{iso2} = 600(300)$ ppm, $K_{ax2} = 100(200)$ ppm. Относительная интенсивность линии 1 также возрастает с повышением температуры.

5.1.2 Спин-решеточная релаксация ядер ^{137}Ba

Время спин-решеточной релаксации T_1 ^{137}Ba в образцах $\text{BaPb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ измерялось методом насыщения с последующим восстановлением ядерной намагниченности M_z (saturation-recovery). Для повышения достоверности определения $^{137}T_1$ в случае широких (несколько мегагерц) резонансных линий была использована специальная методика изменения в процессе эксперимента частоты заполнения насыщающих радиочастотных импульсов [158, 159], описанная в главе 3. Диапазон частот заполнения составлял 3 МГц, что было достаточно для насыщения центрального перехода $m = 1/2 \leftrightarrow -1/2$ вплоть до низких температур. Кривая восстановления намагниченности $M_z(t)$ к термодинамически равновесному значению M_0 удовлетворительно аппроксимировалась двухэкспоненциальной зависимостью (см. раздел 3.5):

$$M_z(t) = M_0 - M_0 \times \left\{ A \exp\left(-\frac{\alpha t}{T_1}\right) + B \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right\}, \quad (5.2)$$

с отношением $A/B \approx 0.4$ и $\alpha \approx 5$.

Для выяснения механизма спин-решеточной релаксации ядер Ba в оксидах ВРВО измерения T_1 были выполнены на обоих изотопах бария, ^{135}Ba и ^{137}Ba , значения квадрупольного момента Q и гиромагнитного отношения γ у которых заметно отличаются. В случае чисто квадрупольной природы релаксации должно выполняться отношение: $(^{137}T_1^{-1}/^{135}T_1^{-1}) = (^{137}Q/^{135}Q)^2 = 2.3$. Если же релаксация, в основном, обусловлена флуктуациями магнитных сверхтонких полей в месте расположения ядер бария, то ожидается другое значение отношения скоростей спин-решеточной релаксации двух изотопов: $(^{137}T_1^{-1}/^{135}T_1^{-1}) = (^{137}\gamma/^{135}\gamma)^2 = 1.2$ и $\alpha = 6$. Измерения $^{137}T_1^{-1}$ и $^{135}T_1^{-1}$, выполненные при различных температурах показали, что $(^{137}T_1^{-1}/^{135}T_1^{-1}) = 2.1(2)$. Это свидетельствует о том, что спин-решеточная релаксация Ba определяется, главным образом, флуктуациями ГЭП на позициях бария.

Температурные зависимости $^{137}T_1^{-1}$ в $\text{BaPb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$, измеренные в магнитном поле $H_0 = 91.3$ кЭ, представлены на рисунке 5.5. Выше 100 К значения $^{137}T_1^{-1}$ возрастают монотонно. При низких температурах данные $^{137}T_1^{-1}$ демонстрируют экспоненциальный рост с повышением T : $T_1^{-1}(T) \propto \exp(-E_a/T)$ – типичный для термически активированных процессов. При переходе от

металлического к полупроводниковому составу ВРВО наблюдается рост величины энергии активации: $E_a(x=0.09) = 10(2)$ К, $E_a(x=0.25) = 16(2)$ К, $E_a(x=0.36) = 30(3)$ К.

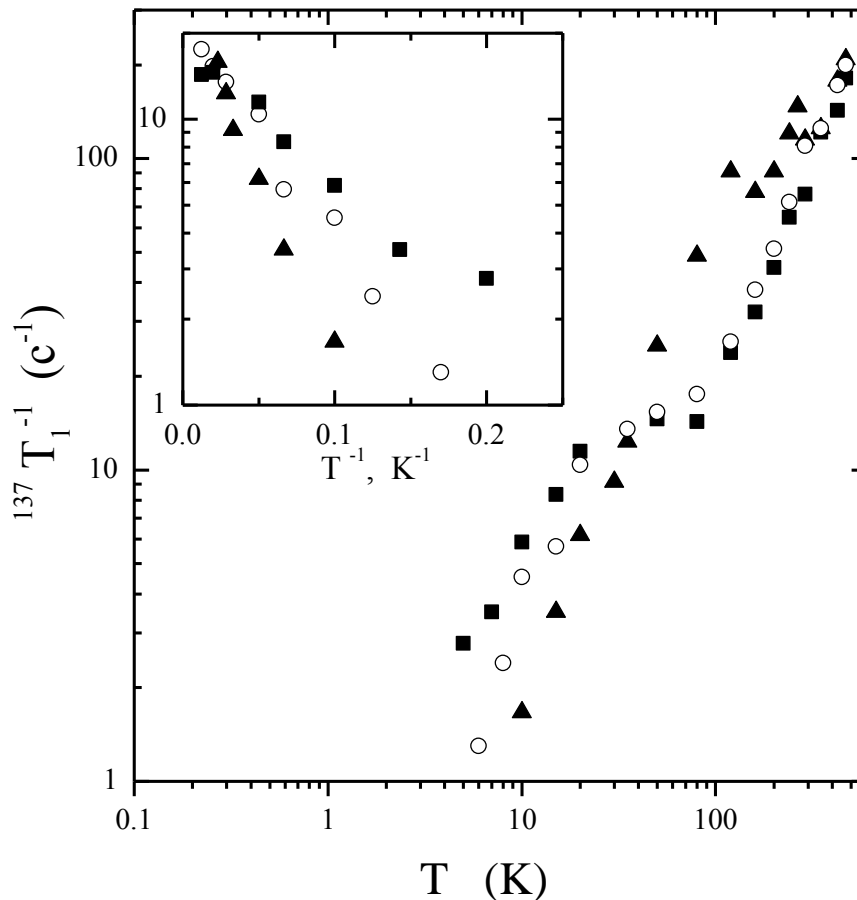


Рисунок 5.5 – Температурные зависимости $^{137}T_1^{-1}$, измеренные в магнитном поле $H_0 = 91.3$ кЭ в $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$: ■ – $x = 0.09$, ○ – $x = 0.25$, ▲ – $x = 0.36$. Во вставке показаны низкотемпературные данные $^{137}T_1^{-1}$ в зависимости от обратной температуры T^{-1} .

5.1.3 Статические решеточные искажения в системе октаэдров $(\text{Pb/Bi})\text{O}_6$

Во всех моделях электронной структуры оксидов ВРВО предполагается, что ионы Ва имеют полностью заполненную внешнюю электронную оболочку. Анализ спектров ЯМР ^{137}Ba также показал, что ЯМР-сдвиг ^{137}K во всех составах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ очень мал. Это дает дополнительные основания в пользу вышеназванного предположения и позволяет анализировать ГЭП на позициях Ва в рамках так называемой модели точечных зарядов, в которой диагональные компоненты тензора ГЭП $V_{\alpha\alpha}$ ($\alpha = x, y, z$) определяются зарядами Z_i окружающих барий ионов и расстояниями r_{ii} между этими ионами и Ва:

$$V_{\alpha\alpha} \sim \sum_i \frac{Z_i}{r_i^5} [3r_{i\alpha}^2 - r_i^2]. \quad (5.3)$$

Ближайшими соседями ионов бария в ВРВО являются 12 ионов кислорода, расположенных в вершинах кубооктаэдра, как это показано на рисунке 5.6. В идеальном кубическом перовските (пространственная группа $Pm\bar{3}m$) суммарный вклад в ГЭП на позициях Ва от этих кислородных ионов равен нулю. При понижении симметрии до тетрагональной ($a=b \neq c$) или орторомбической ($a \neq b \neq c$) взаимной компенсации вкладов в ГЭП от ионов O^{2-} , окружающих Ва, уже не происходит, и $V_{\alpha\alpha} \neq 0$. При понижении температуры ниже $T = 600$ К переход в тетрагональную ($a=b \neq c$) и/или орторомбическую ($a \neq b \neq c$) фазы в ВРВО происходит вследствие двух процессов: неравномерного изменения с температурой параметров решетки a, b, c (тепловой вклад $(V_{\alpha\alpha})_{\text{term}}$) и поворотов октаэдров $(\text{Bi,Pb})O_6$ вокруг осей $[100]$ и $[110]$ (вращательный вклад $(V_{\alpha\alpha})_{\text{tilt}}$) [60, 232].

При переходе к тетрагональной структуре тепловой вклад в тензор ГЭП остается аксиально симметричным $V_{xx} = V_{yy} = -V_{zz}/2 \propto [c^2 - (\sqrt{2} a)^2]$, $\eta = 0$. В орторомбической же фазе он становится не аксиальным с $0 < \eta < 1$. В обоих случаях главные оси тензора $V_{\alpha\alpha}$ совпадают с соответствующими псевдокубическими осями исходной структуры. В работе [60] было показано, что возникновение тетрагональной фазы в оксидах ВРВО сопровождается поворотами октаэдров BiO_6 вокруг оси $[100]$ на угол Θ , который растет с понижением температуры и достигает $\sim 8^\circ$ при температуре жидкого гелия 4.2 К. При малых углах Θ эти повороты вынуждают ионы кислорода смещаться в направлениях, указанных стрелочками на рисунке 5.6а. Это приводит к возникновению дополнительного вклада в ГЭП $(V_{\alpha\alpha})_{\text{tilt.tetr}}$. Диагональные компоненты этого тензора могут быть представлены в виде следующих зависимостей от угла Θ :

$$(V_{\alpha\alpha})_{\text{tilt.tetr}} \propto \begin{pmatrix} 0 \\ -ac \\ ac \end{pmatrix} * \Theta + \begin{pmatrix} 3a^2 - 1.5c^2 \\ -10a^2 - 3.5c^2 \\ 7a^2 + 5c^2 \end{pmatrix} * \Theta^2. \quad (5.4)$$

Поскольку в ВРВО $c \approx \sqrt{2}a$, параметр асимметрии вращательного вклада в ГЭП $(V_{\alpha\alpha})_{\text{tilt.tetr}}$ приближается к единице. Поворот октаэдров BiO_6 вокруг оси $[110]$ приводит к возникновению орторомбической симметрии кристаллической решетки ВРВО.

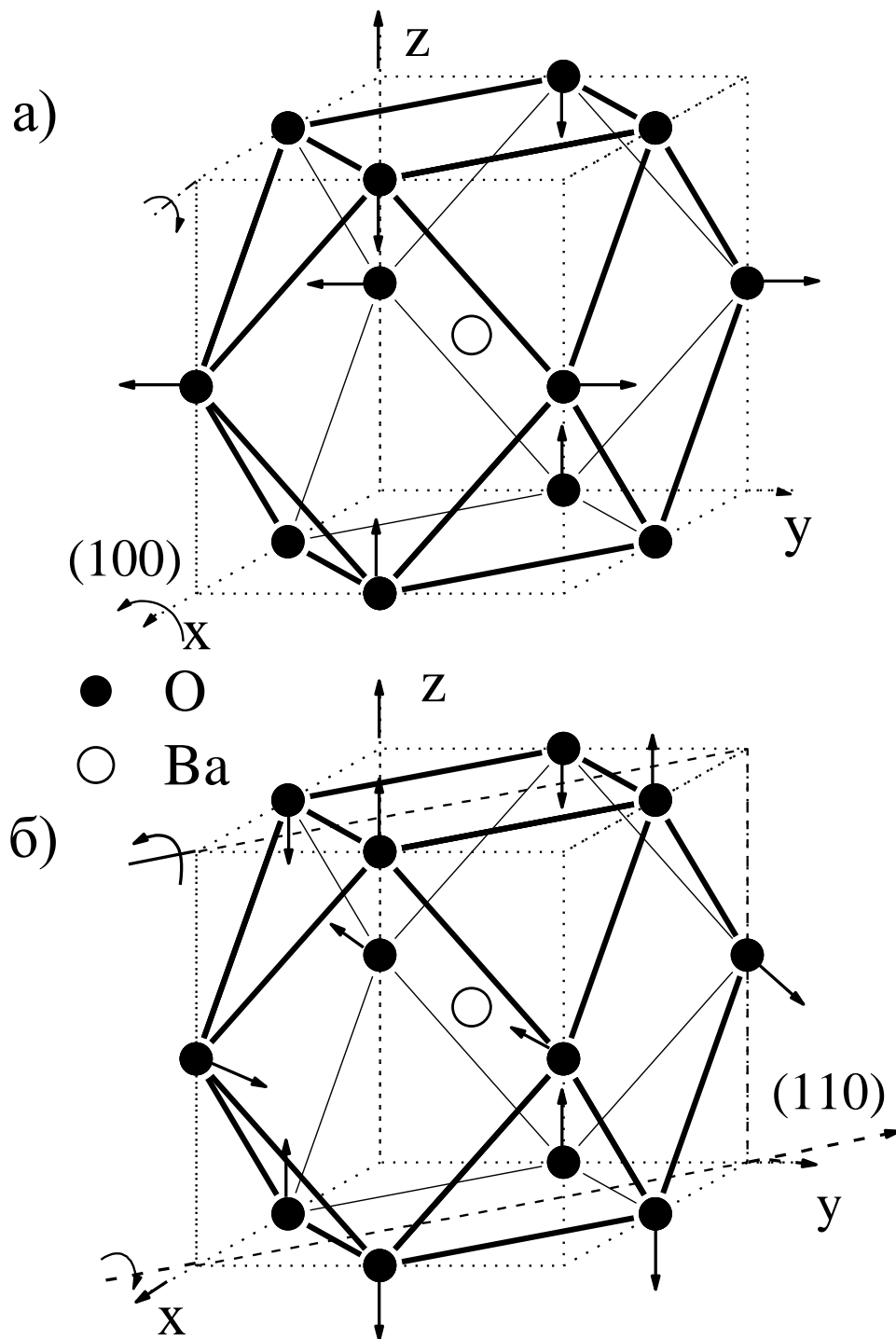


Рисунок 5.6 – Ближайшее кислородное окружение Ba в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$. Стрелками показаны направления смещений атомов кислорода, обусловленные вращательными искажениями в подрешетке BiO_6 октаэдров, для тетрагональной (а) и орторомбической (б) фаз.

Рисунок 5.6б показывает направления смещений кислородных ионов вокруг Ва вследствие этих поворотов. При таком виде структурных искажений дополнительный вклад в ГЭП $(V_{\alpha\alpha})_{\text{tilt,orth.}}$ не содержит слагаемых первой степени Θ :

$$(V_{\alpha\alpha})_{\text{tilt,orth.}} \propto \begin{pmatrix} -2.5c^2 - 5a^2 \\ -2.5c^2 - 5a^2 \\ 5c^2 + 10a^2 \end{pmatrix} * \Theta^2. \quad (5.5)$$

Как видно из (5.5), при орторомбических искажениях решетки вследствие поворота октаэдров BiO_6 вокруг оси $[110]$ $\eta \approx 0$. Расчеты в модели точечных зарядов теплового вклада $(V_{\alpha\alpha})_{\text{term}}$, выполненные с учетом известных температурных зависимостей параметров решетки a , b , c [60], показали, что, хотя этот вклад и увеличивается в 3 раза при изменении температуры от 500 К до 4.2 К, он на порядок величины меньше вращательного вклада $(V_{\alpha\alpha})_{\text{tilt}}$, а потому в дальнейшем обсуждении не учитывается.

Обратимся теперь к температурным зависимостям квадрупольной частоты ν_Q , представленным на рисунке 5.4. Согласно данным рентгеновской дифракции (глава 2), образцы с $x = 0.09$ и $x = 0.25$ имеют тетрагональную структуру. Кроме того, в составе $\text{BaPb}_{0.91}\text{Bi}_{0.09}\text{O}_3$ параметр асимметрии ГЭП η во всем температурном диапазоне близок к единице (рисунок 5.4а). Это позволяет предположить, что в образце $\text{Bi}09$ градиент электрического поля на позициях Ва возникает, в основном, вследствие поворота октаэдров BiO_6 вокруг оси $[100]$.

ЯМР-данные свидетельствуют о том, что при $T \geq 400$ К кристаллическая решетка $\text{BaPb}_{0.64}\text{Bi}_{0.36}\text{O}_3$ имеет тетрагональную симметрию, поскольку спектры ЯМР ^{137}Ba описываются одиночной резонансной линией с параметром асимметрии $\eta \approx 1$, как это имеет место в тетрагональном составе $\text{Bi}09$. Ниже $T = 400$ К в спектре ^{137}Ba появляется дополнительная резонансная линия, характеризующая параметром асимметрии $\eta \approx 0.2 - 0.4$. Ее интенсивность возрастает при дальнейшем понижении температуры и достигает 80 % при температуре жидкого гелия. Появление дополнительной линии с η , существенно меньшим единицы, может быть связано с возникновением орторомбических искажений в структуре $\text{BaPb}_{0.36}\text{Bi}_{0.64}\text{O}_3$ вследствие поворотов октаэдров Bi(Pb)O_6 вокруг псевдокубической оси $[110]$.

Таким образом, из наших ЯМР-данных следует, что в полупроводниковом составе $\text{Bi}36$ сосуществуют два типа вращательных искажений в подрешетке Bi(Pb)O_6 октаэдров. Также выяснили, что структурная трансформация решетки оксида $\text{Bi}36$ при понижении температуры, сопровождаемая ростом относительной доли орторомбической фазы в образце, является температурно-обратимой. Но, поскольку ЯМР ^{137}Ba дает информацию о зарядовой симметрии

только ближайшего окружения ионов бария, без дополнительных экспериментов нельзя судить о том или ином виде фазового разделения в макроскопических масштабах.

Наибольшая величина ГЭП на позициях Ва обнаружена в сверхпроводящем составе $\text{BaPb}_{0.75}\text{Vi}_{0.25}\text{O}_3$. При температурах выше 400 К тензор ГЭП на всех позициях бария имеет параметр асимметрии $\eta \approx 1$, что свидетельствует о тетрагональной структуре подрешетки Vi(Pb)O_6 октаэдров с их поворотом только вокруг оси [100] при повышенных температурах. Это согласуется с данными нейтронной дифракции на сверхпроводящем $\text{BaPb}_{0.80}\text{Vi}_{0.20}\text{O}_3$, сообщаемыми в работе [60]. При понижении температуры, также как и в полупроводниковом составе, в Vi25 возникает резонансная линия с параметром $\eta \approx 0.2 - 0.4$, относительная интенсивность которой возрастает до 70 % при $T \cong T_c$. Если предложенная выше структурная привязка линий ЯМР с различными η остается справедливой и для образца Vi25, то можно заключить, что доля бариевых позиций с орторомбическими искажениями в подрешетке Vi(Pb)O_6 октаэдров в этом сверхпроводящем составе возрастает при охлаждении образца.

Если наши предположения о природе ГЭП на позициях Ва и его эволюции при изменении температуры верны, то T -зависимости квадрупольной частоты $^{137}\nu_Q(T)$, представленные на рисунке 5.4, должны описываться выражениями (5.4) и (5.5), в которых угол Θ является функцией температуры. Значения $\Theta(T)$ для тетрагональной фазы состава с $x = 0.2$ в диапазоне температур 4 – 500 К были определены в [60]. Предполагая, что эти данные могут быть применимы и к тетрагональным фазам составов Vi09 и Vi25, мы построили параметрические зависимости $^{137}\nu_Q$ от угла Θ для позиций Ва в тетрагональной фазе металлического Vi09 и сверхпроводящего Vi25 составов (см. рисунок 5.7). Полученные зависимости были аппроксимированы выражением $\sim a*\Theta + b*\Theta^k$. Наилучшее соответствие с экспериментом достигается при $k = 2.2(1)$, что находится в хорошем согласии с выражением (5.4).

Недавно было выполнено систематическое исследование высокочувствительными методами нейтронной и рентгеновской дифракции сверхпроводящих перовскитов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Vi}_x\text{O}_3$ в широком диапазоне $0 \leq x \leq 0.6$ [233]. Авторы данной работы подтвердили выводы [60], а также результат нашего исследования о сосуществовании двух различных фаз, тетрагональной и орторомбической, в сверхпроводящих составах ВРВО $0.2 \leq x \leq 0.3$. Кроме того, они определили, что обе фазы соответствуют одному и тому же номинальному химическому составу, а объем элементарных ячеек этих фаз монотонно возрастает с увеличением концентрации Vi. Эти факты однозначно указывают на то, что в ВРВО имеет место не химическое фазовое разделение при изменении его композиционного состава, а сосуществование двух полиморфных форм. (При химическом фазовом расслоении добавление Vi будет приводить не к росту объема элементарных ячеек двух фаз, а только к изменению

относительной пропорции этих фаз в образце.) Правда, не ясно, занимают ли эти формы макрообъемы или распределены микроскопически.

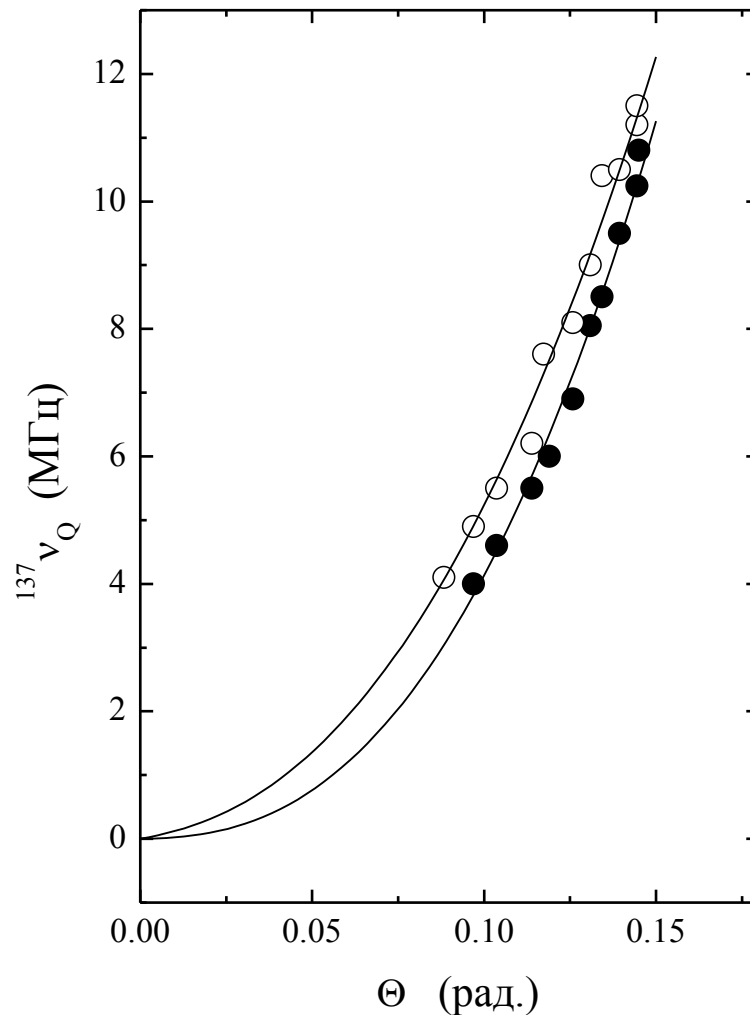


Рисунок 5.7 – Параметрические зависимости квадрупольной частоты $^{137}\nu_Q$ от угла Θ с температурой в качестве параметра для позиций Ва в тетрагональной фазе металлического Bi09 - (●) и сверхпроводящего Bi25 – (○) составов.

5.1.4 Термически активированная динамика вращательных искажений в подрешетке (Pb/Bi)O₆

В предыдущем разделе обсуждалась картина статических вращательных искажений в подрешетке Bi(Pb)O₆ октаэдров вблизи перехода металл – изолятор. Обсудим теперь данные спин-решеточной релаксации ^{137}Ba , $^{137}\text{T}_1$ и рассмотрим низкочастотную динамику этих искажений. Обнаружено, что скорость ядерной спин-решеточной релаксации ионов Ва вблизи

перехода металл – изолятор в ВРВО пропорциональна квадрату квадрупольного момента ядер Ва $(eQ)^2$. Таким образом, главным источником спин-решеточной релаксации ядерных магнитных моментов Ва должна рассматриваться флуктуирующая часть квадрупольного взаимодействия \mathcal{H}_Q ядер бария с их ближайшим окружением.

Гамильтониан \mathcal{H}_Q в произвольной системе координат можно записать в виде [129]:

$$\mathcal{H}_Q(t) = \sum_{m=-2}^{+2} \alpha Q^m V^{-m}(t), \quad (5.6)$$

где

$$\alpha = \frac{eQ}{4I(2I-1)}, \quad Q^0 = 3I_z^2 - I(I+1), \quad Q^{\pm 1} = I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z, \quad Q^{\pm 2} = I_{\pm}^2, \quad V^0 = V_{zz}, \quad (5.7)$$

$$V^{\pm 1} = V_{xz} \pm iV_{yz}, \quad V^{\pm 2} = \frac{1}{2}(V_{xx} - V_{yy} \pm 2iV_{xy}).$$

Компоненты тензора ГЭП $V_{ij}(t)$ являются случайными функциями времени. В нашем случае флуктуации градиента электрического поля на позициях бария могут возникать за счет вращательных качаний октаэдров Vi(Pb)O_6 вокруг их положения равновесия. При таких колебаниях случайные смещения ионов кислорода порождают изменяющийся во времени ГЭП на барии. При этом сами атомы Ва рассматриваются фиксированными внутри кислородного кубооктаэдра.

Отличия формальных теорий магнитной и квадрупольной ядерных релаксаций не являются принципиальными. В первой в качестве возмущающего воздействия на ядерную спин-систему, приводящего к переходам между энергетическими уровнями, рассматриваются флуктуации магнитных полей, во второй – электрических. Поэтому скорость ядерной квадрупольной релаксации $(T_1^{-1})_Q$ рассчитывается по той же схеме, что и магнитная [234, 235, 236, 237]. Поскольку $(T_1^{-1})_Q$ пропорциональна функции спектральной плотности:

$$J_m(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_m(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau, \quad (5.8)$$

где $G_m(\tau) = \overline{V^m(t)V^m(t+\tau)}$ – функция корреляции для случайным образом изменяющегося ГЭП $V_{ij}(t)$, ω – частота решеточного спектра, то задача сводится, главным образом, к поиску корреляторов $G_m(\tau)$ для конкретных механизмов квадрупольной релаксации в интересующем объекте. Влияние вращательных низкочастотных качаний ионных кластеров на квадрупольную

релаксацию ядер, не являющихся частью самих этих кластеров, было исследовано Уосснером и Гутовским [238]. Они показали, что удовлетворительное согласие между теорией и экспериментом достигается, если коррелятор $G_m(\tau)$ записать в виде обычной экспоненциальной функции:

$$G_m(\tau) \propto \langle (v_{Q,fluct})^2 \rangle \exp(-\tau/\tau_c). \quad (5.9)$$

Здесь время корреляции τ_c – это среднее время жизни кванта вращательных качаний, $\langle (v_{Q,fluct})^2 \rangle$ – среднеквадратичная амплитуда колебаний квадрупольной частоты на позициях релаксирующих ядер. Используя (5.8) и (5.9), авторы [238] получили следующее выражение для $(T_1^{-1})_Q \equiv (T_1^{-1})_{ilt}$:

$$\left(\frac{1}{T_1} \right)_{ilt} = \frac{4}{3} \pi^2 \langle v_{Q,fluct}^2 \rangle \frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2}, \quad (5.10)$$

где ω_0 – ядерная резонансная частота. Температурная зависимость T_1 в этом случае возникает вследствие изменения времени корреляции в согласии с законом Аррениуса $\tau_c = \tau_\infty \exp(E_a/T)$ для термически активированного атомного движения. В пределе медленного атомного движения ($\omega_0 \tau_c \gg 1$), которое имеет место при низких температурах, ожидается экспоненциальный рост скорости релаксации $(T_1^{-1}) \propto \tau_c^{-1} \propto \exp(-E_a/T)$ с повышением температуры. Наши низкотемпературные ^{137}Tl данные, представленные во вставке рисунка 5.5, демонстрируют именно такое поведение спин-решеточной релаксации. Полученные значения активационных энергий $E_a(x=0.09) = 10(2)$ К, $E_a(x=0.25) = 16(2)$ К, $E_a(x=0.36) = 30(3)$ К свидетельствуют о том, что термально активированное вращательное движение в подрешетке Vi(Pb)O_6 октаэдров начинается при достаточно низких температурах и активационный энергетический барьер E_a возрастает при переходе от металлического состава ВРВО к полупроводниковому.

Нами также была измерена скорость СРР изотопа ^{39}K в сверхпроводящем кубическом перовските $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{ViO}_3$ с $x = 0.3, 0.4, 0.5$ [239], который, как видно из формулы, отличается от BaViO_3 тем, что часть ионов Ba^{2+} замещена ионами K^+ . Анализ температурной зависимости ^{39}Tl показал, что, как и в случае ВРВО, основной вклад в СРР ядер калия вносят термически активированные низкочастотные коллективные вращения октаэдров ViO_6 с энергией активации, возрастающей с уменьшением концентрации калия.

Выше 100 К экспоненциальный рост ^{137}Tl изменяется на степенной, близкий к ^{137}Tl

$\propto T^2$. Вообще говоря, из выражения (5.10) следует, что при повышении температуры и, вследствие закона Аррениуса, укорочении τ_c , скорость релаксации $(T_1^{-1})_{\text{tilt}}$ должна достигать максимума

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{tilt.max}} = \frac{2}{3} \pi^2 \frac{\langle v_{Q,\text{fluct}}^2 \rangle}{\omega_0} \quad (5.11)$$

при $\omega_0 \tau_c \cong 1$, а затем уменьшаться при переходе к пределу $\omega_0 \tau_c \ll 1$. Отличие экспериментальных данных $^{137}\text{T}_1^{-1}(T > 100 \text{ К})$ от ожидаемого поведения скорости спин-решеточной релаксации может быть связано со следующим. Во многих ионных и молекулярных кристаллах существенный вклад в спин-решеточную релаксацию квадрупольных ядер при высоких температурах может давать так называемый рамановский двухфононный процесс рассеяния, т. е. поглощение одного фонона с частотой ω и испускание другого с частотой $\omega' = \omega + \omega_0$. В 3D кристаллах такой рамановский процесс приводит к квадратичной температурной зависимости $T_1^{-1} \propto T^2$ при $T \geq T_{\text{Debye}}$ [129]. В металлическом ($x = 0.09$) и сверхпроводящем ($x = 0.25$) образцах ВРВО $^{137}\text{T}_1^{-1}(T > 100 \text{ К})$ находятся в очень хорошем согласии с T^2 -зависимостью. Более медленный, по сравнению с $T_1^{-1} \propto T^2$, рост с температурой скорости релаксации в полупроводниковом ($x = 0.36$) составе означает, что в нем вклады $(T_1^{-1})_{\text{tilt}}$ и $(T_1^{-1})_{\text{Raman}}$ сравнимы при $T > 100 \text{ К}$. Предполагая, что $(T_1^{-1})_{\text{tilt.max}} = ^{137}\text{T}_1^{-1}(T = 100 \text{ К})$, из (5.11) получаем, что $|v_{Q,\text{fluct}}| \leq 0.01 v_Q$. В свою очередь это означает, что при $T \sim 100 \text{ К}$ флуктуации угла поворота $\text{Vi(Pb)}\text{O}_6$ октаэдров Θ составляют менее 1 % от его статического значения.

Итак, ядро изотопа ^{137}Ba , имеющее ненулевой квадрупольный момент, оказалось весьма хорошим ЯМР-зондом для исследования как статических, так и динамических локальных зарядовых искажений в подрешетке $\text{Vi(Pb)}\text{O}_6$ октаэдров сверхпроводника $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$. Во всех исследованных составах ВРВО было обнаружено сильное уширение ЯМР-спектра ^{137}Ba при понижении температуры. Такая эволюция спектров обусловлена аномальным ростом величины градиента электрического поля на позициях Ва. Этот рост невозможно объяснить неравномерным изменением с температурой параметров решетки в оксиде ВРВО. Такой тепловой вклад в ГЭП на порядок величины меньше наблюдаемого в эксперименте. Однако нам удалось показать в модели точечных зарядов, что к аномальному изменению ГЭП могут приводить искажения в подрешетке $\text{Vi(Pb)}\text{O}_6$ -октаэдров, связанные с поворотами октаэдров вокруг осей [100] и [110]. Поворот вокруг оси [100] приводит к тетрагональным, а вокруг [110] – к орторомбическим искажениям кубической решетки ВРВО. Кроме того, было обнаружено,

что тетрагональная и орторомбическая фазы сосуществуют в сверхпроводящем и полупроводниковом составах, причем, относительные доли этих фаз обратимым образом изменяются с температурой. Подобный обратимый переход наблюдался также в экспериментах по дифракции нейтронов [60, 232], но только в сверхпроводящем составе $\text{BaPb}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_3$.

Что касается динамики решеточных искажений в ВРВО, данные измерений ядерной спин-решеточной релаксации на ^{137}Ba свидетельствуют об очень низких значениях активационной энергии, требуемой для теплового возбуждения коллективных вращательных мод в подрешетке $\text{V}(\text{Pb})\text{O}_6$ октаэдров. Эта энергия возрастает при переходе от металлического к полупроводниковому ВРВО. Амплитуда колебаний угла поворота θ октаэдров не превышает одного процента от его статического значения.

5.2 Спектры ЯМР ^{207}Pb и ^{17}O в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$

5.2.1 Спектры ЯМР ^{207}Pb

На рисунке 5.8 представлены спектры ЯМР ^{207}Pb в $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00; 0.09; 0.12; 0.15; 0.25; 0.36$), измеренные в нормальном состоянии оксидов ($H_0 = 91 \text{ кЭ} > H_{c2}$) методом спинового эха [240]. В полупроводниковом составе $\text{BaPb}_{0.64}\text{Bi}_{0.36}\text{O}_3$ наблюдается одиночная неоднородно уширенная линия (линия С). Ее сдвиг $^{207}K_{\text{iso}}(x=0.36) = 0.30(5) \%$ относительно положения резонансной линии ^{207}Pb в твердом нитрате свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, в котором свинец имеет степень окисления +2, попадает в область значений химического сдвига линий ЯМР свинца Pb^{4+} в диэлектрических оксидах Ba_2PbO_4 ($^{207}K_{\text{orb}} = 0.21 \%$), Sr_2PbO_4 ($^{207}K_{\text{orb}} = 0.23 \%$) [241]. Эта линия присутствует во всех образцах ВРВО/ВРСО, ее сдвиг не зависит от температуры и концентрации x, y . Время спин-решеточной релаксации T_1 для этой линии во всех образцах составляет порядка секунды при $T = 20 \text{ К}$, а время спин-спиновой релаксации $^{207}T_2 = (70 - 80)$ мкс. Относительная интенсивность этой линии в составах с $x = 0, 0.09$ не превышает 1 % от полной интенсивности ЯМР-спектра ^{207}Pb .

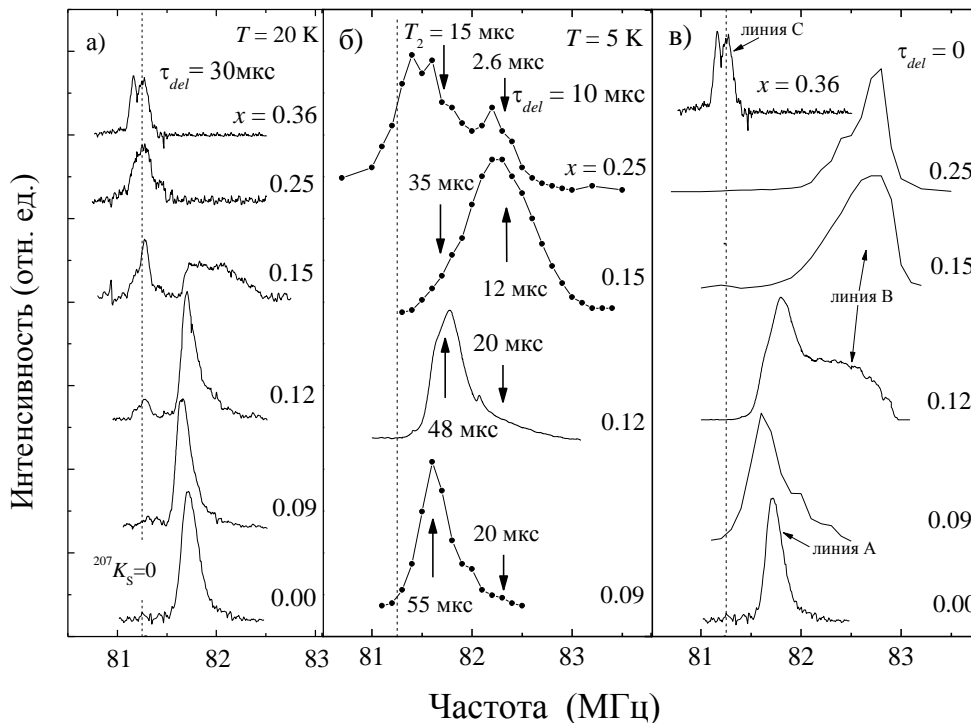


Рисунок 5.8 – Спектры ^{207}Pb в $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, записанные в поле $H_0 = 91 \text{ кЭ}$ методом спинового эха с различными задержками (τ_{del}) между импульсами: (а) – $\tau_{\text{del}} = 30 \text{ мкс}$; (б) – $\tau_{\text{del}} = 10 \text{ мкс}$; (в) – спектры, восстановленные на момент $\tau_{\text{del}} = 0$ по известному закону необратимого затухания эха.

Исходя из вышесказанного, мы сделали вывод, что эта линия относится к свинцу, входящему в остатки непрореагировавшего тетраоксида трисвинца Pb_3O_4 , используемого при синтезе образцов ВРВО/ВРСО. Это вещество является полупроводником с нулевым сдвигом Найта.

В исходном составе BaPbO_3 наблюдается одиночная симметричная линия (линия А), близкая по форме к гауссовой кривой. Положение максимума линии не зависит от температуры и соответствует сдвигу Найта $^{207}K_s = 0.80(5) \%$. Сдвиг Найта $^{207}K_s(x)$ при различных значениях x определялся следующим образом. Мы полагали, что орбитальный вклад в полный сдвиг $^{207}K_{\text{tot}}$ не изменяется с x , поскольку во всех составах ВРВО валентное состояние свинца остается Pb^{4+} . Тогда за нулевой уровень отсчета сдвига Найта $^{207}K_s$ можно выбрать положение линии С в спектре ЯМР ^{207}Pb : $^{207}K_s = ^{207}K_{\text{tot}} - ^{207}K(x=0.60)$ (квадрупольный вклад в сдвиг в случае ^{207}Pb равен нулю, поскольку спин $^{207}I = 1/2$).

Как показано на рисунке 5.8, вид спектров ЯМР ^{207}Pb в Вi-содержащих составах существенно зависит от интервала времени τ_{del} между парой радиоимпульсов, формирующих сигнал эха. При уменьшении τ_{del} возрастает интенсивность высокочастотных фрагментов спектра. Для того чтобы проанализировать эти участки спектров, рассмотрим основные особенности спин-спиновой релаксации $^{207}T_2$ ядер свинца, соответствующих этим высокочастотным фрагментам.

(1) В образце BaPbO_3 значение скорости спин-спиновой релаксации $^{207}T_2^{-1} = 14(2) \text{ мс}^{-1}$ существенно превышает вклад диполь-дипольного взаимодействия магнитных моментов ядер ^{207}Pb в жесткой решетке $^{207}T_{2,\text{dip}}^{-1} \approx 0.1 - 0.3 \text{ мс}^{-1}$, рассчитанный для образцов ВРВО с естественным изотопным составом катионов свинца.

(2) В Вi-содержащих образцах ядра свинца, дающие вклад в высокочастотные спектральные участки, имеют существенно более высокую скорость спин-спиновой релаксации $^{207}T_2^{-1}$ (рисунок 5.8б). При $x < 0.2$ скорость релаксации ядер, резонирующих на частоте ν , пропорциональна величине сдвига, соответствующего этой частоте: $^{207}T_2^{-1}(\nu) \propto ^{207}K_s^\alpha(\nu)$, где $\alpha = 1.0 - 1.3$.

(3) Время спин-спиновой релаксации $^{207}T_2(\nu)$ резко укорачивается вблизи перехода металл – полупроводник.

Учитывая частотную зависимость $^{207}T_2(\nu)$, мы получили реальные формы линий ЯМР ^{207}Pb , восстанавливая спектры на момент $\tau_{\text{del}}=0$ (рисунок 5.8в). Процедура восстановления представляла собой умножение сигнала эха $M(2\tau_{\text{del}})$, измеренного на соответствующих участках спектра при конечном τ_{del} , на множитель $\exp[2\tau_{\text{del}}/T_2(\nu)]$. В результате этой процедуры выяснилось, что, хотя линия А все еще присутствует в составах с $x = 0.09$ и 0.12 , уже в сверхпроводящем составе $\text{BaPb}_{0.85}\text{Bi}_{0.15}\text{O}_3$ ($T_c = 5.5 \text{ К}$) основная доля атомов свинца дает вклад в интенсивность линии вблизи $\nu = 82.5 \text{ МГц}$ (линия В). Таким образом, замещение атомов свинца

висмутом приводит к значительному уширению ЯМР-спектра ^{207}Pb , вызванному распределением сдвига Найта по образцу. Это уширение сопровождается также распределением скоростей спин-спиновой и спин-решеточной релаксации, поскольку $^{207}T_2^{-1}(\nu) \propto ^{207}K_s^a(\nu)$, $^{207}T_1^{-1}(\nu) \propto ^{207}K_s^2(\nu)$. Сдвиг Найта линии ЯМР ^{207}Pb обусловлен контактным взаимодействием Ферми $^{207}\mathcal{H}_c$ ядер свинца с $6s$ -электронами, участвующими в формировании зоны проводимости ВРВО-оксидов:

$$^{207}K_s(\nu) = 1/\mu_B ^{207}H_c \chi_{s,loc} = 2\mu_B ^{207}H_c N_{loc}^*(E_F), \quad (5.12)$$

где $\chi_{s,loc}$ – локальная спиновая восприимчивость электронов проводимости, $^{207}H_c$ – константа СТВ, $N_{loc}^*(E_F) = \chi_s/2\mu_B^2$ – локальная плотность электронных состояний на уровне Ферми вблизи наблюдаемого ядра свинца. В этом случае $^{207}T_2^{-1}(\nu) \propto ^{207}H_c^2 \chi_{s,loc} \propto ^{207}H_c^2 N_{loc}^*(E_F)$ и $^{207}T_1^{-1}(\nu) \propto ^{207}H_c^2 N_{loc}^{*2}(E_F)$. Измерения T_1 и T_2 на различных участках резонансных линий показали, что отношение $^{207}T_1^{-1}(\nu)/^{207}T_2^{-1}(\nu) \propto N_{loc}^*(E_F)$ возрастает пропорционально частоте ν . Таким образом, уширение ЯМР-спектров ^{207}Pb свидетельствует о неоднородном ($q \neq 0$) распределении плотности носителей вблизи ионов свинца и о ее зависимости от локального ближайшего окружения атомов Pb.

Рассмотрим теперь металлические составы с $x \leq 0.15$. Поскольку величина x достаточно мала, разумно предположить, что распределение Vi по позициям Pb в объеме образца является статистически равномерным. Как показано на рисунке 5.9, с увеличением x имеет место уменьшение интенсивности линии A и рост ширины линии B [240, 242]. Это означает, что атомы свинца, расположенные в областях, вблизи которых присутствует висмут, «чувствуют» высокую локальную спиновую плотность. Характеристический радиус этих областей можно оценить в предположении биномиального распределения вероятностей $P_1(x)$, справедливого только для Vi -разбавленных оксидов. Верхняя кривая $P_1(x) = (1-x)^6$ на рисунке 5.9 представляет собой x -зависимость вероятности того, что в первой катионной сфере вокруг атома Pb отсутствуют атомы Vi . Нижняя кривая $P_2(x) = (1-x)^{18}$ определяет соответственно долю атомов свинца, у которых в двух ближайших катионных сферах отсутствует висмут. Экспериментальные данные $^{207}I_A$ хорошо ложатся на кривую $P_1(x)$. Это означает, что характерный радиус областей с повышенной спиновой плотностью, возникающих вокруг ионов Vi , составляет порядка постоянной решетки (расстояние между соседними ионами свинца). В области сверхпроводящих составов при $x \geq 0.15$ подавляющая часть Pb находится в областях с высокой спиновой восприимчивостью $\chi_{s,loc}$.

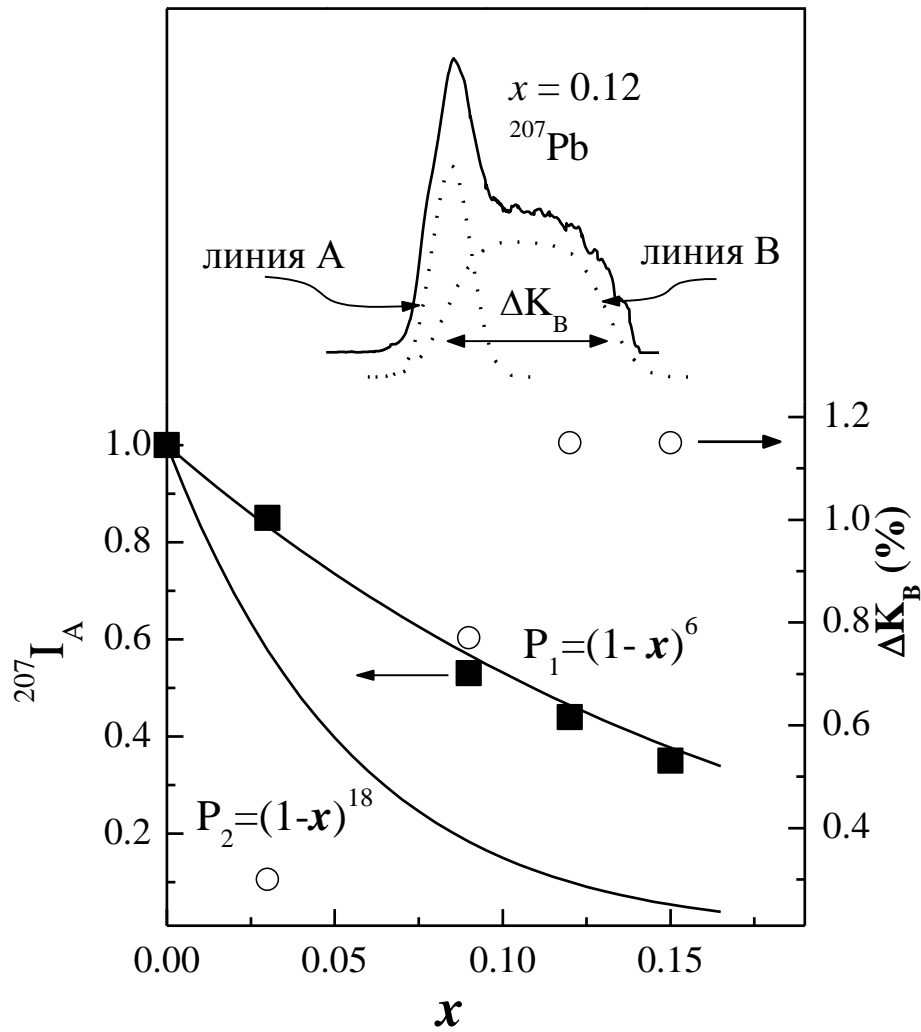


Рисунок 5.9 – Относительная интенсивность линии *A* и ширина линии *B* в зависимости от концентрации *Bi* в $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$.

При дальнейшем росте концентрации *Bi* в оксидах с $x \geq 0.25$ интенсивность сигнала эха в области сдвигов $K_s > 1\%$ резко уменьшается и в составах с $x \geq 0.27$ сигнал эха наблюдается только в области частот, соответствующих близким к нулевым значениям K_s (линия *C*). Для ядер, соответствующих сдвигам $K_s > 1\%$, время необратимого затухания сигнала эха $^{207}\text{T}_2(\nu)$, по-видимому, становится меньше 3 мкс, что приводит к невозможности наблюдения эха даже с минимально возможной в наших экспериментах временной задержкой между импульсами $\tau_{\min} = 10$ мкс.

На рисунке 5.10 представлены спектры ЯМР ^{207}Pb в оксиде $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$ ($y = 0.00; 0.10; 0.18; 0.25; 0.33$), измеренные при $T = 20$ К в поле $H_0 = 94$ кЭ [243]. При десятипроцентном замещении атомов *Pb* сурьмой в спектре ЯМР ^{207}Pb на фоне сильно уширенной линии *B* со сдвигом $^{207}K_s = 1.38\%$ наблюдается более узкий пик с тем же самым сдвигом, что и у линии *A* в BaPbO_3 .

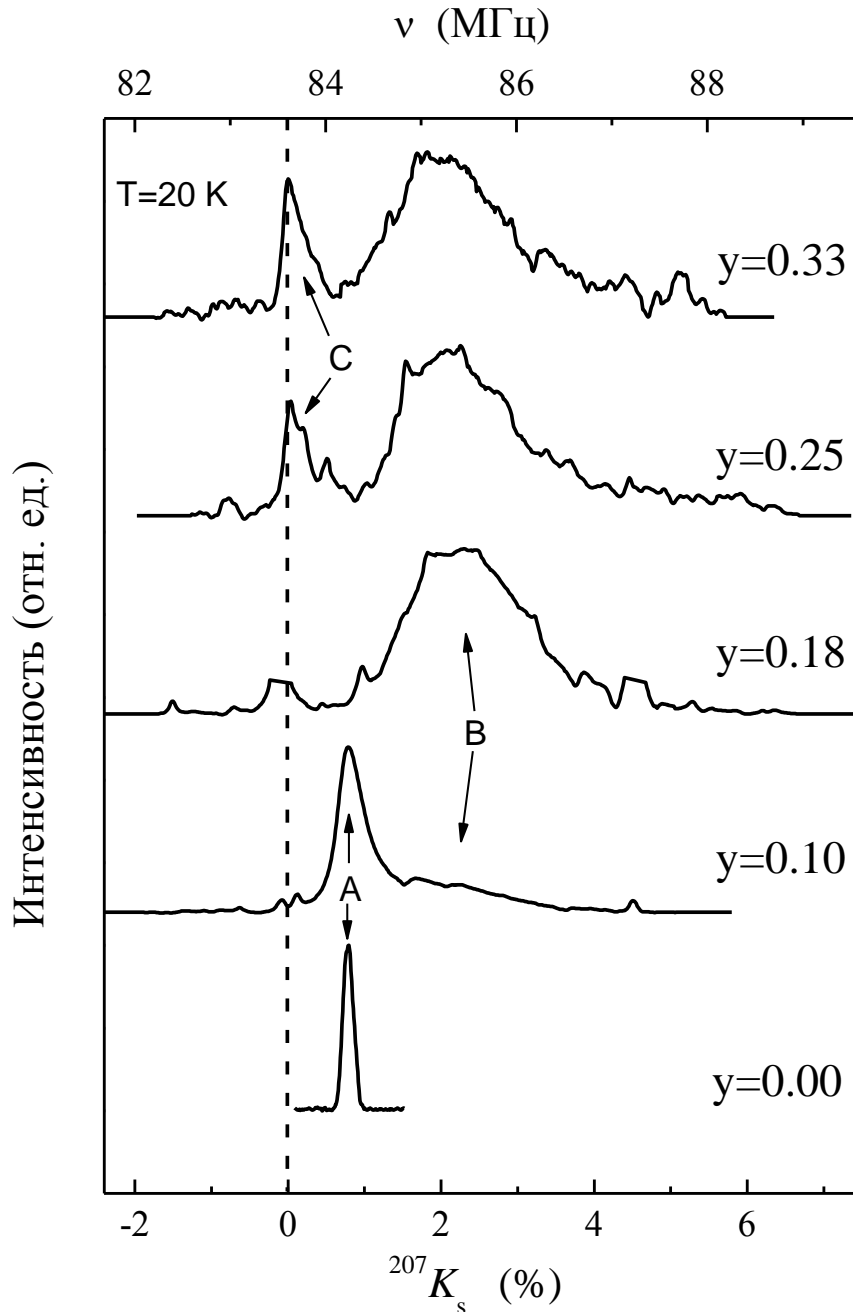


Рисунок 5.10 – Спектры ЯМР ^{207}Pb в оксиде $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$, записанные в магнитном поле $H_0 = 94\text{ кЭ}$.

Данный пик обусловлен, так же как и в оксидах ВРВО, вкладом атомов свинца, в ближайших соседях которых отсутствуют атомы Sb. При равновероятном распределении сурьмы внутри образца таких позиций Pb должно быть около 50 %, что и соответствует относительной интенсивности низкочастотной линии в спектре ЯМР ^{207}Pb образца $\text{BaPb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$. При дальнейшем увеличении концентрации Sb ($y \geq 0.18$) в оксидах интенсивность сильно уширенной линии B становится доминирующей. Кроме того, в этих составах в низкочастотной части спектра становится заметной упоминавшаяся выше линия C. Ее сдвиг и релаксационные

характеристики являются теми же, что и у линии C , наблюдавшейся в составах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x \geq 0.12$). В работе [114] сделано предположение, что с увеличением концентрации сурьмы в металлокерамике BPSO растёт доля микрокристаллитов, соответствующих полупроводниковому составу $\text{BaPb}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$ ($^{207}K_s = 0$). Свинец из этих кристаллитов также может вносить вклад в интенсивность линии C . В BPSO оксидах также как и в BPBO за нулевой уровень отсчёта сдвига Найта $^{207}K_s$ было взято положение линии C в спектре ЯМР ^{207}Pb . Отметим, что в отличие от BPBO в оксидах BPSO ЯМР-сигнал от ядер свинца, соответствующих линии B , наблюдается во всех составах BPSO.

Таким образом, переход от исходного BaPbO_3 к сверхпроводящим составам BPBO/BPSO при замещении свинца висмутом/сурьмой сопровождается как увеличением среднего сдвига Найта $\langle K_s \rangle \propto \chi_s(q = 0)$, так и ростом ширины распределения сдвигов ΔK_s , достигающей величины самого сдвига (в BPBO $\Delta K_s / \langle K_s \rangle \approx 0.7$, в BPSO $\Delta K_s / \langle K_s \rangle \approx 0.9$). Существенный рост ΔK_s свидетельствует о формировании неоднородного состояния электронной системы в зоне проводимости сверхпроводящих составов оксидов BPBO/BPSO. Возникает вопрос, какой тип неоднородности реализуется в соединениях при частичном замещении свинца на висмут или сурьму? Имеем ли мы дело с *микроскопически* неоднородным распределением спиновой плотности в объёме образцов или это *макроскопическое* фазовое расслоение из-за недостаточно однородного распределения атомов свинца и висмута (сурьмы) в катионных позициях подрешетки октаэдров $\text{Pb}(\text{Bi}, \text{Sb})\text{O}_6$?. Детальный анализ данных рентгеновской дифракции показал, что представленные в работе результаты получены на однофазных образцах, в которых отсутствует расслоение на макроскопические области с различным химическим составом. В особой степени этот вывод мы относим и к составам $\text{BaPb}_{0.91}\text{Bi}_{0.09}\text{O}_3$, $\text{BaPb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$, поскольку рентгеновские исследования также демонстрируют их однофазность, несмотря на то, что в этом составе спектры ЯМР как ^{207}Pb , так и ^{17}O демонстрируют хорошо выраженную тонкую структуру. Результаты ЯМР ^{207}Pb , по-видимому, дают наиболее весомые аргументы в пользу отсутствия такого макрорасслоения. В случае макроскопического фазового расслоения следует ожидать, с ростом концентрации Bi , примерного постоянства релаксационных характеристик ядер, относящихся к определенной фазе и дающих вклад в определенные участки неоднородно уширенной линии ЯМР свинца, поскольку добавление Bi будет приводить лишь к росту концентрации одной фазы по отношению к другой. Однако, рассмотрев для примера участок спектра вблизи $\nu = 82.3$ МГц (показано стрелками на рисунке. 5.8б), можно отметить две наиболее рельефные особенности концентрационного поведения спектральных и релаксационных характеристик ядер атомов свинца, дающих вклад в интенсивность линии в этой области частот, которые, на наш взгляд, крайне сложно интерпретировать, предполагая макроскопическую неоднородность состава исследованных BPBO оксидов.

- (1) Скорость спин-спиновой релаксации ядер ^{207}Pb резко (почти на порядок) увеличивается по мере приближения к критической концентрации Bi , выше которой ВРВО становятся сверхпроводящими.
- (2) В несверхпроводящем составе ВРВО ($x = 0.91$) присутствует значительная (~20%) доля атомов свинца, сдвиг линии ЯМР которых соответствует области сверхпроводящих составов, хотя сам образец не переходит в сверхпроводящее состояние вплоть до самых низких температур ($T = 1.3$ К). Измерения магнитной восприимчивости показали, что в этом образце полностью отсутствуют какие-либо признаки мейсснеровской фазы.

5.2.2 Тонкая структура спектров ^{17}O в оксидах ВРВО/ВРСО

Атомы кислорода в соединениях $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$ располагаются в вершинах октаэдров, в центре которых находятся атомы свинца или висмута/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 $^{17}\text{O } \nu_{\text{O}}(m \leftrightarrow m - 1)$ определяется не только сверхтонкими магнитными взаимодействиями, как в случае атомов свинца, но также взаимодействием квадрупольного момента ядра Q с градиентом электрического поля V_{ii} ($i = x, y, z$), создаваемого электронным и ионным окружением.

На рисунках 5.11 и 5.12 представлены спектры ЯМР ^{17}O центрального перехода ($m = +1/2 \leftrightarrow -1/2$) в поликристаллических образцах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$ при различных значениях x, y в поле $H_0 = 94$ кЭ. Также были измерены спектры спутных линий, соответствующих переходам $m = \pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$. Пример таких спектров для $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ показан на рисунке 5.13. Для исходного оксида $x = 0$ форма линии имеет характерный двугорбый вид, где высокочастотный пик обусловлен вкладом кристаллитов с $\theta = 90^\circ$ (см. выражение (4.1)), низкочастотный соответствует кристаллитам с $\theta = (50 - 60)^\circ$, «ступенька» в центральной части спектра соответствует ориентации $\theta = 0^\circ$. В составе BaPbO_3 спектр ЯМР ^{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 спутных линий, для исходного оксида BaPbO_3 были определены компоненты магнитного сдвига $^{17}K_{\text{iso}}$ и $^{17}K_{\text{ax}}$, а также значения квадрупольной частоты ν_Q и параметра асимметрии η . Результат компьютерной симуляции ЯМР-спектра ^{17}O в BaPbO_3 показан на рисунке 5.11: спектр центрального перехода удовлетворительно описывается одиночной квадрупольно расщепленной линией; тензор ГЭП обладает симметрией, близкой к аксиальной ($\nu_Q = (1.13 \pm 0.01) \text{ МГц}$; $\eta < 0.05$).

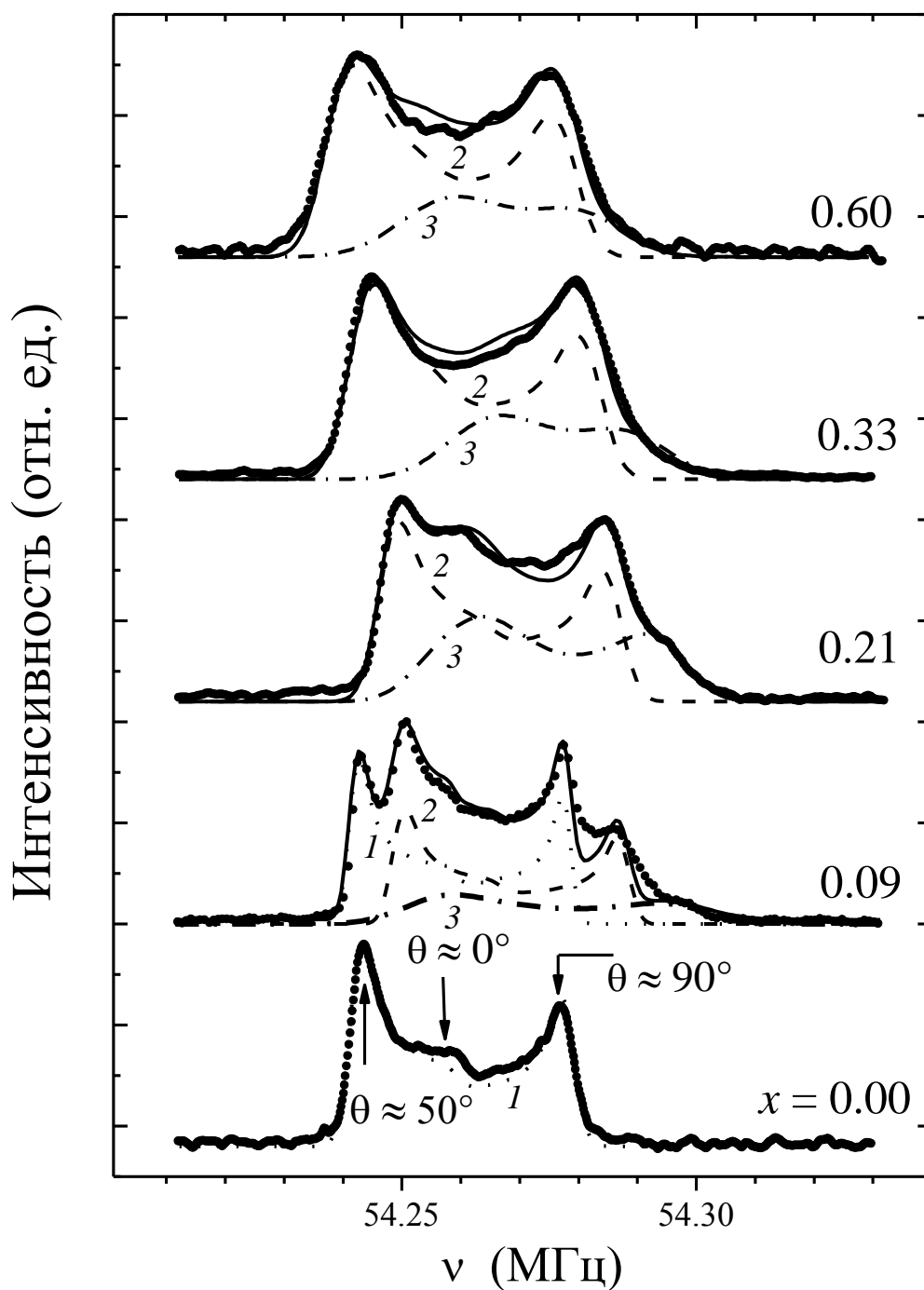


Рисунок 5.11 – Спектры ЯМР ^{17}O (переход $m = +1/2 \leftrightarrow -1/2$) в поликристаллических образцах $\text{BaPb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ с $x = 0.00; 0.09; 0.21; 0.33; 0.60$ в магнитном поле $H_0 = 94$ кЭ при температуре $T = 20$ К (символы). Сплошная линия – результат симуляции порошковых спектров набором из трех линий (1–3) с различными значениями компонент тензора магнитного сдвига и тензора градиента электрического поля.

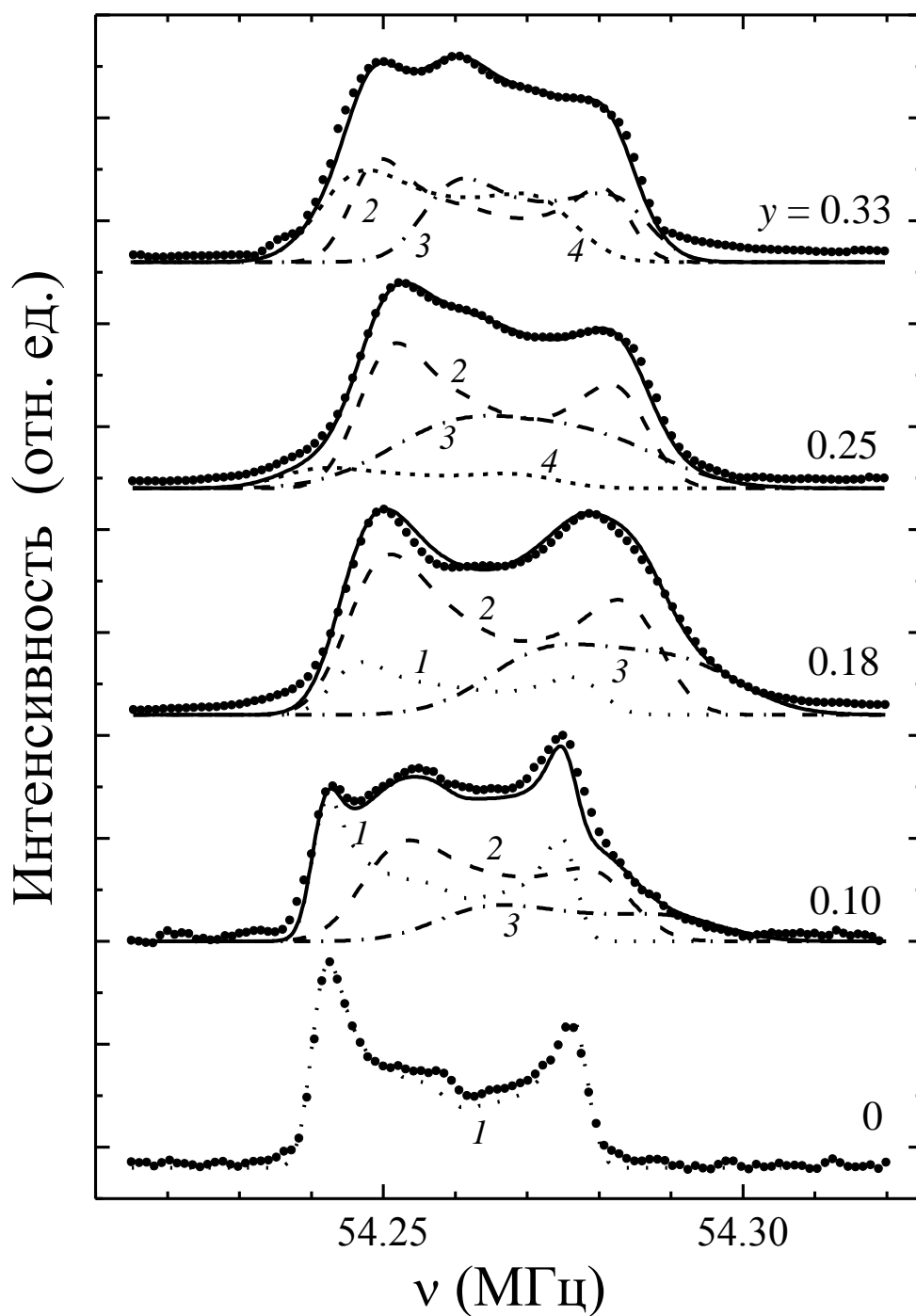


Рисунок 5.12 – ЯМР-спектры ^{17}O (переход $m = +1/2 \leftrightarrow -1/2$) в поликристаллических образцах $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$: $y = 0.00; 0.10; 0.18; 0.25; 0.33$ в магнитном поле $H_0 = 94$ кЭ при температуре $T = 20$ К и результат симуляции порошковых спектров набором из нескольких линий (1–4) с различными значениями компонент тензора магнитного сдвига и тензора ГЭП (сплошная линия).

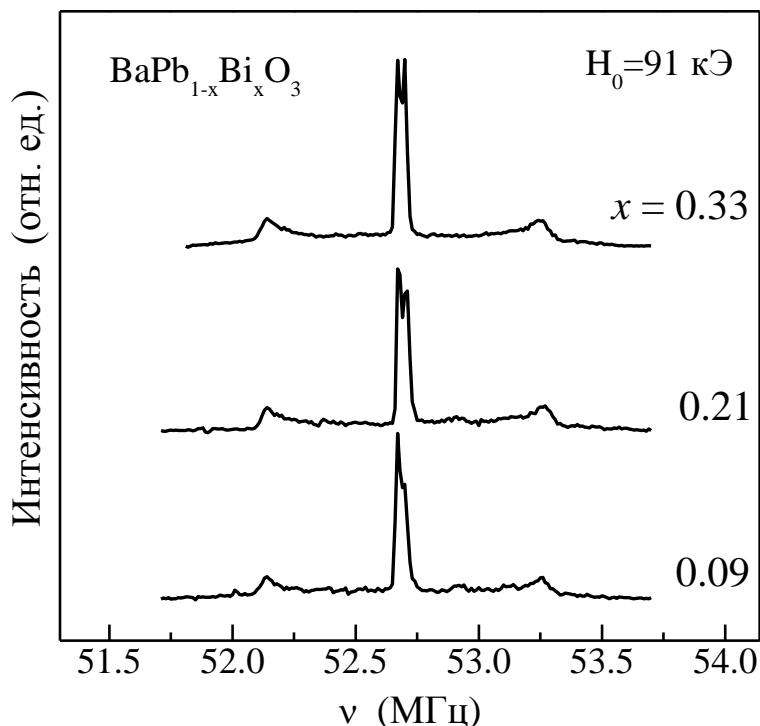


Рисунок 5.13 – ЯМР-спектры ^{17}O центрального перехода и двух сателлитных линий в поликристаллических образцах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ с $x = 0.09; 0.21; 0.33$ в магнитном поле $H_0 = 91$ кЭ при температуре $T = 20$ К.

В оксидах с $x, y > 0$ кристаллографическая эквивалентность позиций атомов кислорода нарушается, поскольку теперь в ближайшее окружение ^{17}O могут, наряду с ионами Pb, входить ионы Bi и Sb. Неэквивалентность кислородных позиций может проявляться в различных значениях сдвигов их резонансных линий, частот ν_Q и скоростей ядерной магнитной релаксации. Действительно, спектры центрального перехода ^{17}O в составах с $x, y > 0$, представленные на рисунках 5.11 и 5.12, обнаруживают слабо разрешенную тонкую структуру и не могут быть описаны одиночной резонансной линией.

Весьма эффективной методикой обнаружения неэквивалентности позиций кислорода в $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$ явилось сравнение спектров, записанных с помощью методики спинового эха при разных временах задержки τ между импульсами, формирующими эхо. Запись спектров проводилась в интервале $\tau = (30 - 1000)$ 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 $x, y > 0$ такая зависимость имеет место. Изменение формы кривой спектральной интенсивности $g(\nu)$ указывает на присутствие в ВРВО/ВРСО нескольких

групп атомов кислорода с разной величиной локального магнитного поля, статическая часть которого определяет магнитный сдвиг резонансной линии, а его флуктуации – время необратимого затухания спинового эха $^{17}T_2$.

Измерения спектров ЯМР ^{17}O с помощью методики спинового эха при разных временах задержки τ между импульсами, формирующими эхо, измерение времен спин–спиновой релаксации T_2 на различных участках спектров ЯМР ^{17}O , а также использование специальной программы анализа спектров позволили установить, что спектры кислорода в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ с $x = 0.00; 0.09; 0.21; 0.33; 0.60$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$ с $y = 0.10; 0.18; 0.25; 0.33$ представляют собой суперпозицию нескольких отдельных линий (1, 2, 3, 4), как это показано на рисунках 5.11 и 5.12. Подгоночными параметрами при моделировании 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 таблицах 5.1 и 5.2.

С ростом концентрации висмута (сурьмы) компоненты тензора магнитного сдвига отдельных линий остаются неизменными в пределах погрешности определения величин. На рисунках 5.14 и 5.15 представлены зависимости от x интенсивностей линий 1, 2, 3, 4, полученные в процессе моделирования спектров (символы) при рассчитанных значениях концентраций атомов кислорода, имеющих различное ближнее окружение катионов, а именно, атомов ^{17}O , у которых в двух первых катионных сферах отсутствует Bi(Sb) (линия 1), висмут (сурьма) присутствует только во второй координационной сфере (линия 2), в первой координационной сфере имеется один атом Bi(Sb) (линия 3) или два иона Sb (линия 4). В результате сравнения данных зависимостей было предложено следующее структурное отнесение резонансных линий ^{17}O в BPBO и BPSO, представленных на рисунках 5.11 и 5.12:

- вклад в интенсивность линии 1 дают атомы кислорода, у которых в двух первых катионных сферах отсутствует Bi(Sb);
- интенсивность линии 2 формируется атомами кислорода, у которых во второй катионной сфере присутствуют ионы висмута (сурьмы), но отсутствуют в первой;
- линия 3 связана с атомами кислорода, у которых в первой катионной сфере присутствует один ион Bi(Sb);
- линия 4 относится к кислороду, расположенному в зародышах полупроводниковой фазы (области с повышенным содержанием сурьмы).

В соответствии с иерархией сдвигов этих линий ЯМР (см. таблицы 5.1, 5.2) $^{17}K_s(\nu) = 1/\mu_B H_c \chi_{s,\text{loc}} = 2\mu_B ^{17}H_c N_{\text{loc}}(E_F)$, получается, что повышенная спиновая плотность носителей формируется в пределах двух первых координационных сфер вокруг ионов Bi(Sb).

Таблица 5.1. Параметры тензора магнитного сдвига K_{iso} , K_{ax} , квадрупольных частот ν_Q и параметров асимметрии η отдельных линий, формирующих тонкую структуру спектра ЯМР ^{17}O в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$.

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	1.13 ± 0.01	3.50 ± 0.10
$\text{BaPb}_{0.91}\text{Bi}_{0.09}\text{O}_3$	1	335 ± 5	-40 ± 5	<0.05	1.13 ± 0.02	2.25 ± 0.06
	2	500 ± 5	-50 ± 5		1.15 ± 0.02	3.20 ± 0.10
	3	690 ± 10	-70 ± 5		1.22 ± 0.02	12.30 ± 0.15
$\text{BaPb}_{0.79}\text{Bi}_{0.21}\text{O}_3$	2	490 ± 5	-50 ± 5	<0.05	1.15 ± 0.02	5.05 ± 0.08
	3	700 ± 10	-70 ± 5	0.30	1.20 ± 0.03	6.40 ± 0.13
$\text{BaPb}_{0.67}\text{Bi}_{0.33}\text{O}_3$	2	490 ± 8	-50 ± 5	0.05	1.15 ± 0.02	6.30 ± 0.08
	3	720 ± 15	-70 ± 5	0.40	1.00 ± 0.04	12.90 ± 0.25
$\text{BaPb}_{0.40}\text{Bi}_{0.60}\text{O}_3$	2	420 ± 8	-50 ± 5	0.05	1.14 ± 0.02	6.65 ± 0.10
	3	600 ± 10	-70 ± 5	0.45	1.10 ± 0.04	12.90 ± 0.25

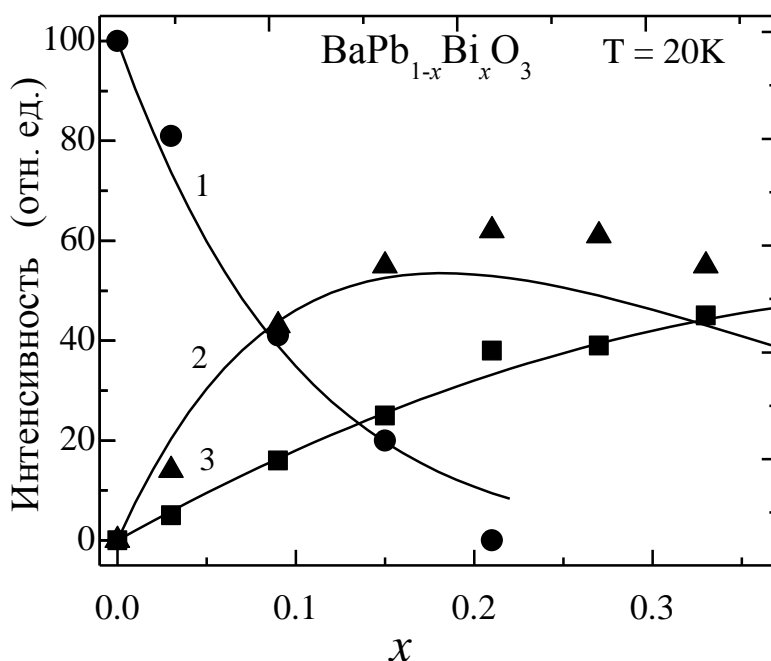


Рисунок 5.14 – Относительные интенсивности спектральных линий 1(●), 2(▲), 3(■), полученные при анализе экспериментальных спектров. Сплошные кривые – результат расчета интенсивностей линий 1,2,3 в предположении статистически случайного распределения Bi по образцу.

Таблица 5.2. Параметры тензора магнитного сдвига K_{iso} , K_{ax} , квадрупольных частот ν_Q и параметров асимметрии η отдельных линий, формирующих тонкую структуру спектра ЯМР ^{17}O в оксидах $BaPb_{1-y}Sb_yO_3$.

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	1.13 ± 0.01	3.50 ± 0.10
$BaPb_{0.9}Sb_{0.1}O_3$	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
$BaPb_{0.82}Sb_{0.18}O_3$	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
$BaPb_{0.75}Sb_{0.25}O_3$	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
$BaPb_{0.67}Sb_{0.33}O_3$	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

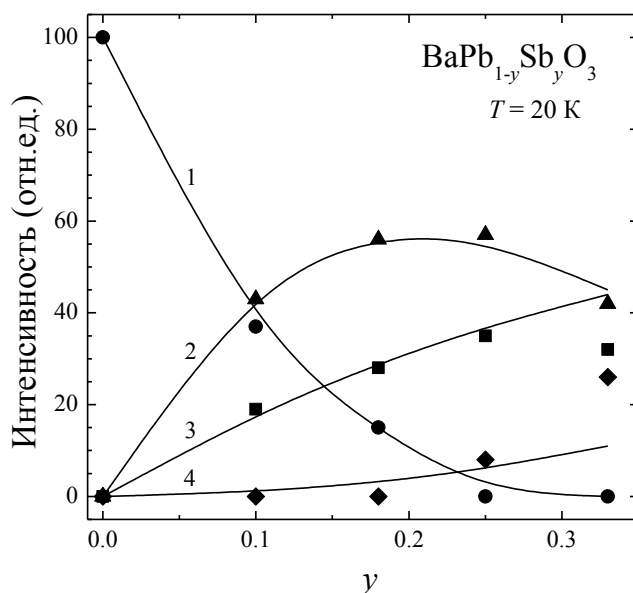


Рисунок 5.15 – Относительные интенсивности спектральных линий 1(●), 2(▲), 3(■), 4(◆), полученные при анализе экспериментальных спектров. Сплошные кривые – результат расчета интенсивностей линий 1,2,3,4 в предположении статистически случайного распределения Sb по образцу.

5.2.3 Идентификация спектров ЯМР ^{17}O методом двойного резонанса спинового эха

Идентификация спектральных линий кислорода, предложенная выше, была подтверждена экспериментами по двойному резонансу спинового эха (ДРСЭ) [143, 245]. Неоднородность электронной спиновой плотности, развивающаяся в $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$ оксидах при $x > 0$, проявляется в распределении магнитных сдвигов линий ЯМР как ^{17}O , так и ^{207}Pb . В составах $\text{BaPb}_{0.91}\text{Bi}_{0.09}\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$ тонкая структура спектров ЯМР этих изотопов является наиболее выраженной. Тонкая структура спектра кислорода и различие релаксационных характеристик ядер ^{17}O , формирующих отдельные линии спектра, обусловлены распределением локальных магнитных полей, создаваемых на ядрах атомов кислорода соседними катионами Pb, Sb, Bi. Чтобы выяснить, какие особенности спектра ЯМР ^{17}O соответствуют тому или иному катионному окружению кислорода в решетке, были выполнены эксперименты по ДРСЭ на ядрах $^{17}\text{O} - ^{207}\text{Pb}$ и $^{17}\text{O} - ^{121}\text{Sb}$. Как уже упоминалось в главе 3, 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 $\mathcal{H}_{IS} = \hbar^{IS} a I_z S_z$, где ^{IS}a – 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 (рисунок 5.16) последовательность радиоимпульсов $(\pi/2)_O - \tau - \pi_O$ прикладывалась на частоте $\nu_O = 54.3$ МГц к системе ядерных спинов кислорода (I) и в момент времени 2τ регистрировалась амплитуда спинового эха $^{17}M(2\tau)$. На втором этапе одновременно с импульсом π_O прикладывался дополнительный π_{Pb} -импульс на частоте $\nu_{\text{Pb}} = (83 - 86)$ МГц, инвертирующий направление локальных полей от спинов S . В этом случае сигнал ДРСЭ $m(2\tau, \nu_{\text{Pb}}) = M(2\tau; \nu_{\text{Pb}})/M(2\tau)$ является меньше единицы. 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 свинца, резонансные частоты которых находятся в определенной области частот $\Delta\nu_{\text{Pb}}$.

Обратимся теперь к результатам ДРСЭ экспериментов полученных для перовскитов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$. Спектры ЯМР ^{17}O в образце $\text{BaPb}_{0.91}\text{Bi}_{0.09}\text{O}_3$ были сначала записаны обычным методом спинового эха без дополнительного возбуждения ядер ^{207}Pb , а затем измерены при одновременном возбуждении ядер свинца на частоте ν_{Pb} . Частоты возбуждения $\nu_{\text{Pb}}' = 84.2$ МГц и $\nu_{\text{Pb}}'' = 84.8$ МГц соответствовали центрам линий А и В в спектре свинца (см. рисунок 5.17).

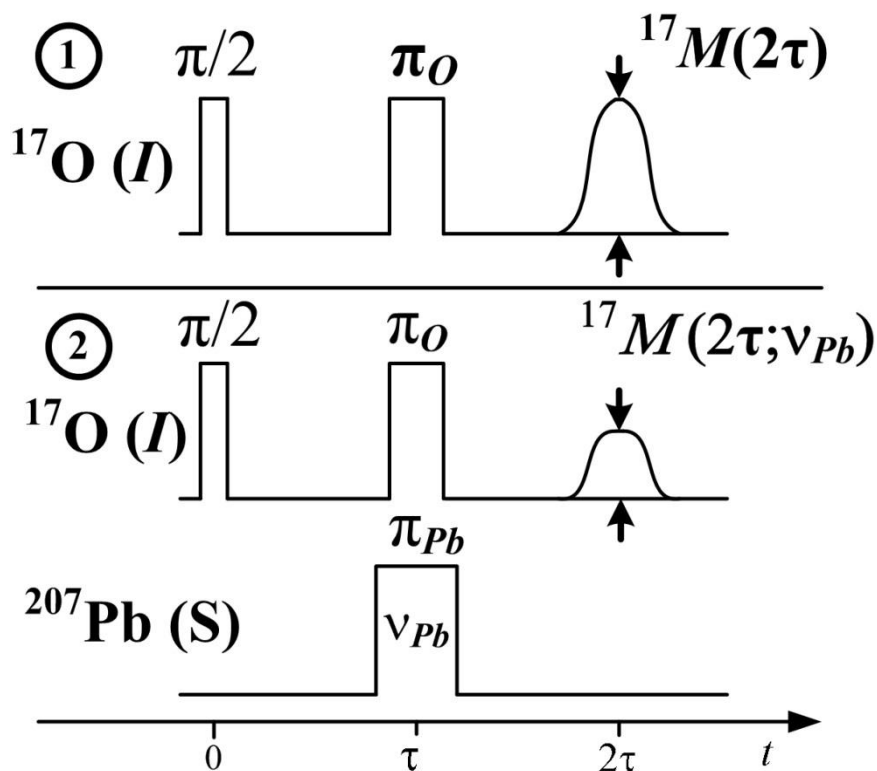


Рисунок 5.16 – Последовательность радиоимпульсов для экспериментов по двойному ^{17}O – ^{207}Pb резонансу спинового эха.

Заштрихованные прямоугольники на рисунке 5.17 обозначают соответствующие спектральные области, возбуждаемые в ходе ДРСЭ [244].

На рисунке 5.18 представлены спектр кислорода $^{17}M(\nu)$, записанный без возбуждения ^{207}Pb , и спектр кислорода $^{17}M(\nu; \nu_{\text{Pb}}')$, записанный при возбуждении ядер ^{207}Pb на частоте $\nu_{\text{Pb}}' = 84.2$ МГц. Разностная спектральная линия $\Delta m(\nu; \nu_{\text{Pb}}') = ^{17}M(\nu) - ^{17}M(\nu; \nu_{\text{Pb}}')$ приведена на рисунке 5.19. Селективное возбуждение ^{207}Pb на частоте $\nu_{\text{Pb}}'' = 84.8$ МГц привело к изменениям спектральной интенсивности существенно других фрагментов спектра (рисунки 5.20 и 5.21). Также разностные спектры $\Delta m(\nu; \nu_{\text{Pb}})$ были получены, по той же самой схеме, что и в $\text{BaPb}_{0.91}\text{Vi}_{0.09}\text{O}_3$, для соединений $\text{BaPb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{0.67}\text{Sb}_{0.33}\text{O}_3$ (рисунок 5.22).

Разностный спектр ЯМР ^{17}O , полученный при возбуждении ядер ^{207}Pb на частоте $\nu_{\text{Pb}}' = 84.2$ МГц, полностью совпадает со спектром ^{17}O в образце BaPbO_3 и с линией 1 на рисунка 5.11 и 5.12. Кроме того, линия свинца на частоте $\nu_{\text{Pb}}' = 84.2$ МГц относится к позициям Pb, для которых в двух ближайших координационных сферах отсутствуют атомы висмута (сурьмы). 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 отсутствует Bi(Sb).

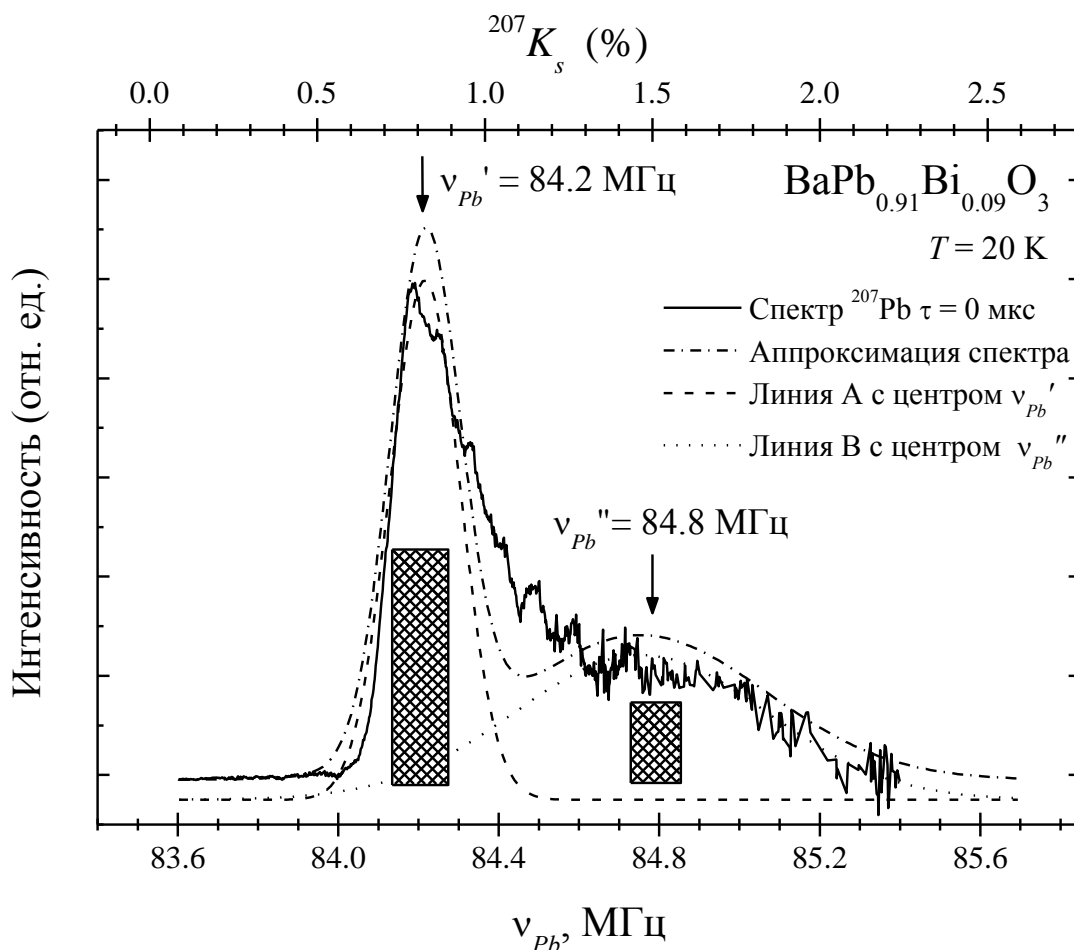


Рисунок 5.17 – Спектр ЯМР ^{207}Pb ($\tau = 0$). Результат разложения спектра на две линии, А и В, приведен на рисунке пунктирными кривыми. Заштрихованные прямоугольники указывают соответствующие спектральные области с центрами на частотах ν_{Pb}' и ν_{Pb}'' , возбуждаемые в ходе ДРСЭ $^{17}O - ^{207}Pb$.

Селективное возбуждение ^{207}Pb на частотах $\nu_{Pb}'' = 84.8$ МГц (BaPb_{0.91}Bi_{0.09}O₃) и $\nu_{Pb}'' = 85.1$ МГц (BaPb_{0.9}Sb_{0.1}O₃), соответствующих позициям свинца, в окружении которого присутствуют ионы Bi(Sb), привело к изменениям спектральной интенсивности существенно других фрагментов спектра ЯМР ^{17}O . Полученный при этом разностный спектр хорошо описывается линиями 2 и 3 с параметрами, указанными в таблицах 5.1 и 5.2, что подтверждает предложенную ранее структурную идентификацию данных линий. На рисунке 5.22 также приведен разностный спектр ^{17}O , полученный при селективном возбуждении линии С ^{207}Pb на частоте $\nu_{Pb}''' = 83.65$ МГц в образце BaPb_{0.67}Sb_{0.33}O₃ (см. рисунок 5.10).

Он удовлетворительно моделируется двумя линиями 3 и 4, соответствующими кислороду с одним и двумя атомами сурьмы в первой координационной сфере.

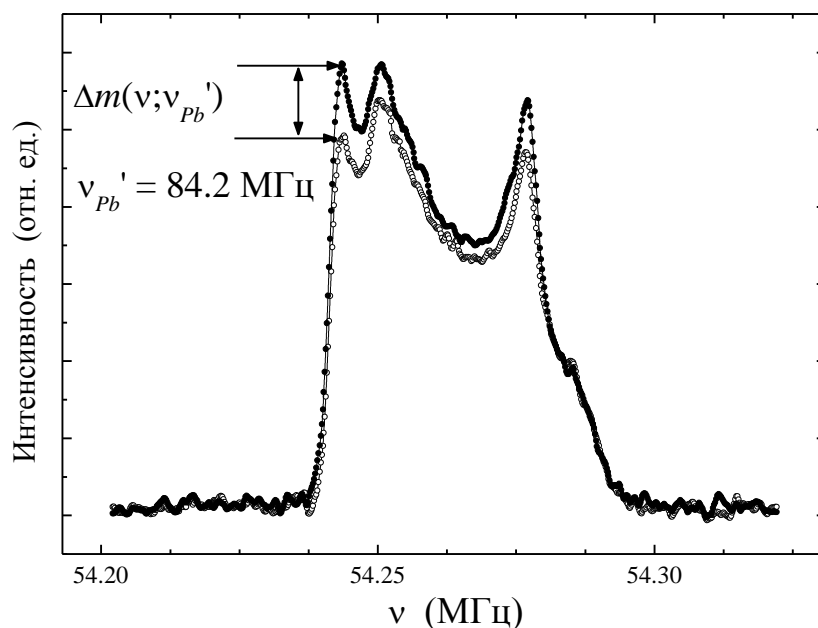


Рисунок 5.18 – Спектр кислорода $^{17}M(\nu)$ в $\text{BaPb}_{0.91}\text{Bi}_{0.09}\text{O}_3$, записанный обычным методом спинового эха – (-●-); спектр кислорода $^{17}M(\nu; \nu_{\text{Pb}'})$, полученный с помощью импульсной последовательности, показанной на рисунке 5.16, при возбуждении ядер ^{207}Pb на частоте $\nu_{\text{Pb}'} = 84.2$ МГц – (-○-).

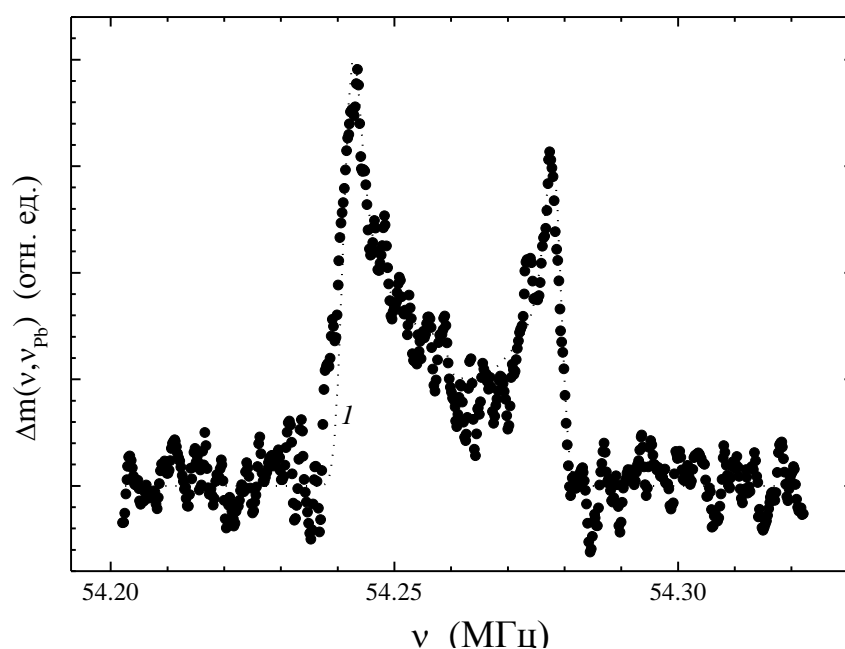


Рисунок 5.19 – (●) – разность спектральных интенсивностей линий $\Delta m(\nu; \nu_{\text{Pb}'}) = ^{17}M(\nu) - ^{17}M(\nu; \nu_{\text{Pb}'})$, полученная в результате ДРСЭ $^{17}\text{O} - ^{207}\text{Pb}$ в $\text{BaPb}_{0.91}\text{Bi}_{0.09}\text{O}_3$; пунктирная линия – результат симуляции разностного спектра.

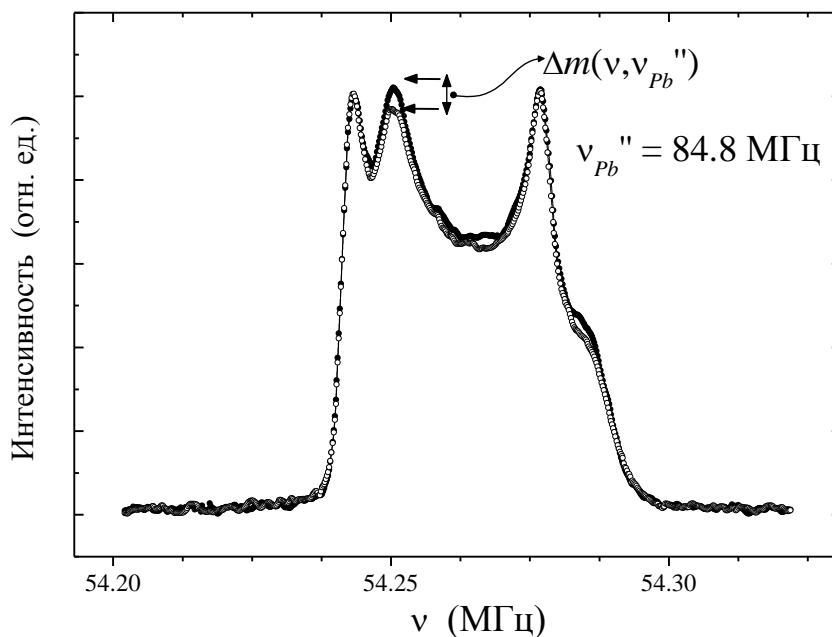


Рисунок 5.20 – Спектр кислорода $^{17}M(\nu)$ в $\text{BaPb}_{0.91}\text{Vi}_{0.09}\text{O}_3$, записанный обычным методом спинового эха – (-●-); спектр кислорода $^{17}M(\nu; \nu_{Pb}'')$, полученный с помощью импульсной последовательности, показанной на рисунке 5.16, при возбуждении ядер ^{207}Pb на частоте $\nu_{Pb}'' = 84.8$ МГц – (-○-).

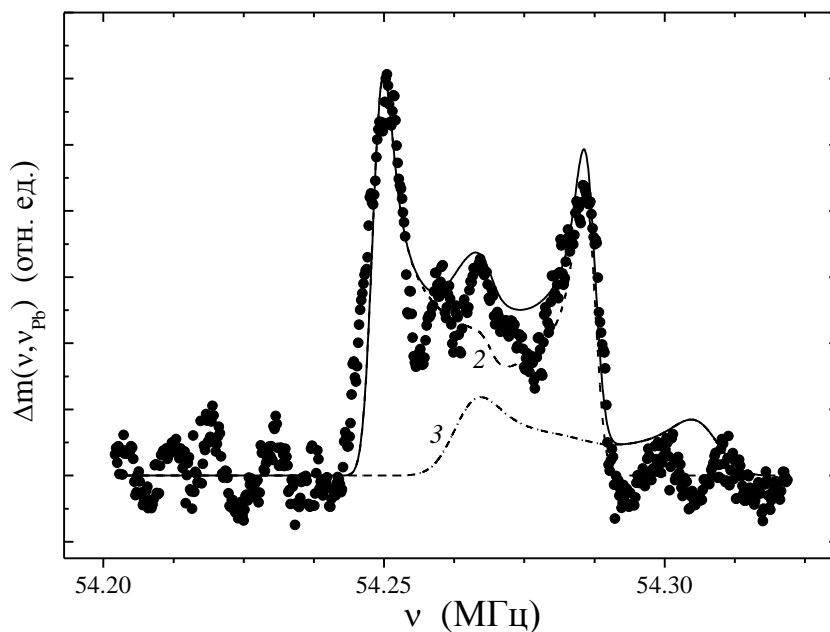


Рисунок 5.21 – (●) – разность спектральных интенсивностей линий $\Delta m(\nu; \nu_{Pb}'') = ^{17}M(\nu) - ^{17}M(\nu; \nu_{Pb}'')$ в $\text{BaPb}_{0.91}\text{Vi}_{0.09}\text{O}_3$; сплошная кривая – результат моделирования разностного спектра набором линий 2 и 3, параметры которых совпадают с параметрами соответствующих линий, приведенных в таблице 5.1.

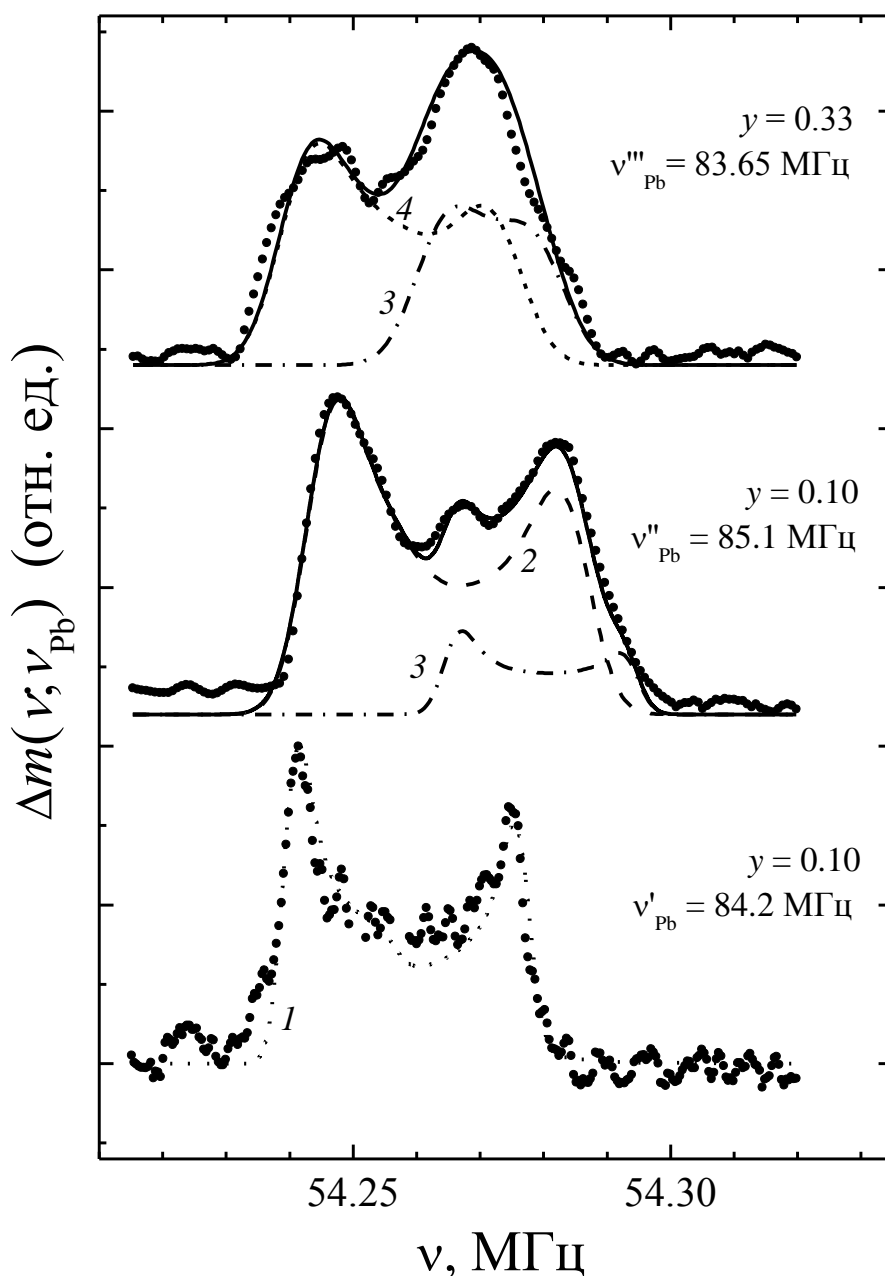


Рисунок 5.22 – Разностные спектры $\Delta m(\nu; \nu_{\text{Pb}}) = {}^{17}M(\nu) - {}^{17}M(\nu; \nu_{\text{Pb}})$: сплошная линия – результат моделирования разностных спектров набором из нескольких линий (1 – 4), параметры которых совпадают с параметрами соответствующих линий, приведенных в таблице 5.2.

Тем самым, данный результат подтверждает сделанное нами ранее предположение, что спектральная линия $C {}^{207}\text{Pb}$ на частоте $\nu_{\text{Pb}}''' = 83.65$ МГц соответствует областям образца с повышенным содержанием сурьмы, в которых имеет место зарождение полупроводниковой фазы $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$.

Мы также попытались выполнить эксперименты по двойному резонансу на ядерных парах ${}^{17}\text{O} - {}^{121}\text{Sb}$. Однако обнаружить сигнал ДРСЭ $m(\nu_{\text{O}}, \nu_{\text{Sb}})$ в этих измерениях не удалось. Данный отрицательный результат может быть обусловлен слишком низкой концентрацией изотопа

сурьмы ^{121}Sb ($^{121}c = 0.14$) в образце $\text{BaPb}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_3$, на котором выполнялся ДРСЭ-эксперимент. Кроме того, вследствие большой ширины спектра ЯМР ^{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.

ЯМР-эксперименты с использованием изотопа ^{17}O в качестве зонда дают дополнительное подтверждение тому, что в оксидах ВРВО/ВПСО развивается микроскопически неоднородное по кристаллу состояние электронной системы при частичном замещении свинца висмутом или сурьмой. Действительно, относительные интенсивности ЯМР-линий (1-4) ^{17}O , входящих в состав полного спектра кислорода, соответствуют статистически равномерному распределению по образцу ионов висмута (сурьмы). Объяснить наблюдаемые интенсивности линий кислорода в предположении макроскопического фазового расслоения в составах ВРВО/ВПСО не представляется возможным. Кроме того, полученные результаты свидетельствуют о том, что повышенная спиновая плотность носителей формируется в пределах двух первых координационных сфер вокруг ионов $\text{Bi}(\text{Sb})$. Дальнейшее увеличение концентрации висмута (сурьмы) приводит к появлению в составах с $x, y \geq 0.12$ дополнительных резонансных линий в спектрах ^{207}Pb со значениями сдвига, близкими к нулю. Мы полагаем, что эти линии соответствуют областям оксида с повышенным содержанием висмута (сурьмы), которые представляют собой зародыши полупроводниковой фазы. Взаимное перекрытие этих областей приводит к концентрационному переходу сверхпроводящий металл – полупроводник. О признаках пространственно-неоднородного состояния сверхпроводник-диэлектрик в ВРВО недавно было также сообщено в работе [246], посвященной исследованию магнитосопротивления сверхпроводника $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$.

5.2.4 Запись спектров свинца в ВРВО методом ДРСЭ

В п. 5.2.1 указывалось, что основным ограничением одночастотной методики спинового эха при регистрации спектров ЯМР ^{207}Pb в $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ является наличие минимально возможной временной задержки между импульсами, $\tau_{\text{min}} \approx 10$ мкс, которое определяется процессом восстановления линейного режима усиления приемного тракта спектрометра после действия возбуждающего радиочастотного импульса, так называемым «мертвым временем приемника». Поскольку необратимое затухание сигнала эха $^{207}T_2(\nu)$ в сверхпроводящих и полупроводниковых составах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x > 0.20$) становится меньше 3 мкс, наблюдение сигнала эха даже с минимально возможной в наших экспериментах временной задержкой между импульсами становится невозможным. Поэтому для записи спектров ^{207}Pb в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x > 0.20$) был использован метод ДРСЭ, применение которого существенно

расширяет возможности детектирования сигналов ЯМР от ядер с аномально короткими временами спин-спиновой релаксации T_2 , «невидимых» в традиционной одночастотной импульсной Фурье-спектроскопии.

Эксперименты по двойному резонансу проводились при температуре $T = 20$ К в магнитном поле $H_0 = 94$ кЭ. Процедура записи спектров ЯМР ^{207}Pb состояла в измерении величин $\Delta m(\nu; \nu_{\text{Pb}}) = {}^{17}\text{M}(\nu) - {}^{17}\text{M}(\nu; \nu_{\text{Pb}})$ по схеме, описанной в предыдущем разделе. Относительная разница $\Delta {}^{17}\text{M}(\nu; \nu_{\text{Pb}}) = \Delta m(\nu; \nu_{\text{Pb}})/{}^{17}\text{M}(\nu)$ пропорциональна количеству возбуждаемых в полосе частот $\nu_{\text{Pb}} \pm (1/4t_{\text{Pb}})$ импульсом π_{Pb} ядер ^{207}Pb , вносящих затухание в амплитуду эха ядер ^{17}O (t_{Pb} – длительность импульса π_{Pb}). Другими словами, величина $\Delta {}^{17}\text{M}(\nu; \nu_{\text{Pb}})$ пропорциональна интенсивности спектра ^{207}Pb ${}^{207}\text{Int}(\nu_{\text{Pb}})$ на частоте ν_{Pb} . Регистрируя $\Delta {}^{17}\text{M}(\nu; \nu_{\text{Pb}})$ в серии ДРСЭ-экспериментов с различной частотой π_{Pb} -импульса, мы, тем самым, получали спектр ЯМР ^{207}Pb , спектральная интенсивность которого ${}^{207}\text{Int}(\nu_{\text{Pb}}) \propto \Delta {}^{17}\text{M}(\nu; \nu_{\text{Pb}})$.

Отметим еще раз, величина сигнала ДРСЭ определяется числом возбуждаемых ядер Pb и временем спин-решеточной релаксации ядер свинца ${}^{207}\text{T}_1$, в течение которого локальное поле \mathbf{h}_{loc} , создаваемое на ядрах ^{17}O , может полагаться независимым от времени. Чем больше время ${}^{207}\text{T}_1$ и число возбуждаемых ядер ^{207}Pb , тем больше вклад спин-спинового взаимодействия $\mathcal{H}_{\text{Oрб}}$ в затухание амплитуды эха ядер ^{17}O . Замена ${}^{207}\text{T}_2 \rightarrow {}^{207}\text{T}_1$ дает возможность детектировать методом ДРСЭ-сигналы ЯМР ядер ^{207}Pb с аномально короткими временами спин-спиновой релаксации. В оксидах металлической фазы $\text{VaPb}_{1-x}\text{Vi}_x\text{O}_3$ скорость спин-решеточной релаксации ядер ^{207}Pb возрастает пропорционально температуре, и для сверхпроводящих составов ($x > 0.20$) условие ${}^{17}\text{T}_2 \leq {}^{207}\text{T}_1$, оптимизирующее сигнал ДРСЭ, выполняется при $T < 40$ К.

Для проверки правильности рассуждений по записи спектров ^{207}Pb методом ДРСЭ был проведен тестовый эксперимент на составе $\text{VaPb}_{0.91}\text{Vi}_{0.09}\text{O}_3$. В этом оксиде изменение с ростом частоты ν_{Pb} скорости затухания сигнала эха ядер свинца ${}^{207}\text{T}_2^{-1} = (20 - 100) \text{ мс}^{-1}$ находится в пределах, позволяющих достаточно надежно регистрировать спектральную интенсивность ${}^{207}\text{J}(\nu_{\text{Pb}})$, используя традиционную одночастотную методику регистрации – метод спинового эха. С другой стороны, температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации ядер свинца ${}^{207}\text{T}_1^{-1} (\text{мс}^{-1}) = (0.01 \div 0.03) \cdot T(\text{К})$ и диапазон изменения ${}^{17}\text{T}_2 = (0.9 - 4.0) \text{ мс}$ отдельных спектральных составляющих линии ЯМР ^{17}O позволяют ожидать при $T < 40$ К реализацию оптимальных условий (${}^{17}\text{T}_2 \leq {}^{207}\text{T}_1$) регистрации спектра ЯМР ^{207}Pb с использованием двухчастотного метода.

На рисунке 5.23 приведены результаты измерений спектральной интенсивности ${}^{207}\text{Int}(\nu_{\text{Pb}})$ с использованием двух методик.

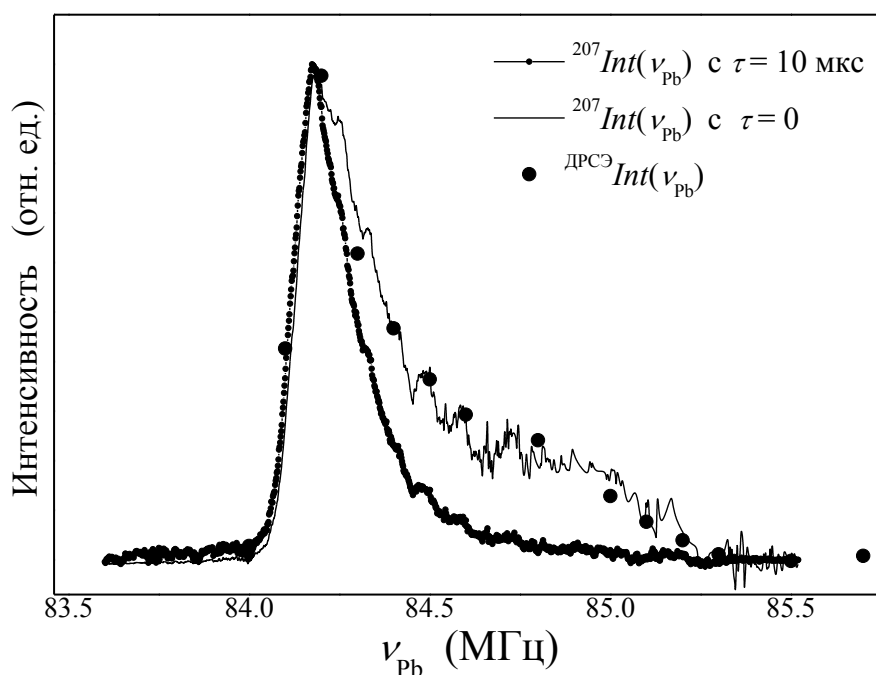


Рисунок 5.23 – Спектры ЯМР ^{207}Pb в оксиде $\text{BaPb}_{0.91}\text{Bi}_{0.09}\text{O}_3$, измеренные с использованием методики спинового эха и ДРСЭ.

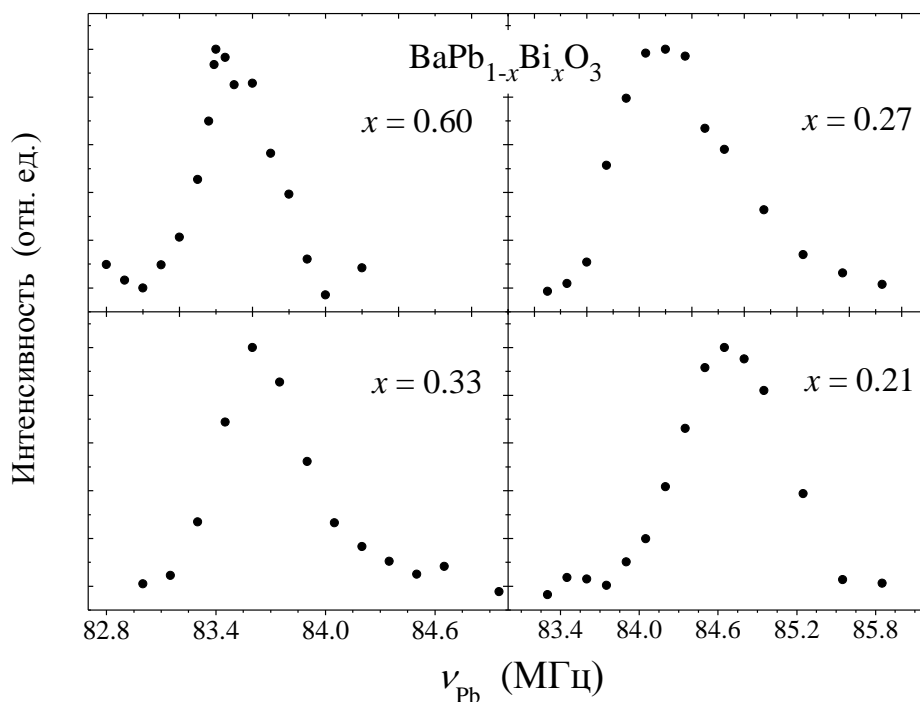


Рисунок 5.24 – Спектры ЯМР ^{207}Pb в оксиде $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, измеренные с использованием методики ДРСЭ ($\tau = (300 - 400)$ мкс; $t_{\text{PB}} = (5 - 6)$ мкс) в магнитном поле $H_0 = 94$ кЭ в области температур $T = (20 - 30)$ К.

Сплошные кривые соответствуют спектрам, полученным с использованием традиционной одночастотной методики спинового эха с задержкой между импульсами $\tau = 10$ мкс и последующим восстановлением амплитуды сигнала эха на момент времени $\tau = 0$ ($^{207}\text{Int}(\nu_{\text{Pb}})$). Большими точками представлены результаты измерений спектральной интенсивности свинца методом двойного резонанса $^{\text{DP}}\text{Int}(\nu_{\text{Pb}}) \equiv \Delta^{17}\text{M}(\nu; \nu_{\text{Pb}})$ при $\tau = 300$ мкс и $t_{\text{Pb}} = 5$ мкс. Восстановленный спектр совпадает со спектром ДРСЭ.

Удовлетворительное соответствие спектров, полученных различными методами, во-первых, обосновывает корректность ранее использованной для составов $x > 0.20$ процедуры восстановления спектра ^{207}Pb на $\tau = 0$ и, во-вторых, демонстрирует несомненные преимущества двухчастотной методики $^{17}\text{O} - ^{207}\text{Pb}$ ДРСЭ, позволяющей уверенно регистрировать вклады в спектральную интенсивность как от «видимых» ядер ^{207}Pb (левая часть спектра), так и от ядер ^{207}Pb с аномально коротким временем $^{207}T_2$ (правая часть спектра).

С использованием методики ДРСЭ были записаны спектры ЯМР ^{207}Pb при различных задержках $\tau = (300 - 400)$ мкс в сверхпроводящих и полупроводниковых составах оксида $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($0.20 < x \leq 0.60$), для которых регистрация спектра свинца невозможна с использованием традиционной методики спинового эха. Результаты представлены на рисунке 5.24.

Итак, ЯМР-исследования оксидов ВРВО/ВПСО с использованием изотопов ^{207}Pb и ^{17}O в качестве зондов впервые *экспериментально* показали, что в вышеназванных сверхпроводниках развивается *микроскопически* неоднородное по кристаллу состояние электронной системы при частичном замещении свинца висмутом или сурьмой. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в пределах двух первых координационных сфер вокруг ионов $\text{Bi}(\text{Sb})$ формируется повышенная спиновая плотность носителей. Кроме того, в составах с $x, y \geq 0.12$ появляются зародыши полупроводниковой фазы, соответствующие областям оксида с повышенным содержанием висмута (сурьмы). Взаимное перекрытие этих областей приводит к концентрационному переходу металл – полупроводник.

5.3 Статические и динамические свойства спиновой восприимчивости χ_s в $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$

5.3.1 Концентрационные зависимости плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ в $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$

Как уже отмечалось в предыдущем разделе, сдвиг Найта $^{207}K_s$ в оксидах ВРВО/ВРСО обусловлен контактным взаимодействием Ферми $^{207}\mathcal{H}_c$ и определяется выражением (5.12). Измерения спектров ЯМР ^{207}Pb с последующим анализом формы линии $^{207}g(\nu)$ позволяют проследить изменение с концентрацией однородного вклада в спиновую восприимчивость оксидов $\chi_s(q=0)$:

$$\chi_s(q=0) = \frac{\mu_B}{207H_c} \langle ^{207}K_s \rangle = \frac{\mu_B}{207H_c} \left\{ \frac{1}{\nu_0} \int (\nu - \nu_0)^{207} q(\nu) d\nu \right\}. \quad (5.13)$$

Здесь средний сдвиг Найта $\langle ^{207}K_s \rangle$ определен как первый момент резонансной линии $^{207}g(\nu)$.

В приближении невзаимодействующего электронного газа однородная спиновая восприимчивость $\chi_{s0}(q=0)$ пропорциональна одночастичной, так называемой «голой» плотности состояний на уровне Ферми: $\chi_{s0}(q=0) = 2\mu_B^2 \langle N(E_F) \rangle$. При наличии в системе обменного электронного взаимодействия связь между χ_s и $\langle N(E_F) \rangle$ усложняется, приобретая следующий вид [170, 247]:

$$\chi_s(q=0) = \frac{2\mu_B^2 \langle N(E_F) \rangle}{1 - J \langle N(E_F) \rangle} = 2\mu_B^2 \langle N^*(E_F) \rangle, \quad (5.14)$$

где $1/(1 - J \langle N(E_F) \rangle) \equiv S$ – так называемый стонеровский фактор обменного усиления, учитывающий кулоновское взаимодействие между электронами. Именно величина $N^*(E_F)$ определяется в экспериментах по ЯМР. Что касается электрон-фононного взаимодействия, то, как было показано в работах [170, 247], оно не вносит вклада в величину спиновой восприимчивости электронной системы. Следует отметить, что в случае 3D характера движения электронов проводимости в немагнитных системах ферми-жидкостные поправки, связанные с эффектом обменного усиления спиновой восприимчивости $\chi_s(q=0)$, являются не столь существенными. Воспользовавшись процедурой оценки обменного интеграла J , предложенной

в [247], мы получили для оксидов ВРВО/BPSO следующее значение фактора Стонера $S \approx 1.3(1)$.

Другая ситуация имеет место при определении $\langle N(E_F) \rangle$ из измерений удельной электронной теплоемкости $C_e = \gamma T$. В этом случае увеличение плотности состояний $\langle N(E_F) \rangle$ происходит, главным образом, вследствие электрон-фононного взаимодействия, и измеряемый в эксперименте коэффициент Зоммерфельда γ может быть записан в виде $\gamma = 2/3\pi^2 k_B^2 \langle N(E_F) \rangle (1 + \lambda) = 2/3\pi^2 k_B^2 \langle N_{\gamma}^*(E_F) \rangle$, где λ – безразмерная константа электрон-фононного взаимодействия [94]. Таким образом, величины $\langle N^*(E_F) \rangle$ и $\langle N_{\gamma}^*(E_F) \rangle$, получаемые соответственно в экспериментах по ЯМР и измерению C_e , могут в значительной степени отличаться.

Изменения с концентрацией среднего сдвига Найта $\langle {}^{207}K_s \rangle$ в оксидах ВРВО при температуре $T = 20$ К и соответствующего среднего значения «голой» плотности электронных состояний $\langle N(E_F) \rangle = \langle N^*(E_F) \rangle / S$ приведены соответственно на рисунках 5.25а и, 5.25б. Величина $\langle N(E_F) \rangle$ достигает максимума $\langle N(E_F)_{\max} \rangle \cong 0.29$ сост./эВ.спин/ф.е. в составах $x \approx (0.15 - 0.18)$, по концентрации Вi достаточно близких к оксиду $x = 0.25$ с максимальным T_c . На рисунке 5.25б для сравнения приведены также оценки $\langle N(E_F) \rangle - (\circ)$, полученные из измерений электронного вклада в теплоемкость $\langle N(E_F) \rangle = \frac{3}{2\pi^2 k_B^2} \frac{\gamma}{1 + \lambda}$ [11]. Подобно зависимости $\langle {}^{207}K_s \rangle$, эти данные отражают изменение с концентрацией висмута усредненной по кристаллу плотности электронных состояний на уровне Ферми $\langle N(E_F) \rangle$. Как видим, данные $\langle N(E_F) \rangle$, полученные двумя разными методами, различаются. Это отличие особенно существенно в сверхпроводящем оксиде с $x = 0.20$. Здесь, однако, необходимо сказать несколько слов о том, как были получены оценки $\langle N(E_F) \rangle$ в [11].

Согласно результатам расчетов электронного спектра [82, 115], выполненных для оксидов $\text{ВаPb}_{1-x}\text{Vi}_x\text{O}_3$ в приближении «среднего кристалла», не учитывающего эффекты беспорядка в подрешетке катионов Pb/Vi, поверхность Ферми в составах $x < 0.20$ близка к сферической (рисунок 5.26): $\frac{k_{F,\max} - k_{F,\min}}{\langle k_F \rangle} < 0.1$. Рост с концентрацией висмута среднего импульса Ферми $\langle k_F \rangle$, достигающего величины $2\langle k_F \rangle = \pi/a$ в составе с $x = 0.20$, связан с увеличением плотности носителей тока в кристалле. В этой связи, является неудивительным, что положение максимума значений плотности состояний $N(E_F)$, следуемое из оценок ЯМР $\langle {}^{207}K_s \rangle$, практически совпадает с максимумом плотности свободных носителей заряда n , (рисунок 5.25б – (*)) по данным измерений эффекта Холла в серии сверхпроводящих оксидов $\text{ВаPb}_{1-x}\text{Vi}_x\text{O}_3$ [75].

При дальнейшем росте концентрации Вi средний найтовский сдвиг $\langle {}^{207}K_s \rangle \propto N(E_F)$ резко уменьшается.

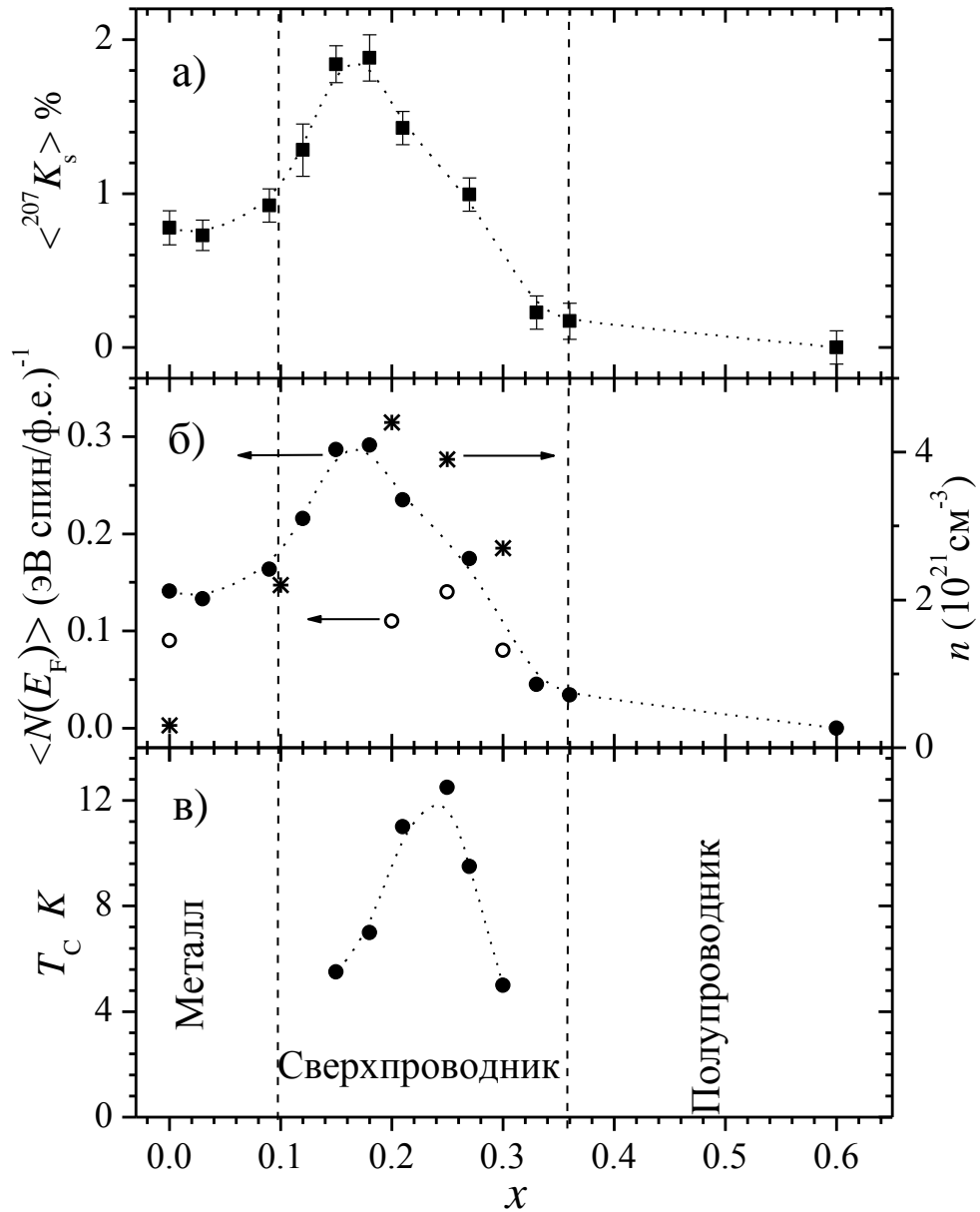


Рисунок 5.25 – Зависимости от концентрации Bi в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$: а) среднего сдвига Найта $\langle {}^{207}K_s \rangle$; б) плотности состояний на уровне Ферми $\langle N(E_F) \rangle$ по данным ЯМР ^{207}Pb – (●) и электронного вклада в теплоемкость – (○) [11]; (*) – плотности носителей заряда n [75]; в) температуры сверхпроводящего перехода T_c .

Величина сдвига становится пренебрежимо малой для оксидов $x \geq 0.36$, свидетельствуя об открытии энергетической щели в области низких температур в оксидах полупроводниковой фазы. Отметим, 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 этих составах [84, 248, 82].

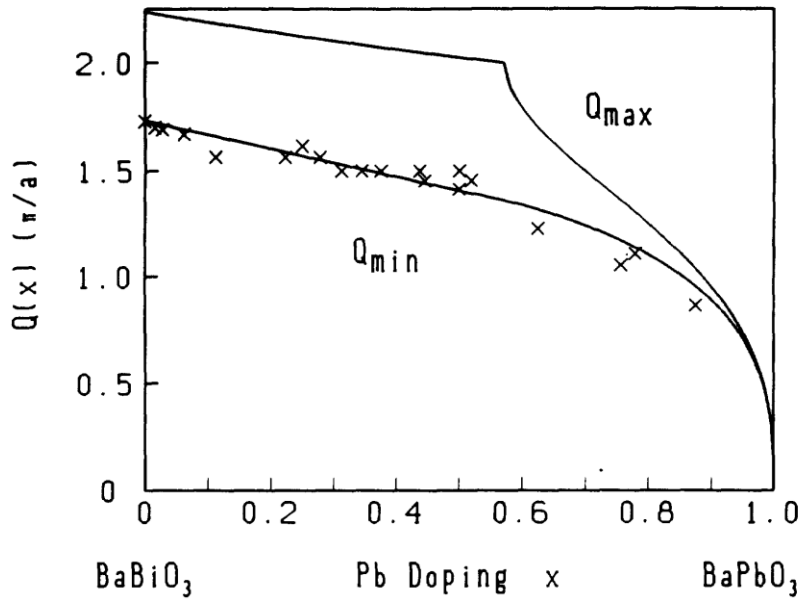


Рисунок 5.26 – Изменение с концентрацией висмута максимального (верхняя сплошная кривая – $Q_{\max} \equiv 2k_{F,\max} \cdot \pi/a$) и минимального (нижняя сплошная кривая – $Q_{\min} \equiv 2k_{F,\min} \cdot \pi/a$) размеров поверхности Ферми оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, полученное в результате расчетов с использованием приближения «среднего» кристалла [82, 75]. (x) – оценки критического волнового вектора.

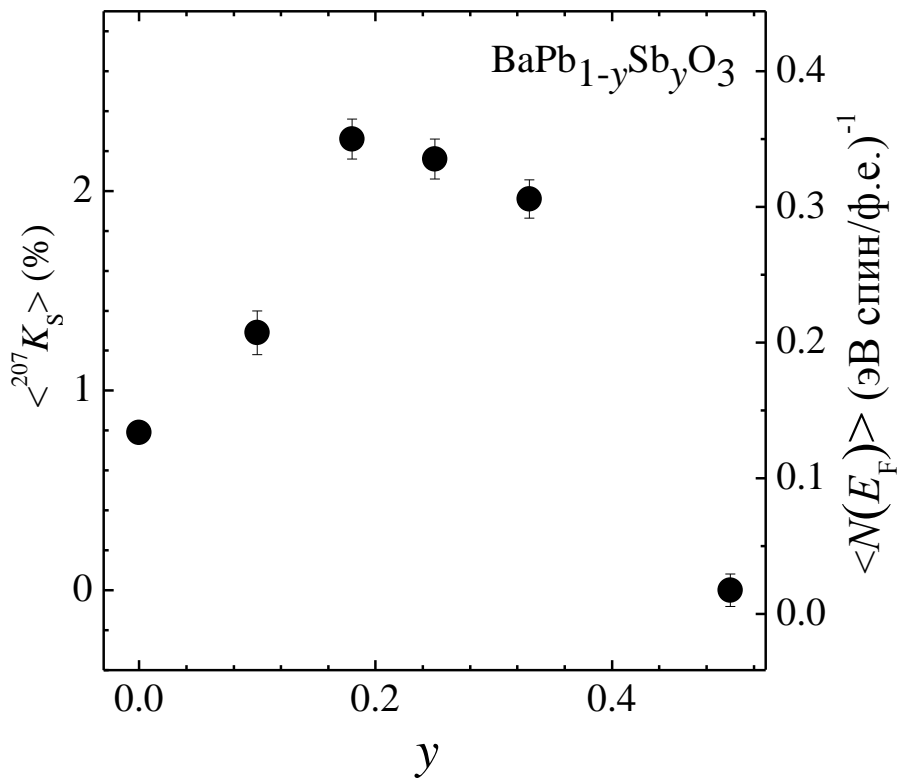


Рисунок 5.27 – Зависимости от концентрации x среднего сдвига Найта $\langle^{207}K_s\rangle$ и плотности состояний на уровне Ферми $\langle N(E_F)\rangle$.

На рисунке 5.27 представлены концентрационные зависимости величин $\langle {}^{207}K_s \rangle$ и $N(E_F)$ в оксидах BPSO. Величина $N(E_F)$ достигает максимума $N(E_F)_{\max} \approx 0.22$ (эВ спин) $^{-1}$ в составах $y \approx (0.18 - 0.25)$, которые имеют максимальные значения T_c , тем самым очень напоминая поведение $N(E_F)$ в ВРВО-оксидах. Полученные нами значения величин $N(E_F)$ в BPSO неплохо согласуются с количественными оценками $N(E_F)$, полученными из измерений электронного вклада в теплоемкость (0.09 (эВ спин) $^{-1}$) [13] и в зонных расчетах (0.3 (эВ спин) $^{-1}$) [86].

5.3.2 Низкочастотная спиновая динамика в металлооксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$

Результаты измерений скорости спин-решеточной релаксации ядерной намагниченности $M_z = \gamma_{Pb} \hbar \langle I_z(t) \rangle$ ионов свинца в оксидах ВРВО/BPSO, ${}^{207}(T_1)^{-1}$, представлены на рисунке 5.28. В перовскитах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ сигнал от свинца устойчиво наблюдается в широком диапазоне температур только для составов с $x < 0.15$. Поэтому данные по ${}^{207}(T_1)^{-1}$ в ВРВО были получены нами только для несверхпроводящего $\text{BaPb}_{0.91}\text{Bi}_{0.09}\text{O}_3$.

Спин-решеточная релаксация ядерного магнитного момента M_z к термодинамически равновесному значению происходит за характерное время T_1 . В приближении свободного электронного газа в металлах величина сдвига Найта K_s , пропорционального парамагнитной восприимчивости Паули, не зависит от температуры, а величина T_1^{-1} растет пропорционально температуре. При этом выполняется так называемое соотношение Корринги:

$$K_s^2 T_1 T = \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_n} \right)^2 \frac{\hbar}{4\pi k_B} \equiv S, \quad (5.15)$$

где γ_e и γ_n – электронное и ядерное гиромагнитные отношения. Данное соотношение является следствием того, что релаксация и сдвиг в металле определяются соответственно флуктуирующей и статической частями локального поля $\chi_s H_c$, обусловленного сверхтонким взаимодействием (обычно контактным), связанным с плотностью состояний на уровне Ферми, $N(E_F) = \chi_s / 2 \mu_B^2$. На рисунке 5.28б показаны температурные зависимости величины ${}^{207}(T_1 T)^{-1}$ для разных составов ВРВО/BPSO, которые пропорциональны квадрату локального сдвига Найта K_s той части спектра, на которой производилось измерение T_1^{-1} : $(T_1 T)^{-1} \propto (\chi_{loc} \cdot H_{hf})^2 \propto K_s^2$. На рисунке 5.28а представлены температурные зависимости отношений $K_s^2 T_1 T / S$ в диапазоне температур 20 – 300 К. Для ${}^{207}\text{Pb}$ величина $S = 5.8 \cdot 10^{-6}$ с·К.

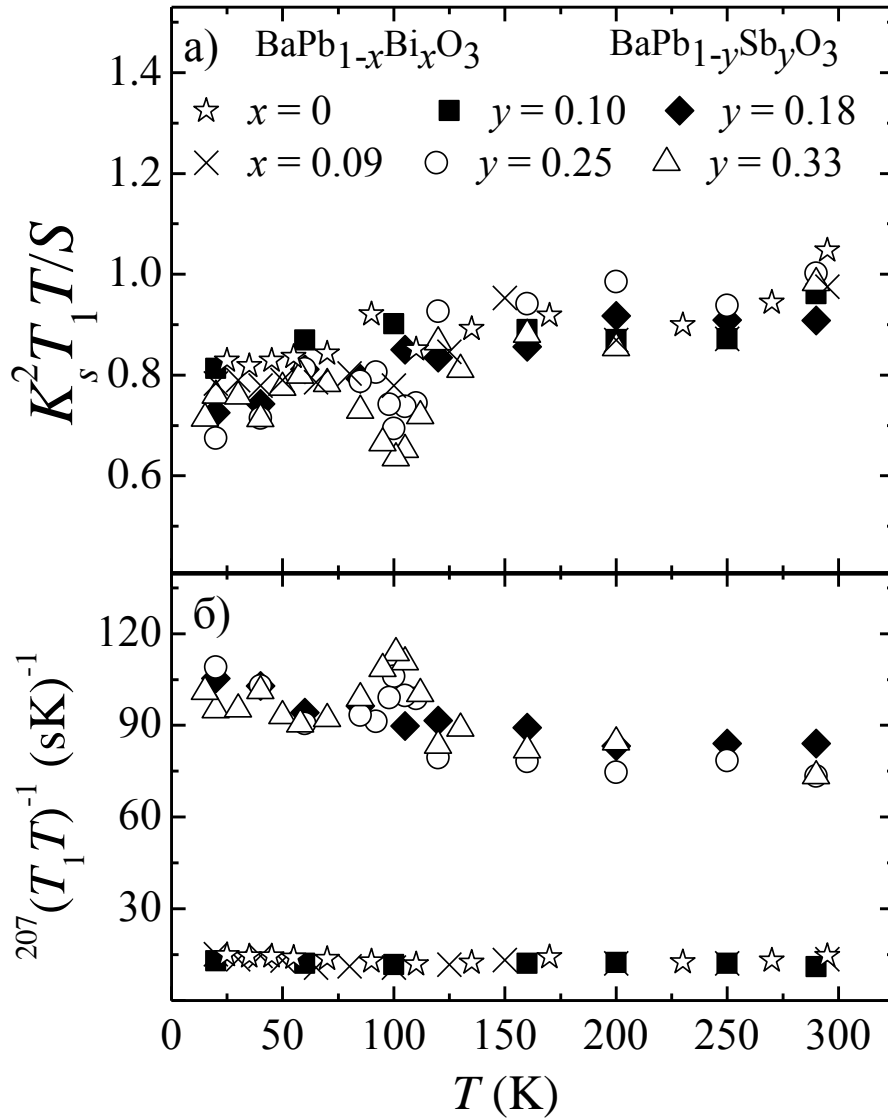


Рисунок 5.28 – Температурные зависимости величин $K_s^2 T_1 T / S$ – (a) и $^{207}(T_1 T)^{-1}$ – (b) в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0.09$) и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$ ($y = 0.1; 0.18; 0.25; 0.33$).

Поскольку соотношение Корринги получено в приближении свободного электронного газа, близость для всех образцов величины $K_s^2 T_1 T / S$ к единице и ее слабое изменение с температурой свидетельствуют о том, что $\text{BaPb}_{0.91}\text{Bi}_{0.09}\text{O}_3$ и все исследованные составы BPSO находятся в металлической фазе, в которой ферми-жидкостные эффекты, приводящие к обменному усилению спиновой восприимчивости, являются достаточно слабыми. Небольшое отклонение $K_s^2 T_1 T / S$ от единицы может быть связано с $6p$ -зоной Pb, имеющей, по данным зонных расчетов [86], ненулевую плотность состояний на уровне Ферми, вклад от которой в скорость спин-решеточной релаксации не подчиняется соотношению Корринги. На следующем рисунке (рисунок 5.29) представлены температурные зависимости величины $^{17}(T_1 T)^{-1}$, полученные для ядер кислорода в $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x = 0.09; 0.27; 0.33$) и $\text{BaPb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$.

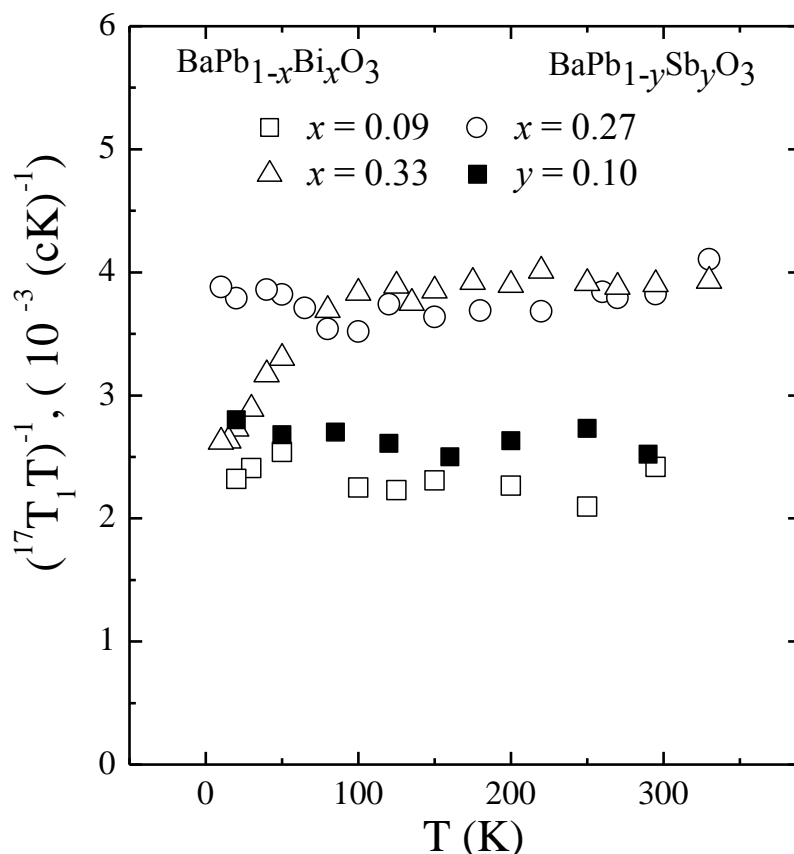


Рисунок 5.29 – Температурные зависимости величин $^{17}(T_1T)^{-1}$ в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x = 0.09; 0.27; 0.33$) и $\text{BaPb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$.

Видно, что во всех металлических составах ВРВО/BPSO величина $^{17}(T_1T)^{-1}$ почти не зависит от температуры, указывая на то, что скорость релаксации ядерной намагниченности кислорода $^{17}(T_1)^{-1}$ пропорциональна T и подчиняется соотношению Корринги (5.15). Иное поведение $^{17}(T_1T)^{-1}$ наблюдается в составе $\text{BaPb}_{0.67}\text{Bi}_{0.33}\text{O}_3$, который находится вблизи концентрационного перехода металл – полупроводник. Ниже температуры $T = 100$ К значение $^{17}(T_1T)^{-1}$ постепенно уменьшается, демонстрируя поведение «щелевого типа».

5.3.3 Локальный характер энергетической щели в составах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, близких к переходу металл – полупроводник

Во всех исследованных составах оксида BPSO и в составах металлической фазы ($x < 0.33$) оксида ВРВО средние магнитные сдвиги линий ЯМР ^{207}Pb и ^{17}O , $\langle^{207}\text{K}\rangle$ и $\langle^{17}\text{K}\rangle$, а также макроскопическая восприимчивость образцов не зависят от температуры, что свидетельствует о примерном постоянстве $N(E)$ в окрестности E_F при изменении T . Для оксида $\text{BaPb}_{0.67}\text{Bi}_{0.33}\text{O}_3$

имеет место иная ситуация. Средний сдвиг $\langle {}^{17}K \rangle$ и магнитная восприимчивость χ_m в этом соединении уменьшаются с понижением температуры (также как и значение ${}^{17}(T_1T)^{-1}$), свидетельствуя о щелевом поведении спиновой восприимчивости χ_s (см. рисунок 5.30).

Чтобы получить дополнительные сведения об особенностях возникающей псевдощели, были выполнены селективные измерения скорости спин-решеточной релаксации ${}^{17}T_1^{-1}(T)$ ядер атомов кислорода, имеющих различное ближайшее Pb/Bi окружение. Как было показано в 5.2.2, линия центрального перехода ЯМР ${}^{17}\text{O}$ в $\text{BaPb}_{0.67}\text{Bi}_{0.33}\text{O}_3$ может быть представлена в виде суперпозиции двух линий (рисунок 5.11): «линия 2», интенсивность которой обусловлена вкладом атомов кислорода с ближайшей координацией катионов Pb – O – Pb, и «линия 3», интенсивность которой формируется атомами кислорода с ближайшей координацией катионов Bi – O – Pb. ${}^{17}K(\text{линия 3}) > {}^{17}K(\text{линия 2})$.

Результаты измерений скорости СРР кислорода отдельных линий представлены для удобства обсуждения в виде произведения $({}^{17}T_1T)^{-1} \sim (\chi_{s,loc})^2$ на рисунке 5.31. Видно, что для ядер кислорода, дающих вклад в «линию 3», величина $({}^{17}T_1T)^{-1}$ резко уменьшается в области температур ниже 150 К, свидетельствуя о щелевом поведении спиновой восприимчивости $\chi_{s,loc}$ в микрообластях, содержащих катионы висмута. В то же время меньшее значение и примерное постоянство величины $({}^{17}T_1T)^{-1}_{\text{линия 2}} = (2.7 \pm 0.4) \text{ c}^{-1}\text{K}^{-1}$ для «линии 2» отражает независимое от температуры поведение спиновой восприимчивости, имеющее место в образцах оксидов с $x < 0.20$. Подобное, «щелевого типа», поведение наблюдается и в температурной зависимости среднего сдвига линии ЯМР ${}^{207}\text{Pb}$ в том же оксиде $\text{BaPb}_{0.67}\text{Bi}_{0.33}\text{O}_3$.

На рисунке 5.32 представлены спектры ЯМР ${}^{207}\text{Pb}$, полученные с использованием методики ${}^{17}\text{O} - {}^{207}\text{Pb}$ ДРСЭ при $T = 20$ К и 100 К. Вертикальные штриховые отрезки, приведенные в нижней части рисунка, указывают положения среднего сдвига Найта $\langle {}^{207}K_s \rangle$ этих спектральных линий. С понижением температуры форма неоднородно уширенной линии не остается постоянной. Изменение среднего сдвига $\Delta \langle {}^{207}K_s \rangle = \Delta \langle {}^{207}K_s \rangle_{T=100\text{K}} - \Delta \langle {}^{207}K_s \rangle_{T=20\text{K}} \approx 0,3\%$ происходит за счет уменьшения спектральной интенсивности линии в области максимальных сдвигов ${}^{207}K_s \sim 1.0\%$ и существенного роста спектральной интенсивности в области нулевых значений сдвига Найта.

Тот факт, что линия не сдвигается как единое целое, т. е. однородно, а имеет место «перекачка» спектральной интенсивности одной части спектра в другую (движется только часть линий, составляющих спектр), свидетельствует о том, что уменьшение при понижении температуры среднего сдвига Найта $\langle {}^{207}K_s \rangle \propto \chi_s(q=0)$ в оксиде $x = 0.33$ не связано с возможным открытием *однородной* щели на поверхности Ферми.

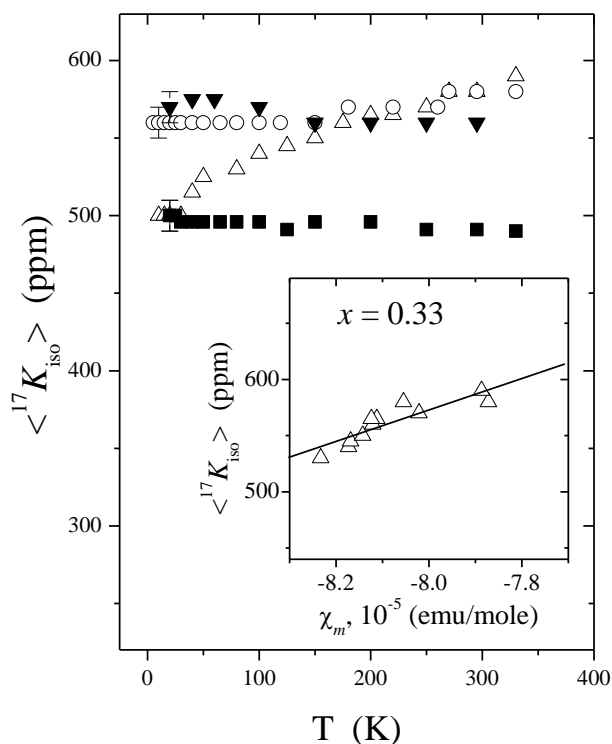


Рисунок 5.30 – Температурная зависимость среднего сдвига $^{17}\text{O} - \langle {}^{17}K \rangle$ в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$: (■) – $x = 0.09$; (▼) – $x = 0.21$; (○) – $x = 0.27$; (Δ) – $x = 0.33$. Во вставке показана зависимость сдвига $\langle {}^{17}K \rangle$ от магнитной восприимчивости χ_m для $x = 0.33$.

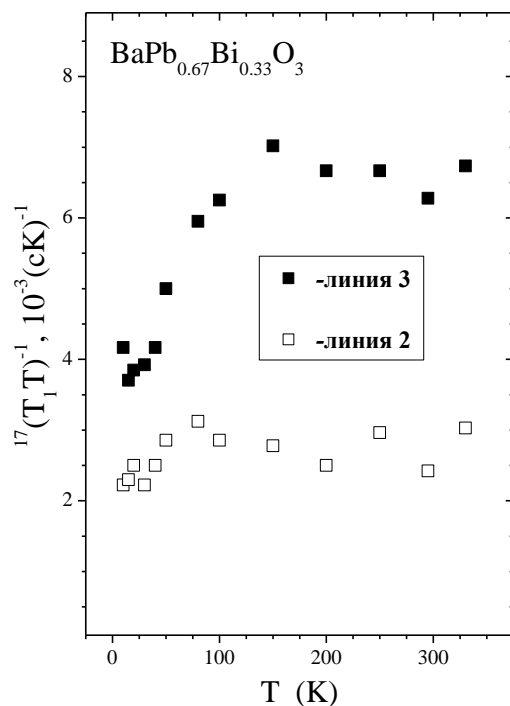


Рисунок 5.31 – Величина $({}^{17}T_1T)^{-1}$ для ядер атомов кислорода, имеющих различное ближайшее Pb/Bi окружение: интенсивность «линии 2» обусловлена вкладом атомов с ближайшей координацией катионов Pb – O – Pb; интенсивность «линии 3» формируется преимущественно атомами кислорода с ближайшей координацией катионов Bi – O – Pb.

Наличие беспорядка в катионной подрешетке приводит к тому, что энергетическая щель вблизи E_F в оксиде металлической фазы ($x = 0.33$) возникает на участках с импульсом $\hbar k_F$, определяющим движение электронов в микрообластях, содержащих катионы висмута.

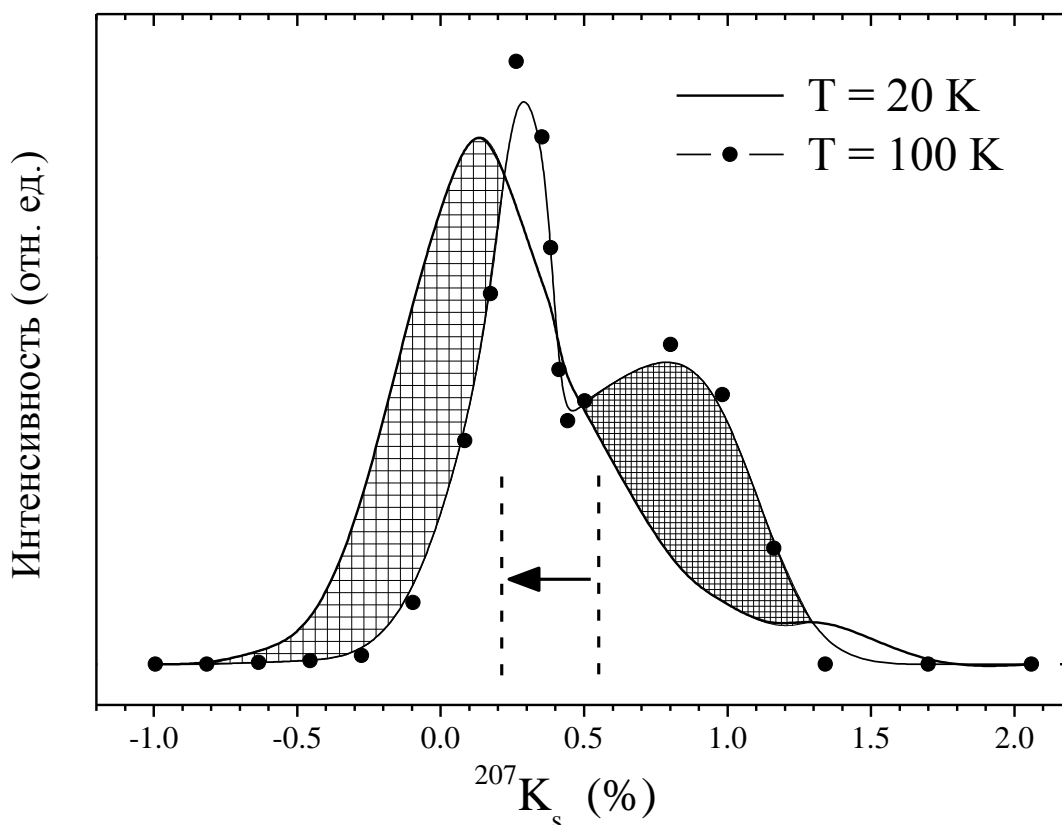


Рисунок 5.32 – Спектры ЯМР ^{207}Pb в $\text{BaPb}_{0.67}\text{Bi}_{0.33}\text{O}_3$, записанные при $T = 20; 100$ К с использованием методики $^{17}\text{O} - ^{207}\text{Pb}$ ДРСЭ. Вертикальные штриховые прямые указывают положения среднего сдвига Найта ($\langle ^{207}K_s \rangle$) соответствующих линий.

5.3.4 Разделение вкладов в сдвиг линии ЯМР ^{17}O . Оценка сверхтонких полей на ядрах кислорода и свинца

Магнитный сдвиг линии ЯМР ^{17}O включает в себя два основных вклада: независимый от температуры орбитальный $^{17}K_{\text{orb}}$ сдвиг и спиновый $^{17}K_s(T)$, пропорциональный однородной части спиновой восприимчивости:

$$^{17}K = ^{17}K_{\text{orb}} + ^{17}K_s(T), \quad (5.16)$$

$$^{17}K_s(T) = (1/\mu_B)^{17}H_c\chi_s(q=0) = 2\mu_B^{17}H_cN(E_F). \quad (5.17)$$

Магнитная восприимчивость $\chi_m(T)$ также состоит из двух вкладов: спинового и орбитального.

$$\chi_m(T) = \chi_s(T) + \chi_{orb}. \quad (5.18)$$

Как уже отмечалось выше, в оксиде $\text{BaPb}_{0.67}\text{Bi}_{0.33}\text{O}_3$ как средний сдвиг $\langle {}^{17}K \rangle$, так и магнитная восприимчивость χ_m уменьшаются с понижением температуры. Мы воспользовались этим фактом, чтобы разделить вклады ${}^{17}K_s(T)$ и ${}^{17}K_{orb}$ в полный сдвиг линии ЯМР кислорода и сделать оценки сверхтонких полей на ядрах кислорода и свинца. Для этого выразим $\chi_s(T)$ в (5.18) через $\chi_m(T)$ и χ_{orb} и подставим в выражение (5.16), получим:

$${}^{17}K(T) = (1/\mu_B) {}^{17}H_c \chi_m(T) - (1/\mu_B) \chi_{orb} + {}^{17}K_{orb}. \quad (5.19)$$

Здесь только первое слагаемое зависит от температуры. Поэтому, если построить параметрическую зависимость ${}^{17}K(T)$ от $\chi_m(T)$ с температурой в качестве скрытого параметра, то наклон прямой позволит определить нам значение константы СТВ ${}^{17}H_c$, создаваемого электронами на ядрах кислорода. Такая параметрическая зависимость была построена (см. вставку на рисунке 5.30). Она хорошо аппроксимируется прямой линией и дает для константы СТВ ядер кислорода значение ${}^{17}H_c = 85(5) \text{ кЭ}/\mu_B$.

Далее воспользуемся данными по спин-решеточной релаксации на кислороде и свинце в металлическом составе $\text{BaPb}_{0.91}\text{Bi}_{0.09}\text{O}_3$, в котором релаксация удовлетворительно описывается соотношением Корринги (5.15). Используя это соотношение, получаем:

$${}^{207} \frac{1}{T_1}(T) = \left(\frac{{}^{207}\gamma_n}{{}^{17}\gamma_n} \right)^2 \frac{{}^{207}K_s^2}{{}^{17}K_s^2} {}^{17} \frac{1}{T_1}(T). \quad (5.20)$$

Или, учитывая (5.17):

$${}^{207} \frac{1}{T_1}(T) = \left(\frac{{}^{207}\gamma_n}{{}^{17}\gamma_n} \right)^2 \left(\frac{{}^{207}H_c}{{}^{17}H_c} \right)^2 {}^{17} \frac{1}{T_1}(T). \quad (5.21)$$

На рисунке 5.33 представлена параметрическая зависимость ${}^{207} \frac{1}{T_1}(T)$ от ${}^{17} \frac{1}{T_1}(T)$ с температурой в качестве параметра.

Данные хорошо аппроксимируются прямой, идущей почти в ноль, как и должно быть в соответствии с выражением (5.20). Из наклона этой прямой, воспользовавшись выражением (5.20) и известным значением $\langle^{207}K_s\rangle(x = 0.09) = 0.92\%$, находим значение $\langle^{17}K_s\rangle(x = 0.09) = 174$ ppm и $\langle^{17}K_{orb}\rangle = \langle^{17}K\rangle - \langle^{17}K_s\rangle = 480 - 174 = 306$ ppm. Поскольку сверхтонкие поля на кислороде и свинце определяются, главным образом, состоянием их валентных оболочек, которое не должно меняться от состава к составу, мы предполагали, что константы СТВ $^{17}H_c$ и $^{207}H_c$ не сильно меняются от образца к образцу. Тогда, воспользовавшись выражением (5.21) и известным значением $^{17}H_c = 85(5)$ кЭ/μВ, получаем следующую оценку константы СТВ на ядрах свинца $^{207}H_c = 4100 \pm 100$ кЭ/μВ.

Таким образом, в результате измерения сдвигов Найта $^{207}K_s$, $^{17}K_s$, и скоростей СРР $^{207}T_1^{-1}$, $^{17}T_1^{-1}$ установлено, что величина плотности состояний вблизи энергии Ферми в оксидах ВРВО/ВРСО достигает максимума в составах с $x, y = (0.18 - 0.25)$, имеющих максимальные значения T_c . Определено, что в исследованных составах ВРВО/ВРСО выполняется соотношение Корринги, свидетельствуя о том, что все они находятся в металлической фазе. Выполнено разделение вкладов в сдвиг линии ЯМР ^{17}O в оксидах ВРВО, сделаны оценки сверхтонких полей на ядрах кислорода и свинца. Успешная регистрация спектров ЯМР ^{207}Pb методом ДРСЭ в оксиде $VaPb_{0.67}Bi_{0.33}O_3$ позволила получить прямые свидетельства о локальном характере энергетической щели, возникающей в областях оксида, содержащих катионы висмута.

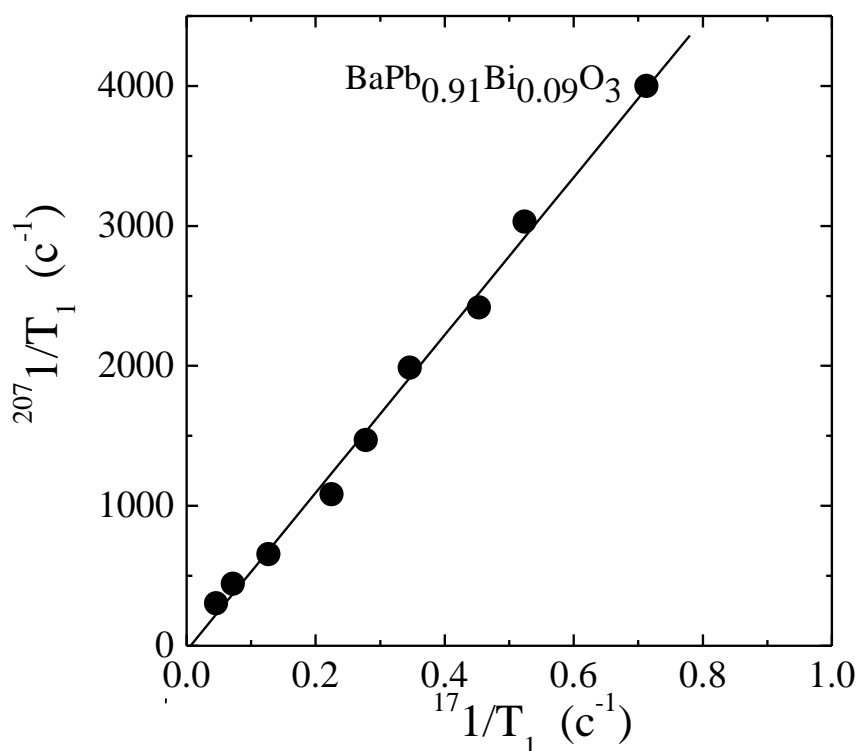


Рисунок 5.33 – Параметрическая зависимость $^{207} \frac{1}{T_1}(T)$ от $^{17} \frac{1}{T_1}(T)$ в $VaPb_{0.91}Bi_{0.09}O_3$. Данные аппроксимированы прямой $y = Ax + B$ с параметрами $A = 5640$, $B = -34$.

5.4 Косвенные взаимодействия ядер свинца и кислорода в оксидах

$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$

Уникальную информацию об особенностях пространственной дисперсии спиновой восприимчивости $\chi_s(q)$ и сверхтонких электрон–ядерных связях можно получить, исследуя косвенные спин–спиновые взаимодействия (КССВ) 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 КССВ, J , по характерному расщеплению линии неоднородно уширенного спектра ЯМР. Обычно, в твердых телах оценки J получают исследуя особенности затухания амплитуды сигнала спинового эха $M(2\tau)$, а также в экспериментах по двойному ядерно-ядерному резонансу.

5.4.1 Гомоядерное косвенное спин-спиновое взаимодействие ^{207}Pb – ^{207}Pb

Для получения дополнительной информации об особенностях неоднородного состояния электронной системы в зоне проводимости оксидов BPSO нами были выполнены измерения затухания амплитуды спинового эха ядер свинца $^{207}\text{M}(2\tau)$, а также определены константы косвенного гомоядерного спин-спинового взаимодействия $^{\text{Pb-Pb}}J$ в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0.09; 0.12$) и $\text{BaPb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$ [249].

Как уже отмечалось ранее, в металлической фазе оксидов BPBO/BPSO состояния зоны проводимости формируются с участием $6s$ -орбиталей атомов Pb(Bi). Большая величина и положительный знак сдвига Найта $^{207}K_s$ позволяют рассматривать контактное взаимодействие Ферми в качестве основного сверхтонкого взаимодействия ядер ^{207}S ($S = 1/2$) с электронами зоны проводимости (спин σ) оксида [131]:

$$\mathcal{H}_{en} = \frac{8\pi}{3} \gamma_{\text{Pb}} \gamma_e \hbar^2 (\sigma S) \langle |U_{6s}(r=0)|^2 \rangle_{E_F} = -\gamma_{\text{Pb}} \hbar^{207} H_c (\sigma S), \quad (5.22)$$

где $^{207}H_c = 4100 \pm 100$ кЭ/ μ_B – константа контактного СТВ ядерного ^{207}S и электронного $\sigma = 1/2$ спинов. Большая величина $^{207}H_c$ приводит к тому, что спин-спиновое взаимодействие ядер тяжелых атомов свинца ($z = 82$) определяется, в основном, скалярным косвенным взаимодействием через электроны проводимости $\mathcal{H}_{\text{ind},ij} = \hbar \Sigma^{\text{Pb-Pb}} J_{ij}(\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j)$, которое существенно превышает по интенсивности дипольное взаимодействие магнитных моментов ядер свинца.

Когда в системе имеется микроскопически неоднородное распределение локальных магнитных полей, и разность частот прецессии соседних взаимодействующих ядерных спинов $|(v_i - v_j)| \gg |^{Pb-Pb}J|$, слагаемыми $S_{i,x}S_{j,x}$, $S_{i,y}S_{j,y}$ в гамильтониане $\mathcal{H}_{ind,ij}$ можно пренебречь [212]. В этом случае косвенное взаимодействие двух ядерных спинов $\mathbf{S}_i(\mathbf{r}_i)$ и $\mathbf{S}_j(\mathbf{r}_j)$ одного сорта, удаленных друг от друга на расстояние $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, определяется секулярной частью гамильтониана и имеет вид:

$$\mathcal{H}_{ind,ij} = \hbar^{207} J_{ij} S_{iz} S_{jz} = \gamma_n^2 \hbar^2 H_c^2 \chi'_s(\mathbf{R}_{ij}) S_{iz} S_{jz}, \quad (5.23)$$

где $\chi'_s(\mathbf{R})$ – действительная часть нелокальной спиновой восприимчивости.

Эксперименты по спиновому эху ^{207}Pb выполнены в области температур (10 – 20) К в магнитном поле $H_0 = 94$ кЭ на однофазных поликристаллических образцах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x = 0$; 0.09; 0.12) и $\text{BaPb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$. Для состава $\text{BaPb}_{0.91}\text{Bi}_{0.09}\text{O}_3$ измерения были выполнены на двух образцах с различной концентрацией ЯМР-изотопа свинца $^{207}c = 0.226$; 0.95. Сигнал спинового эха $^{207}M(2\tau)$ формировался с использованием последовательности $\pi/2 - \tau - \pi - \tau - \text{echo}$ двух когерентных радиочастотных импульсов, создающих в резонансной катушке с образцом переменное магнитное поле с амплитудой круговой компоненты $H_1 \sim 200$ Э. Длительность $\pi/2$ -импульса, осуществляющего поворот в спиновом пространстве S -спинов на угол $\pi/2$, не превышала 1.4 мкс, что позволяло инвертировать знак поляризации ядерных спинов в пределах ширины линии в исходном оксиде BaPbO_3 и селективно возбуждать различные участки существенно более широкого спектра ЯМР в оксидах с $x, y > 0$.

Экспериментальные данные $^{207}M(2\tau)$, приведенные на рисунке 5.34а для составов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ с $x = 0$; 0.09, иллюстрируют основные особенности затухания сигнала эха в этих оксидах. В образцах с естественным содержанием ЯМР-изотопа ($^{207}c = 0.226$) имеют место осцилляции в затухании амплитуды спинового эха. Напротив, в составе с $x = 0.09$, обогащенном изотопом ^{207}Pb до концентрации $^{207}c = 0.95$, подобная модуляция в затухании спинового эха отсутствует. При этом падение амплитуды эха с увеличением времени 2τ является более резким, чем в образцах с концентрацией изотопа $^{207}c = 0.226$. Для исходного оксида BaPbO_3 установлено, что в области $T < 100$ К период осцилляций на кривой затухания амплитуды спинового эха $^{207}M(2\tau)$ не зависит от температуры, что является характерным для косвенных спин-спиновых взаимодействий в металлах при $k_B T \ll E_F$. Вид функции $^{207}M(2\tau)$ остается неизменным при уменьшении амплитуды радиочастотного поля в импульсе до $H_1 \sim 50$ Э. Эксперименты по измерению $^{207}M(2\tau)$ в зависимости от H_1 были выполнены в BaPbO_3 с целью убедиться в том, что при селективном возбуждении участков неоднородно уширенной линии

исходного оксида влияние на затухание сигнала эха эффекта спиновой диффузии, обусловленной вкладами, пропорциональными $(S_i^+ S_j^-)$, пренебрежимо мало.

Перечисленные особенности сигнала эха позволяют в дальнейшем обсуждении ограничиться рассмотрением гамильтониана спин-спиновых взаимодействий ядер свинца в форме (5.23).

Если затухание сигнала спинового эха $^{207}M(2\tau)$ определяется лишь секулярной частью гамильтониана косвенного взаимодействия, то величина $^{207}M(2\tau)$ имеет вид произведения [245, 209]:

$$^{207}M(2\tau) = M_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^*}\right) \prod_{j=1}^N (\alpha + \beta \cos(^{\text{Pb-Pb}} J_j \tau)), \quad (5.24)$$

где N – число ближайших соседей; T_2^* – характерное время затухания сигнала $^{207}M(2\tau)$, обусловленное другими, не гомоядерными, механизмами спин-спиновой релаксации и включающее в себя спин-решеточный редфилдовский вклад. Коэффициенты $\alpha = \cos^2(\theta/2)$ и $\beta = \sin^2(\theta/2)$, θ – угол, на который поворачивает ядерную намагниченность второй импульс (с длительностью t_2) импульсной последовательности: $\theta = \gamma H_1 t_2$. В случае оксидов ВРВО/ВРСО, представляющих собой разбавленную систему ядерных магнитных моментов с малой концентрацией в образце ЯМР-изотопа ^{207}Pb ($^{207}c = 0.226$), выполняется условие $N \approx 1$. Тогда для изолированной пары $^{207}\text{Pb} - ^{207}\text{Pb}$ и при $\theta = 180^\circ$ выражение (5.24) принимает наиболее простой вид:

$$^{207}M(2\tau) = A \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^*}\right) \cos(^{\text{Pb-Pb}} J_1 \tau). \quad (5.25)$$

В реальном эксперименте вследствие большой ширины линии ЯМР мы не можем реализовать условие $\theta = 180^\circ$ для всех ядерных спинов свинца. Кроме того, имеется значительная доля ядер свинца, в ближайшем окружении которых отсутствует изотоп ^{207}Pb (например, в образце с $x = 0.09$ доля таких ядер составляет 22 %). Все это приводит к тому, что коэффициент α может быть сравним с β . Поэтому для обработки экспериментальных данных необходимо использовать выражение:

$$^{207}M(2\tau) = A \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^*}\right) (\alpha + \beta \cos(^{\text{Pb-Pb}} J_1 \tau)). \quad (5.26)$$

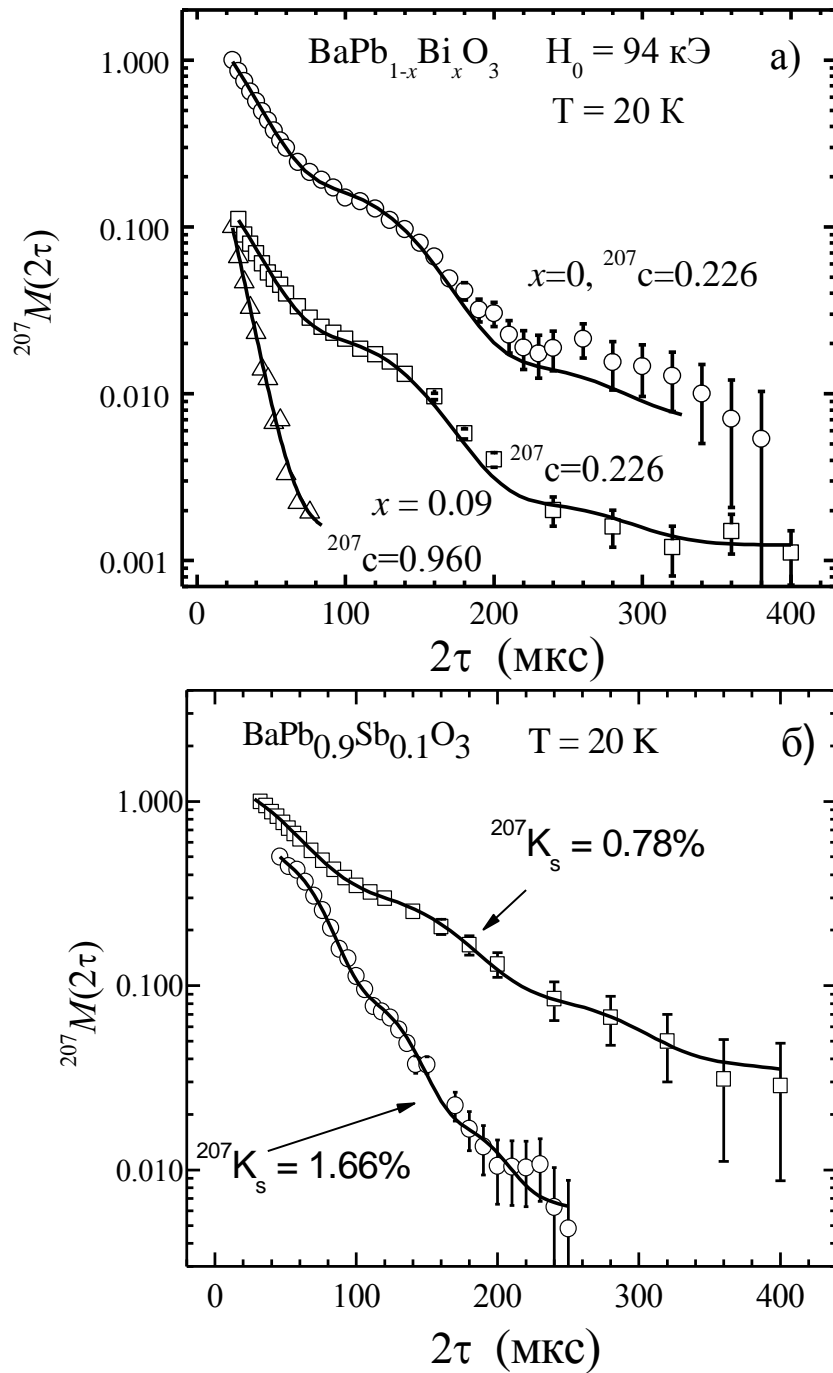


Рисунок 5.34 – (а) затухание амплитуды спинового эха ядер свинца $^{207}M(2\tau)$ в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ с ростом интервала времени задержки τ в импульсной последовательности $\pi/2 - \tau - \pi$, формирующей сигнал эха: $\circ - x = 0$; $^{207}c = 0.226$; $\square - x = 0.09$; $^{207}c = 0.226$; $\Delta - x = 0.09$; $^{207}c = 0.96$. (б) зависимости $^{207}M(2\tau)$ в оксиде $\text{BaPb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$, измеренные в двух частотных диапазонах, соответствующих сдвигам Найта $^{207}K_s = 0.78\%$ и $^{207}K_s = 1.66\%$. Сплошные кривые – результат аппроксимации данных $^{207}M(2\tau)$ выражениями (5.26) и (5.27) (на обогащенном образце).

Для больших значений N (например, в случае образца $x = 0.09$, обогащенного изотопом ^{207}Pb до концентрации $^{207}c = 0.95$, $N \cong 5$) среднее значение амплитуды эха $\langle ^{207}M(2\tau) \rangle$ приближенно может быть выражено в виде следующей функции [245, 209]:

$$\langle ^{207}M(2\tau) \rangle = \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^*}\right) \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{2\tau}{T_{2G}}\right)^2\right), \quad (5.27)$$

где

$$\frac{1}{T_{2G}} \equiv \langle ^{\text{Pb-Pb}}J \rangle = \left(^{207}c \sum_{j=1}^N J_j^2 \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (5.28)$$

Функция (5.27) монотонно убывает с ростом τ без каких-либо осцилляций, что и демонстрирует поведение $^{207}M(2\tau)$ в обогащенном образце. Используя выражение (5.27), мы оценили значение T_{2G}^{-1} в этом образце. Ее величина $T_{2G}^{-1}(^{207}c = 0.95) = 17(3) \text{ мс}^{-1}$ существенно превосходит вклад, определяемый дипольным взаимодействием магнитных моментов ядер $(T_2^{-1})_{\text{dip}}(^{207}c = 0.95) \approx 0.6 \text{ мс}^{-1}$, что оправдывает использование гамильтониана спин-спиновых взаимодействий ядер свинца в форме (5.23).

На рисунке 5.34а представлен результат аппроксимации данных $^{207}M(2\tau)$ выражением (5.26). Кривые $^{207}M(2\tau)$ удовлетворительно описываются зависимостями (5.26) со следующими значениями T_2^* и $^{\text{Pb-Pb}}J$: $T_2^* = 45(3) \text{ мкс}$, $^{\text{Pb-Pb}}J = 90(5) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ для образца с $x = 0$; $^{207}c = 0.226$ и $T_2^* = 47(3) \text{ мкс}$, $^{\text{Pb-Pb}}J = 88(5) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ для образца с $x = 0.09$; $^{207}c = 0.226$. На рисунке 5.34б представлены также зависимости $^{207}M(2\tau)$ в оксиде $\text{BaPb}_{0.90}\text{Sb}_{0.10}\text{O}_3$, измеренные в двух частотных диапазонах, соответствующих сдвигам Найта $^{207}K_s = 0.78 \%$ и $^{207}K_s = 1.66 \%$ [250]. В результате аппроксимации данных выражением (5.26) получены следующие оценки величин T_2^* и $^{\text{Pb-Pb}}J$ в этом оксиде: $T_2^* = 80(5) \text{ мкс}$, $^{\text{Pb-Pb}}J = 95(5) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ для $^{207}K_s = 0.78 \%$ и $T_2^* = 35(3) \text{ мкс}$, $^{\text{Pb-Pb}}J = 196(5) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ для $^{207}K_s = 1.66 \%$.

При хаотическом распределении ЯМР-изотопа ^{207}Pb по позициям атомов свинца в оксиде осциллирующий вклад $^{207}M(2\tau)$ обусловлен множителем $\cos(^{\text{Pb-Pb}}J\tau)$ с максимальной константой $^{\text{Pb-Pb}}J(r_{12})$, которая соответствует разнесенным на минимально возможное расстояние $r_{12} = a$ спином-соседям S_1 и S_2 , связанным между собой косвенным взаимодействием через электроны проводимости. Таким образом, наблюдение осцилляций амплитуды эха позволило получить прямую оценку константы косвенного взаимодействия ядер соседних атомов свинца в оксидах.

Осцилляции в кривой затухания амплитуды эха ранее наблюдались для сплавов свинца [251] и платины [135], где неоднородная ширина линии ^{207}Pb и ^{195}Pt существенно превышала

соответствующую однородную ширину линии, определяемую гомоядерным обменным косвенным взаимодействием. В [251] выяснены основные факторы, определяющие появление осцилляций, их амплитуду и скорость затухания:

– наличие существующих микроскопических неоднородностей электронной плотности на масштабах порядка межатомных;

– выполнение неравенства $|(v_i - v_j)| \gg |^{Pb-Pb}J|$;

– сильная зависимость от расстояния константы спин-спиновой связи

$$|^{ss}J(a)| \gg |^{ss}J(2a)| \quad (5.29)$$

В случае оксидов ВРВО/ВРСО выполнение неравенства (5.29) соответствует так называемому приближению изолированных пар ядер ^{207}Pb , связанных гомоядерным косвенным взаимодействием.

Для исходного BaPbO_3 форма поверхности Ферми близка к сферической [85]. Используя полученное значение константы $^{Pb-Pb}J = 90(5) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$, а также определенные ранее величины константы СТВ $^{207}H_c = 4100 \pm 100 \text{ кЭ}/\mu_B$ и плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F) = 0.09 \text{ (эВ спин)}^{-1}$, мы оценили в рамках модели Рудермана-Киттеля [133], согласно выражениям (5.23) и (2.15), величину произведения $(2k_F a) = (0.707 \pm 0.003) \cdot \pi$ для электронов, участвующих в межъядерной Pb – Pb косвенной связи оксида BaPbO_3 . Оценки констант косвенного взаимодействия более удаленных атомов Pb, расположенных во второй ($^{Pb-Pb}J_{\text{calc}}(2a) = 20.1 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$) и третьей ($^{Pb-Pb}J_{\text{calc}}(3a) = 8.8 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$) катионных сферах, выполненные в рамках той же модели, указывают на короткодействующий характер косвенного взаимодействия ядер свинца в оксиде.

Соответствующая величина импульса Ферми $p_F = \hbar k_F = 0.25 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{см} \cdot \text{с}^{-1}$ в приближении свободного электронного газа для оксида BaPbO_3 приводит к оценке концентрации носителей тока $n_{e,\text{NMR}} \approx (0.85 \pm 0.05) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, которая в пределах погрешности определения совпадает с известной оценкой $n_{e,\text{opt}} \approx 0.95 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, полученной в [75] из данных по оптической проводимости.

В оксидах, содержащих Bi или Sb, наряду с ростом величины среднего сдвига Найта $\langle ^{207}K_s \rangle$ наблюдается существенный рост ширины распределения величины найтовского сдвига линии ЯМР ^{207}Pb .

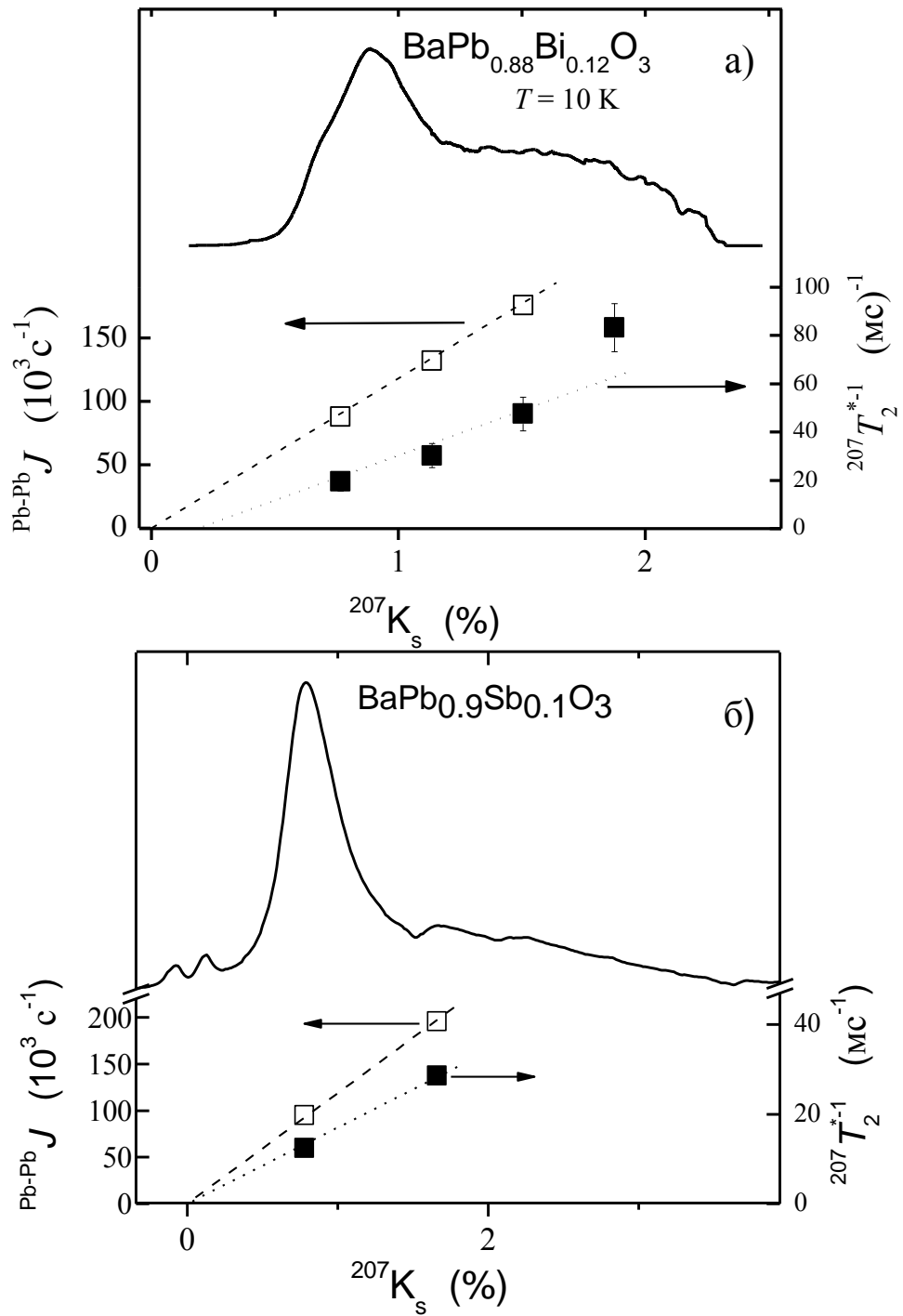


Рисунок 5.35 – Константа косвенного гомоядерного взаимодействия между ближайшими соседними ядрами свинца ^{207}Pb $J_{\text{Pb-Pb}}$ и скорость необратимого затухания спинового эха $^{207}T_2^{*-1}$ в зависимости от сдвига Найта $^{207}K_s$ в $\text{BaPb}_{0.88}\text{Bi}_{0.12}\text{O}_3$ – (а) и в $\text{BaPb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$ – (б). Данные соответствуют участкам $^{207}K_s$ неоднородно уширенных линий ЯМР ^{207}Pb , приведенных в верхних частях рисунка.

На рисунке 5.35 приведены значения константы ${}^{\text{Pb-Pb}}J$ (□) и характерной скорости затухания эха T_2^{*-1} (■), измеренные на участках неоднородно уширенной линии с различным найтовским сдвигом ${}^{207}K_s$ в оксидах $\text{BaPb}_{0.88}\text{Bi}_{0.12}\text{O}_3$ (рисунок 5.35а) и $\text{BaPb}_{0.90}\text{Sb}_{0.10}\text{O}_3$ (рисунок 5.35б). Рост константы косвенного взаимодействия соседних ядер свинца удовлетворительно описывается линейной зависимостью вида:

$${}^{\text{Pb-Pb}}J = (120 \pm 3) \cdot {}^{207}K_s(\%) \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}. \quad (5.30)$$

Тогда, согласно (5.14) и (5.23), нелокальная спиновая восприимчивость $\chi'_{s,(\mathbf{R}_{ij})} \propto N(E_F)$, что характерно только для нормальных изотропных металлов с поверхностью Ферми, близкой к сферической [133, 131].

Напомним, что для появления осцилляций необходимо, чтобы имело место различие резонансных частот ν_i, ν_j возбуждаемой радиочастотным импульсом пары «одинаковых» соседних спинов $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$: $|\nu_i - \nu_j| \gg |{}^{\text{Pb-Pb}}J|$. Это различие обусловлено изменением локальной спиновой восприимчивости электронов зоны проводимости оксида $\Delta\chi_{s,loc} = \frac{(\nu_i - \nu_j)}{H_{hf}\nu_0}$. Ее относительное изменение $|\Delta\chi_{s,loc}|/\chi_s$ ($q = 0$) на расстоянии порядка межатомного $\frac{|\Delta\chi_{s,loc}|}{\chi_s(q=0)} = \frac{|\nu_i - \nu_j|}{\langle K_s \rangle \nu_0} \gg \frac{|{}^{\text{Pb-Pb}}J|}{\langle K_s \rangle \nu_0} \approx 0.07$ является оценкой снизу характерных микронеоднородностей распределения локальной спиновой плотности в оксидах ВРВО/ВРСО. Таким образом, в результате экспериментов по спиновому эху ${}^{207}\text{Pb}$ получены прямые свидетельства в пользу микроскопического характера неоднородного состояния электронной системы в образцах оксида, для которых по данным рентгеновской дифракции отсутствуют признаки макроскопического фазового расслоения.

5.4.2 Гетероядерное косвенное взаимодействие ${}^{207}\text{Pb}$ – ${}^{17}\text{O}$

В данном разделе представлены результаты прямых измерений констант КССВ соседних атомов $\text{O} - \text{Pb}$ (${}^{\text{O-Pb}}J$) в сверхпроводящих оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.21$) и $\text{BaPb}_{0.90}\text{Sb}_{0.10}\text{O}_3$.

Спин–спиновое гетероядерное взаимодействие \mathcal{H}_{IS} между ядерными спинами I (${}^{17}\text{O}$) и S , принадлежащими более тяжелым атомам ${}^{207}\text{Pb}$, содержит дипольный и косвенный вклады (см. раздел 2.4):

$$\mathcal{H}_{IS} = \mathcal{H}_{IS, \text{dip}} + \mathcal{H}_{IS, \text{ind}} = \hbar \sum_{i=1}^N \left({}^{O-Pb}D_i + {}^{O-Pb}J_i \right) I_z S_{zi} = \hbar \sum_{i=1}^N {}^{O-Pb}a_i I_z S_{zi}, \quad (5.31)$$

$${}^{O-Pb}D_i = \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r_i^3} \left(1 - 3 \cdot \cos^2(\theta_i) \right), \quad (5.32)$$

$${}^{O-Pb}J_i = \hbar^2 \gamma_O \gamma_{Pb} {}^{207}H_c {}^{17}H_c \chi'(r_i), \quad (5.33)$$

где N – число ближайших соседей ядерных спинов S у спина I , r_i – расстояние между взаимодействующими спинами; θ_i – угол между \mathbf{r}_i и внешним магнитным полем \mathbf{H}_0 ; γ_O и γ_{Pb} – гиромагнитные отношения ядерных спинов $I({}^{17}\text{O})$ и $S({}^{207}\text{Pb})$, ${}^{17}H_c = 85(5) \text{ кЭ}/\mu_B$ и ${}^{207}H_c = 4100(100) \text{ кЭ}/\mu_B$ – константы СТВ ядер кислорода и свинца с электронами проводимости. В выражении (5.31) мы пренебрегли несекулярными компонентами спин-спинового взаимодействия (такими, как $I_x S_x$, $I_y S_y$), которые описывают процессы взаимного переворота спинов, так называемые flip-flop 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 ${}^{IS}a = {}^{IS}D + {}^{IS}J$, т. е.

$$|\nu_i - \nu_j| \gg |{}^{IS}a_{ij}|. \quad (5.34)$$

Упрощение гамильтониана до формы (5.31) 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.

Напомним, что в изотропном металле константа косвенного взаимодействия ${}^{IS}J_i$ связана с действительной частью нелокальной восприимчивости $\chi'(\mathbf{r})$, которая, в свою очередь, определяется средним значением плотности состояний на уровне Ферми и функцией $\Phi(\mathbf{r})$, отражающей пространственную дисперсию спиновой восприимчивости электронов зоны проводимости:

$$\chi'(\mathbf{r}) = 2\mu_B^2 N(E_F) \Phi(\mathbf{r}). \quad (5.35)$$

Поведение $\Phi(\mathbf{r})$ на расстояниях порядка межатомных является одним из основных моментов при обсуждении возможной неустойчивости однородного состояния электронной

системы оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$ [107, 252], неустойчивости, сопровождаемой неоднородным по кристаллу распределением спиновой плотности в металлической фазе.

Наблюдение эволюции ядерной намагниченности $^{17}\text{M}(2\tau, \nu_{\text{Pb}})$ под действием гетероядерного взаимодействия $\mathcal{H}_{IS} = \hbar \sum_{i=1}^N a_i I_z S_{zi}$ было выполнено в ходе экспериментов по двойному $^{17}\text{O} - ^{207}\text{Pb}$ резонансу спинового эха. Эксперименты проводились в области низких температур $T \leq 40$ К. В этой области для исследованных оксидов выполняется неравенство $^{17}T_2 < ^{207}T_1$. Данное условие минимизирует влияние спин-решеточной релаксации ядер Pb на амплитуду осциллирующего сигнала ДРСЭ. Имеется в виду следующее. Если $^{207}T_1 < ^{17}T_2$, то в течение времени 2τ после действия первого $(\pi/2)_O$ импульса спины ядер свинца могут несколько раз перевернуться на 180° . В этом случае принудительный переворот ядерных магнитных моментов свинца 180° импульсом не окажет никакого влияния на спин-спиновую релаксацию кислородных ядерных моментов.

Сигнал ДРСЭ $m(2\tau; \nu_{\text{Pb}}) = ^{17}\text{M}(2\tau; \nu_{\text{Pb}})/^{17}\text{M}(2\tau)$ формировался с использованием последовательности, представленной во вставке рисунка 5.36, так, как это описано в разделе 5.2.3. Длительность $\pi/2$ -импульса, осуществляющего поворот в спиновом пространстве спинов I на угол $\pi/2$, не превышала 2 мкс. Этого хватало для возбуждения линии центрального перехода $m = -1/2 \leftrightarrow +1/2$ атома кислорода во всех исследованных оксидах ВРВО/ВПСО. Величина π_{Pb} -импульса была в пределах (4 – 5) мкс, что позволяло селективно возбуждать различные участки (порядка 200 кГц) широкого спектра ЯМР ^{207}Pb в оксидах с $x, y > 0$. Эффективность π_{Pb} -импульса подробно рассмотрена в разделе 3.3.

Экспериментальные данные, приведенные на рисунке 5.36 для исходного оксида BaPbO_3 при $T = 20$ К, иллюстрируют основные особенности затухания сигналов $^{17}\text{M}(2\tau)$, $^{17}\text{M}(2\tau, \nu_{\text{Pb}})$ и $m(2\tau, \nu_{\text{Pb}})$ для исследованных оксидов ВРВО/ВПСО. $^{17}\text{M}(2\tau)$ –(●) и $^{17}\text{M}(2\tau, \nu_{\text{Pb}})$ –(○) – амплитуды сигнала ^{17}O в зависимости от времени задержки между импульсами τ , измеренные с использованием последовательностей ① и ②, приведенных во вставке рисунка 5.36, соответственно. Возбуждение ядер ^{207}Pb в BaPbO_3 выполнялось на частоте $\nu_{\text{Pb}} = 84.2$ МГц ($^{207}K_s = 0.80\%$), соответствующей максимуму интенсивности линии ЯМР ^{207}Pb . На рисунке 5.37 представлены также кривые затухания сигналов ДРСЭ $m(2\tau, 84.2 \text{ МГц}) = ^{17}\text{M}(2\tau, 84.2 \text{ МГц})/^{17}\text{M}(2\tau)$ – (●) и $m(2\tau, 85.1 \text{ МГц}) = ^{17}\text{M}(2\tau, 85.1 \text{ МГц})/^{17}\text{M}(2\tau)$ – (▲) в $\text{BaPb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$, полученные при двух различных частотах ν_{Pb} . Видно, что во всех случаях наблюдаются затухающие осцилляции сигналов ДРСЭ $m(2\tau, \nu_{\text{Pb}})$.

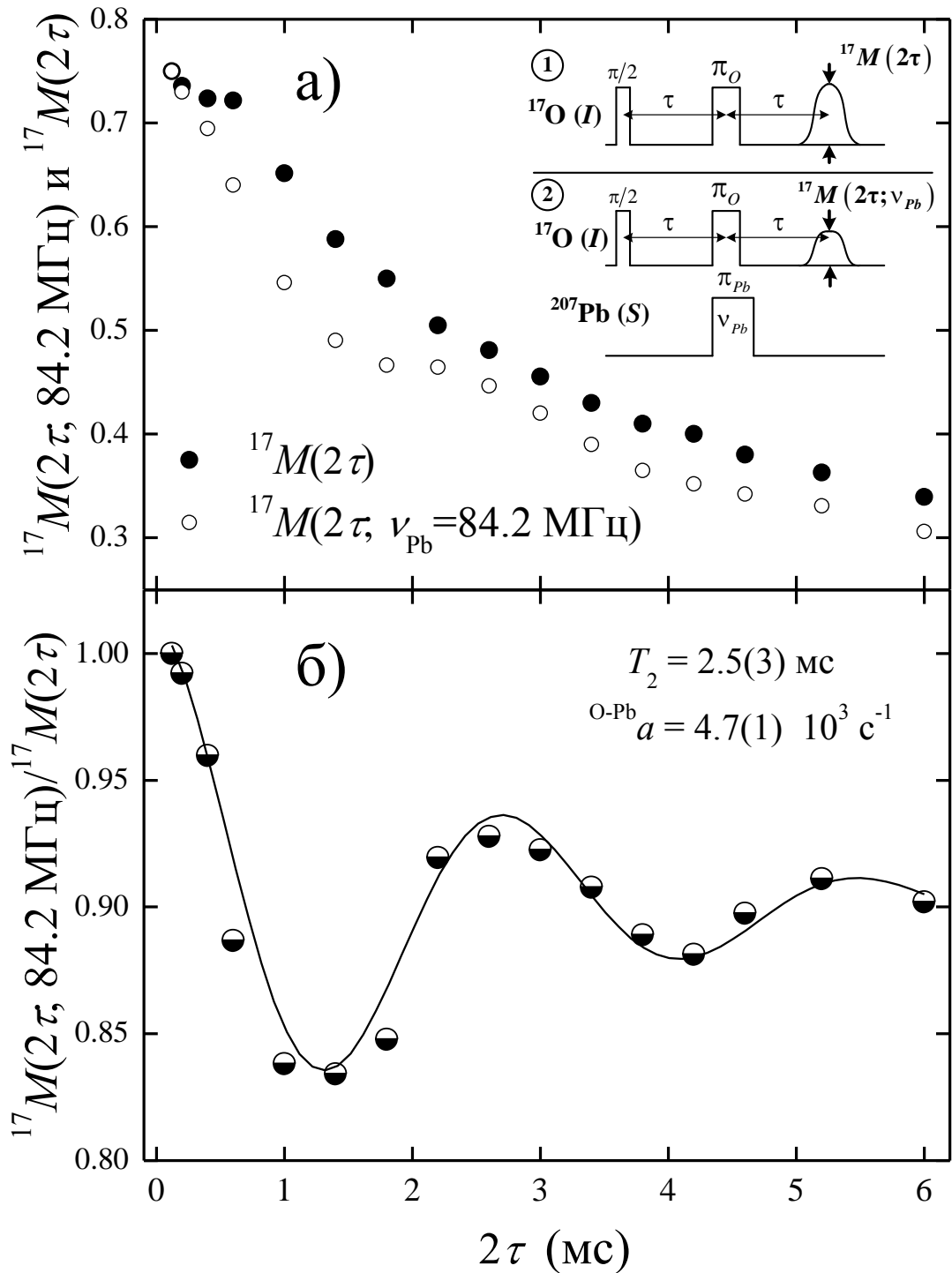


Рисунок 5.36 – (а) – Зависимости амплитуды сигнала спинового эха (○) – $^{17}M(2\tau, \nu_{Pb})$ и (●) – $^{17}M(2\tau)$ от времени задержки между импульсами τ , при $T = 20 \text{ К}$ и $\nu_{Pb} = 84.2 \text{ МГц}$ в BaPbO_3 . Во вставке показана последовательность SEDOR эксперимента. (б) – Сигнал ДРСЭ $m(2\tau, 84.2 \text{ МГц}) = ^{17}M(2\tau, 84.2\text{МГц})/^{17}M(2\tau)$; сплошная линия – результат аппроксимации данных $m(2\tau, 84.2\text{МГц})$ функцией $y(2\tau) = A \cdot \exp(-2\tau/T_2)(1 + b \cos(^{O-Pb} a \tau)) + const.$

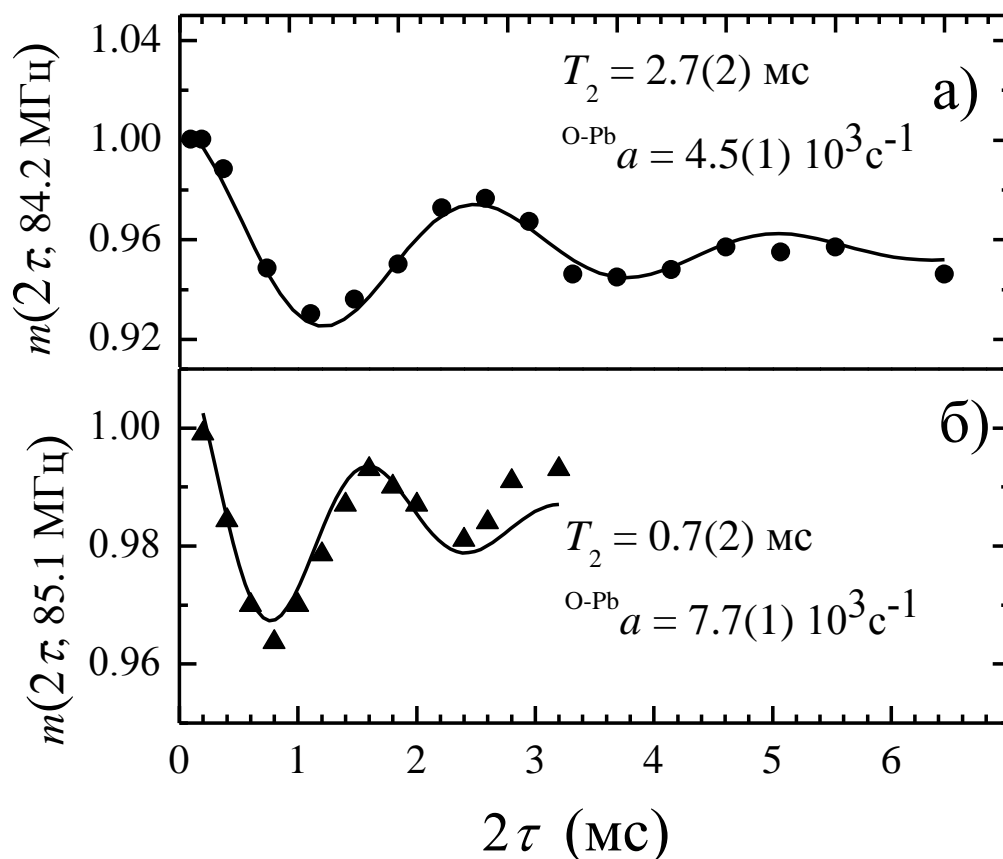


Рисунок 5.37 – ДРСЭ-сигналы $m(2\tau, 84.2 \text{ МГц}) = {}^{17}M(2\tau, 84.2 \text{ МГц})/{}^{17}M(2\tau)$ – (а) и $m(2\tau, 85.1 \text{ МГц}) = {}^{17}M(2\tau, 85.1 \text{ МГц})/{}^{17}M(2\tau)$ – (б), измеренные в двух частотных диапазонах, соответствующих сдвигам Найта ${}^{207}K_s = 0.78 \%$ (а) и ${}^{207}K_s = 1.66 \%$ в $\text{BaPb}_{0.90}\text{Sb}_{0.10}\text{O}_3$. Сплошные линии – результат аппроксимации данных $m(2\tau, \nu_{\text{Pb}})$ функцией $y(2\tau) = A \exp(-2\tau/T_2)(1 + b \cos({}^{\text{O-Pb}} a \tau)) + \text{const}$.

Вид функции ${}^{17}m(2\tau, \nu_s)$ рассматривался в разделе 4.5.2. В случае оксидов ВРВО/ВРСО зависимость от времени ${}^{17}m(2\tau, \nu_{\text{Pb}})$ имеет вид произведения:

$${}^{17}m(2\tau; \nu_{\text{Pb}}) = M_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \prod_{j=1}^N (\alpha + \beta \cos({}^{\text{O-Pb}} a_j \tau)) + \text{const}, \quad (5.36)$$

где T_2 – характерное время затухания сигнала ${}^{17}m(2\tau, \nu_{\text{Pb}})$, обусловленное вкладами ядер свинца, не являющихся ближайшими соседями релаксирующего магнитного момента кислорода. Поскольку только 45 % атомов кислорода имеют в ближайших соседях изотопы свинца ${}^{207}\text{Pb}$ и в процессе эксперимента возбуждается только часть ядер ${}^{207}\text{Pb}$ (вследствие большой ширины

линии ЯМР ^{207}Pb), ожидается, что $\beta \ll \alpha$. В ВРВО/ВРСО-оксидах, представляющих собой разбавленную систему ядерных магнитных моментов с малой относительной концентрацией в образце ЯМР-изотопов ^{207}Pb ($^{207}c = 0.226$) и ^{17}O ($^{17}c = 0.10 - 0.15$), выполняется условие $N \approx 1$. Тогда для изолированной пары $^{17}\text{O} - ^{207}\text{Pb}$ выражение (5.36) принимает наиболее простой вид:

$$m(2\tau, \nu_{\text{Pb}}) = M_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \left(\alpha + \beta \cos(^{\text{O-Pb}} a \tau)\right) + \text{const.} \quad (5.37)$$

На рисунке 5.36 представлены результаты аппроксимации данных $m(2\tau, \nu_{\text{Pb}})$ выражением (5.37) для исходного BaPbO_3 . Кривая $m(2\tau, \nu_{\text{Pb}})$ удовлетворительно описывается зависимостью (5.37) со следующими значениями T_2 и $^{\text{O-Pb}} a$: $T_2 = 2.5(3)$ мс, $^{\text{O-Pb}} a = 4.7(1) 10^3 \text{ c}^{-1}$. На рисунке 5.37 представлены также зависимости $m(2\tau, \nu_{\text{Pb}})$ в оксиде $\text{BaPb}_{0.90}\text{Sb}_{0.10}\text{O}_3$, измеренные в двух частотных диапазонах, соответствующих сдвигам Найта $^{207}K_s = 0.78 \%$ и $^{207}K_s = 1.66 \%$. В результате аппроксимации данных выражением (5.37) получены следующие оценки величин T_2 и $^{\text{O-Pb}} a$ в этом оксиде: $T_2 = 2.7(2)$ мс, $^{\text{O-Pb}} a = 4.5(1) 10^3 \text{ c}^{-1}$ для $^{207}K_s = 0.78 \%$ и $T_2 = 0.7(2)$ мс, $^{\text{O-Pb}} a = 7.7(1) 10^3 \text{ c}^{-1}$ для $^{207}K_s = 1.66 \%$.

Для выяснения температурной зависимости константы гетероядерного спин-спинового взаимодействия $^{\text{O-Pb}} a$ были выполнены измерения сигнала ДРСЭ при $T = 10 \text{ K}$ и 20 K . Полученные значения частот осцилляций $m(2\tau; \nu_{\text{Pb}})$ при 20 K и 10 K совпадают в пределах погрешности, что свидетельствует в пользу независимого от температуры поведения $^{\text{O-Pb}} a$ в ВРВО/ВРСО-оксидах.

Эксперименты по измерению константы спин-спиновой связи были проведены также на составах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Vi}_x\text{O}_3$ с $x = 0.09$ и $x = 0.21$, где были оценены константы $^{\text{O-Pb}} a$ при возбуждении участков спектра свинца с различным сдвигом Найта $^{207}K_s$. В этих образцах также наблюдаются осцилляции сигнала $m(2\tau, \nu_{\text{Pb}})$, подобные приведенным на рисунках 5.36 и 5.37.

Определенные константы $^{\text{O-Pb}} a$ представлены на рисунке 5.38 [249, 252, 253, 250] в зависимости от сдвига Найта $^{207}K_s$. Как видно из рисунка, в исследованных оксидах, включая сверхпроводящий состав $\text{BaPb}_{0.79}\text{Vi}_{0.21}\text{O}_3$, с увеличением сдвига Найта $^{207}K_s \sim \chi_{s,\text{loc}}$ наблюдается рост константы $^{\text{O-Pb}} a$, который удовлетворительно описывается линейной зависимостью вида:

$$^{\text{O-Pb}} a = \{(20 \pm 3) + (37 \pm 2) ^{207}K_s(\%)\} \cdot 10^2 \text{ c}^{-1}. \quad (5.38)$$

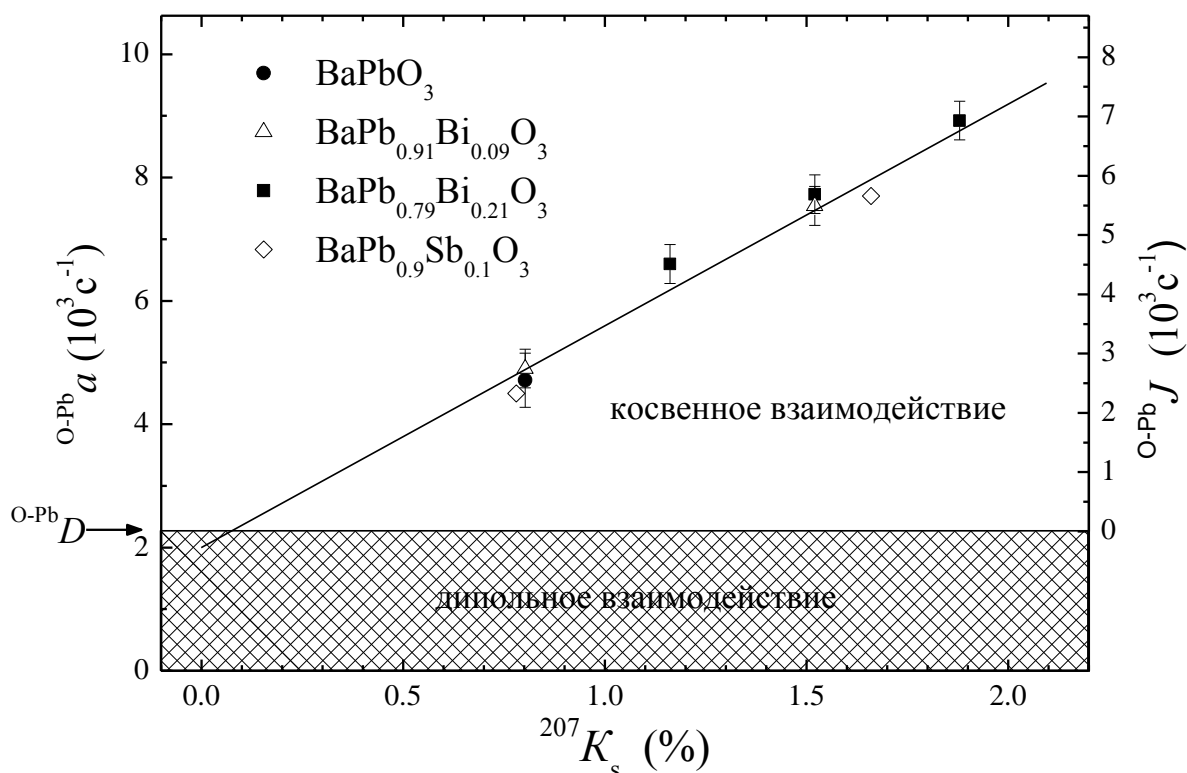


Рисунок 5.38 – Зависимость константы гетероядерного взаимодействия $a^{\text{O-Pb}}$ от величины сдвига Найта $^{207}K_s$ в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$. Прямая линия $a^{\text{O-Pb}} = \{(20 \pm 3) + (37 \pm 2) ^{207}K_s(\%)\} \cdot 10^2 \text{ c}^{-1}$ – результат линейной аппроксимации данных.

Выше было сказано, что спин-спиновое взаимодействие \mathcal{H}_{IS} между ядерным спином I и спинами S , принадлежащими более тяжелым атомам $\text{Pb}(\text{Bi}, \text{Sb})$, содержит два основных вклада: косвенное $^{\text{IS}}J$ и дипольное $^{\text{IS}}D$ взаимодействия. Константа дипольного вклада $^{\text{IS}}D$ зависит от θ - угла между направлением магнитного поля и вектором r , соединяющим O и Pb (см. формулу (5.32)). В порошках ВРВО/ВРСО основной вклад в осцилляции сигнала ДРСЭ дают пары вблизи $\theta \approx \pi/2$ (для $\theta \approx 0$ происходит частичная взаимная компенсация косвенного и дипольного вкладов). Используя значения $\gamma_{\text{O}} = 3626 \text{ (сЭ)}^{-1}$; $\gamma_{\text{Pb}} = 5597 \text{ (сЭ)}^{-1}$; $r = a = 2.135 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ [8] для ВРВО и $r = a = 2.127 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ [10] для ВРСО, согласно формуле (5.32), получаем следующие величины констант дипольного взаимодействия магнитных моментов соседних ядер $\text{O} - \text{Pb}$: $^{\text{O-Pb}}D_{\text{calc}} = (2200 \pm 90) \text{ c}^{-1}$ (в ВРВО) и $^{\text{O-Pb}}D_{\text{calc}} = (2100 \pm 100) \text{ c}^{-1}$ (в ВРСО).

Значения $^{\text{O-Pb}}D_{\text{calc}}$ находятся в хорошем согласии с величиной $a^{\text{O-Pb}}(^{207}K_s = 0) = (2000 \pm 300) \text{ c}^{-1}$, полученной в результате экстраполяции зависимости (5.38) на область нулевых значений сдвига Найта (см. рисунок 5.38). В дальнейшем мы полагаем, что величина константы гетероядерного дипольного вклада независима от концентрации и равна вычисленным

значениям ${}^{O-Pb}D_{\text{calc}}$. Приведенная погрешность оценки ${}^{O-Pb}D_{\text{calc}}$ учитывает несущественные вариации ${}^{O-Pb}D_{\text{calc}}$ с изменением межатомного расстояния и влиянием на выбор θ искажений типа «тилтинг», имеющих место в системе PbO_6 -октаэдров реальной структуры оксидов ВРВО.

Оценив дипольную константу, мы можем выделить вклад косвенного взаимодействия в гетероядерную константу: ${}^{O-Pb}J = {}^{O-Pb}a - {}^{O-Pb}D$. Значения константы ${}^{O-Pb}J$ в зависимости от ${}^{207}K_s$ приведены на рисунке 5.38. Таким образом, константы гомоядерного и гетероядерного взаимодействия возрастают пропорционально сдвигу Найта: ${}^{Pb-Pb}J \propto {}^{207}K_s$, ${}^{O-Pb}J \propto {}^{207}K_s$. Поскольку сдвиг Найта в ВРВО/ВРСО определяется плотностью состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, ${}^{207}K_s = 2\mu_B {}^{207}H_c N(E_F)$, то, согласно (5.23), нелокальная спиновая восприимчивость $\chi'_s(\mathbf{r}) \propto {}^{II,IS}J \propto N(E_F)$, что характерно только для нормальных изотропных металлов с поверхностью Ферми, близкой к сферической.

Для ближайших соседей $\text{Pb} - \text{Pb}$ и $\text{O} - \text{Pb}$, расположенных в областях с близкими значениями локальной спиновой восприимчивости $\chi_{s,\text{loc}} \sim {}^{207}K_s$, отношение соответствующих констант косвенной межъядерной связи:

$${}^{Pb-Pb}J / {}^{O-Pb}J = (35 \pm 3). \quad (5.39)$$

Используя для констант ${}^{Pb-Pb}J$ и ${}^{O-Pb}J$ их выражения через нелокальную спиновую восприимчивость (формулы (5.23) и (5.33), а также связь $\chi'_s(\mathbf{r})$ с функцией $\Phi(r)$ (выражение (5.35), получаем:

$$\frac{{}^{Pb-Pb}J}{{}^{O-Pb}J} = \frac{\gamma_{Pb} {}^{207}H_{hf} (a^3)^2 \Phi(a)}{\gamma_O {}^{17}H_{hf} ((a/2)^3)^2 \Phi(a/2)} = 35 \pm 3. \quad (5.40)$$

Принимая во внимание ранее полученную оценку отношения сверхтонких полей $({}^{207}H_c / {}^{17}H_c) = 50 \pm 3$, получаем оценку затухания функции $\Phi(r)$ на расстоянии порядка межатомного: $\Phi(a/2)/\Phi(a) = (18 \pm 1)$. Эта оценка, независимая от выбора конкретного вида волновой функции электронов зоны проводимости, может служить критерием при выборе вида функции $\Phi(r)$ для корректного описания на малых расстояниях радиальной зависимости интенсивности косвенного взаимодействия ядер в оксидах. Если теперь мы выберем функцию $\Phi(r)$ в виде (2.15), характерном для электронного газа в металле [133], в этом случае для исследуемых оксидов значение отношения $({}^{Pb-Pb}J / {}^{O-Pb}J)_{\text{calc}} \cong 32$. Близость отношения $({}^{Pb-Pb}J / {}^{O-Pb}J)_{\text{calc}}$ к экспериментально полученной величине $({}^{Pb-Pb}J / {}^{O-Pb}J)_{\text{exp}} = (35 \pm 3)$ может служить одним из обоснований описания электронных состояний в металлической фазе оксидов в

рамках модели нормального металла с поверхностью Ферми, близкой к сферической [85].

Таким образом, результаты измерений и последующего анализа затухания сигнала спинового эха ^{207}Pb и сигнала двойного резонанса спинового эха $^{17}\text{O} - ^{207}\text{Pb}$ позволили выяснить особенности косвенного гомоядерного ($^{207}\text{Pb} - ^{207}\text{Pb}$) и гетероядерного ($^{17}\text{O} - ^{207}\text{Pb}$) взаимодействия ядерных спинов через электронную систему зоны проводимости в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$. Обнаружено, что константы $^{Pb-Pb}J$ и ^{O-Pb}J пропорциональны локальной спиновой восприимчивости. Прямые оценки констант косвенного взаимодействия ядер ближайших соседей, атомов O – Pb и Pb – Pb, дают убедительные свидетельства в пользу развития микроскопически неоднородного по кристаллу основного состояния электронной системы в металлической фазе оксидов. В рамках модели электронного газа и соответствующего выражения Рудермана – Киттеля для косвенного взаимодействия ядер на основании данных ЯМР получена оценка импульса Ферми для исходного оксида BaPbO_3 .

5.4.3 К вопросу о природе сверхпроводимости в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$

По результатам ЯМР-исследования сверхпроводящих перовскитов мы можем сделать ряд замечаний, касающихся возможной природы сверхпроводимости в этом классе оксидов.

1. Роберт Кава, первооткрыватель высокотемпературного сверхпроводника $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$, в своем обзоре [254], посвященном сверхпроводящим оксидам, писал, что сверхпроводимость в перовските $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ может быть полностью объяснена в рамках механизма классического электрон-фононного взаимодействия, хотя этот факт вовсе не исключает возможность реализации в $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ другого, отличного от БКШ, механизма электрон-электронного спаривания. Что касается наших ЯМР-результатов, то они также никоим образом не опровергают возможности объяснения природы сверхпроводимости в $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ на основе электрон-фононного механизма спаривания носителей. Скорее, даже подтверждают это. Дело в том, что основным аргументом, которым руководствуются, когда относят оксиды $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ к нетрадиционным сверхпроводникам, является якобы аномально малое отношение плотности состояний на уровне Ферми и величины T_c . По данным измерения теплоемкости в ранних работах [88, 11], это соотношение равно $N(E_F)/T_c \approx 0.012$ сост./эВ•спин•К/ф.е. Мы же показали, что среднее значение $N(E_F)$ примерно в 2 раза больше полученного в вышеназванных работах. В этом случае отношение $N(E_F)/T_c \approx 0.025$ сост./эВ•спин•К/ф.е. становится сравнимым с $N(E_F)/T_c$, имеющим место в простых металлах ($\frac{N(E_F)}{T_c}(\text{Hg}) = 0.035$ сост./эВ•спин•К/ф.е., $\frac{N(E_F)}{T_c}(\text{Pb}) = 0.037$ сост./эВ•спин•К/ф.е.) или, например, в сверхпроводниках со структурой A15,

в которых данное отношение составляет 0.05 – 0.2. Кроме того, мы показали, что спиновая плотность, а, следовательно, и $N(E_F)$, распределена в сверхпроводниках $\text{BaPb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$ крайне неравномерно: в пределах двух первых координационных сфер вокруг ионов $\text{V}(\text{Sb})$ формируется повышенная спиновая плотность носителей. В этих областях, концентрация которых в сверхпроводящих составах позволяет им взаимно перекрываться, плотность состояний еще примерно в два раза выше средней по образцу. Повышение плотности состояний вблизи ионов V можно представить как следствие замедления движения носителей в этих областях. Это значит, что вблизи V локально возрастает концентрация носителей. То есть, как и в случае спиновых лестниц, развитие микроскопической неоднородности спиновой и зарядовой плотности в металлооксидах BPBO/BPSO служит способом дополнительного допирования некоторых областей соединения, в которых ниже T_c реализуется сверхпроводящее состояние.

2. Что касается достаточно популярной биполярной теории, предложенной Александровым [110, 111] для объяснения сверхпроводимости в ряде сверхпроводящих оксидов, споры об обоснованности которой не утихают до сих пор [255], то наши результаты, по-видимому, опровергают реализацию данного механизма в перовскитах $\text{BaPb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$. Согласно теории Александрова, в сверхпроводящих составах BPBO/BPSO биполярны с зарядом $2e$ и нулевым спином образуются при температурах гораздо выше T_c . Они могут рассматриваться как подвижные бозоны, которые ниже T_c переходят в сверхтекучее состояние, т. е. образуют бозе-конденсат. Это противоречит нашим экспериментальным наблюдениям. Мы получили, что при добавлении ионов V в исходный состав BaPbO_3 происходит значительное увеличение спиновой плотности вблизи ионов V . Причем, в сверхпроводящих составах эта неоднородность распределения спиновой плотности максимальна. Этого никогда не могло бы быть, если бы носители представляли собой бозоны, т. е. частицы с нулевым спином. Синглетное спаривание носителей привело бы к обратному эффекту, а именно, к резкому сужению резонансных линий ^{207}Pb и ^{17}O и уменьшению практически до нуля сдвига Найта. Кстати такое происходит в «чистом» составе BaV_2O_7 . ЯМР-линия кислорода в нем значительно сужается по сравнению со спектрами в сверхпроводящих составах и имеет близкий к нулю сдвиг Найта [256].

По нашему мнению, увеличение спиновой плотности вблизи ионов V происходит по следующей причине. Октаэдры V_2O_6 и PbO_6 , по-видимому, имеют различную степень поляризуемости, т. е. V_2O_6 -октаэдры легче искажаются при попадании в них носителя заряда (дырки в случае BPBO или электрона в случае BPSO). Когда система BPBO слабо разбавлена ионами V , дырки, проходя через V_2O_6 -октаэдры, поляризуют их, создавая для себя потенциальные ямы, но не захватываются этими октаэдрами, а только лишь замедляют свое

движение, увеличивают свою эффективную массу, создавая повышенную спиновую плотность вблизи ионов Vi . При достижении $x = 0.36$ концентрации ViO_6 октаэдров становится уже достаточно, чтобы внутри них стали возникать квазилокализованные поляроны (но не биполароны). Происходит переход в полупроводниковое состояние. И только в чистом BaViO_3 , возможно, имеет место спаривание носителей в реальном пространстве.

3. Данные ЯМР-исследований лучше всего согласуются с моделью сверхпроводимости Райса – Снеддона. Относительно высокую T_c сверхпроводящего перехода в ВРВО Райс и Снеддон считают следствием размягчения кристаллической решетки и соответствующего увеличения параметра электрон-фононного взаимодействия λ . Причем, сверхпроводящее состояние реализуется по типу БКШ, т. е. со спариванием в импульсном k -пространстве. В чистом же BaViO_3 , вследствие зарядовой неустойчивости ионов висмута и наличия искажений типа «дышащая мода», может иметь место спаривание носителей в реальном пространстве.

5.5 Выводы

1. В оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Vi}_x\text{O}_3$ при понижении температуры обнаружен аномальный рост величины градиента электрического поля на позициях Ва. В рамках модели точечных зарядов показано, что к аномальному изменению ГЭП приводят искажения в подрешетке Vi(Pb)O_6 -октаэдров, связанные с поворотами октаэдров вокруг осей [100] и [110]. Поворот вокруг оси [100] приводит к тетрагональным, а вокруг [110] – к орторомбическим искажениям кубической решетки ВРВО. Кроме того, было обнаружено, что тетрагональная и орторомбическая фазы сосуществуют в сверхпроводящем и полупроводниковом составах, причем, относительные доли этих фаз обратимым образом изменяются с температурой. Выяснено, что для теплового возбуждения коллективных вращательных мод в подрешетке Vi(Pb)O_6 -октаэдров требуются очень низкие значения активационной энергии. Эта энергия возрастает при переходе от металлического к полупроводниковому ВРВО. Амплитуда колебаний угла поворота октаэдров не превышает одного процента от его статического значения.

2. Выполнена регистрация спектров ЯМР ^{207}Pb в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Vi}_x\text{O}_3$ в области составов с $x > 0.20$, соответствующих металлической и полупроводниковой фазам. Для регистрации спектров использована методика двойного $^{17}\text{O} - ^{207}\text{Pb}$ резонанса спинового эха, позволившая успешно детектировать сигнал ЯМР ядер ^{207}Pb с аномально высокой скоростью спин-спиновой релаксации $^{207}T_2^{-1} > 500 \text{ мс}^{-1}$. Тем самым преодолены принципиальные ограничения, возникающие при исследовании быстрорелаксирующих ядер ^{207}Pb в сверхпроводящих оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Vi}_x\text{O}_3$ традиционными одночастотными импульсными методами ЯМР-спектроскопии.

3. Использование методов двойного ядерно-ядерного резонанса позволило выполнить детальный анализ тонкой структуры спектров кислорода ^{17}O и ^{207}Pb в оксидах ВРВО/BPSO. ЯМР-исследования оксидов ВРВО/BPSO с использованием изотопов ^{207}Pb и ^{17}O в качестве зондов впервые экспериментально показали, что в вышеназванных сверхпроводниках при частичном замещении свинца висмутом или сурьмой развивается микроскопически неоднородное по кристаллу состояние электронной системы. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в пределах двух первых координационных сфер вокруг ионов Bi(Sb) формируется повышенная спиновая плотность носителей. Кроме того, в составах с $x, y \geq 0.12$ появляются зародыши полупроводниковой фазы, соответствующие областям оксида с повышенным содержанием висмута (сурьмы). Взаимное перекрытие этих областей приводит к концентрационному переходу металл – сверхпроводник – полупроводник.

4. В результате измерения сдвигов Найта $^{207}K_s$, $^{17}K_s$, и скоростей спин-решеточной релаксации $^{207}T_1^{-1}$, $^{17}T_1^{-1}$ установлено, что величина плотности состояний вблизи энергии Ферми, $N(E_F)$, в оксидах ВРВО/BPSO достигает максимума в составах с $x, y = (0.18 - 0.25)$, имеющих максимальные значения T_c . Определено, что в исследованных составах ВРВО/BPSO выполняется соотношение Корринги, свидетельствуя о том, что все они находятся в металлической фазе. Выполнено разделение различных вкладов в сдвиг линии ЯМР кислорода в оксидах ВРВО, сделаны оценки сверхтонких полей на ядрах кислорода и свинца. Для оксидов металлической фазы вблизи концентрационного перехода металл – полупроводник получены прямые свидетельства локального характера энергетической щели, возникающей в микрообластях, содержащих катионы висмута.

5. Выполнены эксперименты по измерению затухания амплитуды спинового эха ^{207}Pb и сигнала двойного $^{17}\text{O} - ^{207}\text{Pb}$ резонанса спинового эха в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$. Определены константы гомоядерного ($^{207}\text{Pb} - ^{207}\text{Pb}$) и гетероядерного ($^{17}\text{O} - ^{207}\text{Pb}$) взаимодействий ядерных спинов. Константы взаимодействий пропорциональны спиновой восприимчивости. Прямые оценки констант косвенного взаимодействия ядер ближайших соседей, атомов O – Pb и Pb – Pb, дают убедительные свидетельства в пользу развития микроскопически неоднородного по кристаллу основного состояния электронной системы в металлической фазе оксидов. В рамках модели электронного газа и соответствующего выражения Рудермана – Киттеля для косвенного взаимодействия ядер, получена оценка импульса Ферми для исходного оксида BaPbO_3 .

Основные результаты, приведенные в Главе 5, опубликованы в работах [230, 239, 240, 242 – 244, 249, 250, 252, 253].

Заключение

В диссертационной работе представлены результаты исследования методами ЯМР-спектроскопии особенностей электронной структуры и низкочастотной спиновой динамики в сверхпроводящих оксидах с лестничной и перовскитоподобной структурами. Обобщая полученные экспериментальные результаты, можно сделать следующие основные выводы.

1. Экспериментально установлено, что в спин-лестничной системе $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ кроме триплонных спиновых возбуждений, характеризуемых энергетической щелью Δ_s , существуют также квазичастичные возбуждения, обладающие щелью Δ_{qp} . Определено, что возникновение сверхпроводимости под высоким давлением ($P \geq 28$ кбар) в этих системах сопровождается исчезновением щели Δ_{qp} . Установлено, что исчезновение квазичастичной щели вызвано индуцированным давлением увеличением подвижности носителей в лестничном слое Cu_2O_3 и, как следствие, диссоциацией квазичастичных пар в спиновой лестнице. Достигнуто рекордное для ЯМР-измерений в камере высокого давления типа поршень – цилиндр гидростатическое давление $P = 36$ кбар.
2. Установлено распределение носителей заряда внутри купрата $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ в зависимости от температуры, содержания кальция и давления. Выяснено, что основная роль высокого гидростатического давления в формировании сверхпроводящего состояния в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ заключается в дополнительном допировании слоя Cu_2O_3 дырками, в диссоциации квазичастичных пар и делокализации носителей.
3. Для выполнения экспериментов по двойному резонансу реализован оригинальный однокатушечный двухчастотный режим работы импульсного спектрометра ЯМР, обеспечивающий независимое возбуждение и регистрацию резонансов двух типов ядер.
4. Выяснено, что в сверхпроводящем спин-лестничном соединении $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ существуют пространственные области, в которых высокая спиновая плотность сосуществует с высокой зарядовой плотностью. По крайней мере, один из линейных размеров таких областей не превышает двух-трех параметров решетки, а их суммарный объем составляет примерно половину от полного объема монокристалла. Подобная неоднородность служит фактором дополнительного допирования вещества носителями, поскольку концентрирует их в определенных частях материала.
5. В результате исследования низкочастотной спиновой динамики в оксидах $(\text{Sr},\text{La})_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ выяснен механизм спин-решеточной релаксации ядерных моментов ^{63}Cu и ^{17}O в лестничных слоях этих соединений. В соединениях $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и

- $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ определена эволюция динамических структурных факторов $\bar{S}(q_x, q_y)$ в зависимости от температуры и давления. Определено, что отношение интегралов обменного взаимодействия в лестничном слое Cu_2O_3 $J_{\perp}/J_{\parallel} = 0.5(1)$.
6. Методом ЯМР показано, что в металлооксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ имеют место локальные искажения кристаллической структуры, связанные с поворотами октаэдров $\text{Bi}(\text{Pb})\text{O}_6$ вокруг осей кубической решетки [100] и [110]. Установлено, что в сверхпроводящих и полупроводниковых оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ тетрагональная и орторомбическая фазы сосуществуют, причем относительные доли этих фаз обратимым образом изменяются с температурой. Определены углы поворота октаэдров в зависимости от температуры и содержания висмута в образце. Выяснен механизм спин-решеточной релаксации ядерных моментов ^{137}Ba в данных соединениях.
 7. С помощью метода двойного резонанса спинового эха преодолены принципиальные ограничения, возникающие при исследовании быстрорелаксирующих ядер ^{207}Pb в сверхпроводящих оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ традиционными одночастотными импульсными методами ЯМР-спектроскопии. В результате этого установлено, что величина плотности состояний вблизи энергии Ферми, $N(E_F)$, в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$ достигает максимума в составах, имеющих близкие к максимальному значения T_c . Для оксидов металлической фазы вблизи концентрационного перехода металл – полупроводник получены прямые свидетельства локального характера энергетической щели, возникающей в областях, содержащих катионы висмута.
 8. Экспериментально показано, что в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$ при частичном замещении свинца висмутом или сурьмой развивается локально неоднородное по кристаллу состояние электронной системы, заключающееся в том, что в пределах трех первых координационных сфер вокруг ионов $\text{Bi}(\text{Sb})$ формируется повышенная спиновая плотность. Перекрывание этих областей приводит к концентрационным переходам металл – сверхпроводник, сверхпроводник – полупроводник.

Применение методов ЯМР-спектроскопии, в том числе двойного ядерно-ядерного резонанса и ЯМР под высоким гидростатическим давлением позволило выяснить, какие именно условия, благоприятствующие возникновению сверхпроводимости в спиновых лестницах $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и металлооксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$, реализуются в этих объектах в зависимости от температуры, внешнего гидростатического давления и катионного замещения. В первой системе этими условиями являются: допирование лестничных слоев носителями, диссоциация квазичастичных пар, делокализация

носителей. Во втором классе объектов – наличие внутри вещества областей (кластеров) с повышенной плотностью состояний на уровне Ферми, при перекрытии которых сверхпроводимость возникает по типу перколяции.

Благодарности

Я выражаю глубокую сердечную благодарность коллегам: Михалеву Константину Николаевичу, Якубовскому Андрею Юрьевичу, Геращенко Александру Павловичу, Оглобличеву Василию Владимировичу, Араповой Ирине Юрьевне, Садыкову Алмазу Фаритовичу, Бузлукову Антону Леонидовичу, Смольникову Алексею Геннадьевичу, Волковой Зое Насимьяновне, Гермову Александру Юрьевичу, а также всем сотрудникам лаборатории кинетических явлений, способствовавшим выполнению данной работы.

Мне приятно выразить признательность моим зарубежным коллегам: профессору Парижского университета Дени Жерому, профессорам университета Хоккайдо Кен-ичи Кумагаи и Юджи Фурукаве, профессору Шербрукского университета (Канада) Клоду Бурбонне за чрезвычайно полезное и плодотворное сотрудничество. Я искренне благодарен Дидье Пойлбланку, Паскалю Обан-Сензье, Павлу Зьетеку, Александру Ревколевски, Клоду Бертье за обсуждение теоретических и экспериментальных аспектов работы.

Отдельные самые теплые слова благодарности хочется выразить моему учителю и наставнику Верховскому Станиславу Владиславовичу.

Список сокращений и условных обозначений

ВРВО – $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$

ВРСО – $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ЯКР – ядерный квадрупольный резонанс

ВТСП – высокотемпературный сверхпроводящий

БКШ – Бардин – Купер – Шриффер

СС – сверхпроводящее состояние

ФМ – ферромагнитный

АФ – антиферромагнитный

ГЭП – градиент электрического поля

2D(3D) – двумерный (трехмерный)

ВЗП – волна зарядовой плотности

ДРСЭ – двойной резонанс спинового эха

ДР – двойной резонанс

КВД – камера высокого давления

КТР – коэффициент теплового расширения

СЖР – синглет Жанга – Райса

СТВ – сверхтонкое взаимодействие

КССВ косвенное спин-спиновое взаимодействие

КЧ – квазичастица

КЧП – квазичастичная пара

СРР – спин-решеточная релаксация

ССР – спин-спиновая релаксация

ДСФ – динамический структурный фактор

РЧ радиочастотный

ПГИП – программируемый генератор импульсных последовательностей

АЦП аналого-цифровой преобразователь

АЧХ – амплитудно-частотная характеристика

УМ – усилитель мощности

ВЧ – высокочастотный

СЧ – синтезатор частоты

ПК – персональный компьютер

EXAFS – extended X-ray absorption fine structure

XANES – X-ray absorption near edge structure

XPS - x-ray photoelectron spectra

XAFS – X-ray absorption fine struc

XAS - x-ray absorption spectroscopy

Список литературы

1. The incommensurate structure of $(\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($0 < x \sim 8$) a superconductor byproduct / E.M. McCarron, III, M.A. Subramanian, J.C. Calabrese, R.L. Harlow // Material Research Bulletin. – 1988. – V.23, №9. – P. 1355-1365.
2. A new layered cuprate structure-type, $(\text{A}_{1-x}\text{A}'_x)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ / T. Siegrist, L.F. Schneemeyer, S.A. Sunshine, J.V. Waszczak, R.S. Roth // Material Research Bulletin. – 1988. – V.23, №10. – P. 1429-1438.
3. Dagotto, E. Superconductivity in ladders and coupled planes // E. Dagotto, J. Riera, D. Scalapino // Physical Review B. – 1992. – V.45, №10. – P. 5744-5747.
4. Eccleston, R.S. Neutron-scattering and susceptibility study of spin chains and spin ladders in $(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ / R. S. Eccleston, M. Azuma, M. Takano // Physical Review. B. – 1996. – V.53, №22. – P. R14721-R14724.
5. NMR study on spin gap in spin ladder $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ / S. Tsuji, K. Kumagai, M. Kato, Y. Koike // Journal of the Physical Society of Japan. – 1996. – V.65, №11. – P. 3474-3477.
6. NMR study of carrier doping effects on spin gaps in the spin ladder $\text{Sr}_{14-x}\text{A}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (A= Ca, Y, and La) / K. Kumagai, S. Tsuji, M. Kato, Y. Koike // Physical Review Letters. – 1997. – V.78, №10. – P. 1992-1995.
7. Superconductivity in the ladder material $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ / M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Mori, K. Kinoshita // Journal of the Physical Society of Japan. – 1996. – V.65, №9. – P. 2764-2767.
8. Sleight, A.W. High-temperature superconductivity in the $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ systems / A.W. Sleight, J.L. Gilson, P.E. Bierstedt // Solid State Communications. – 1975. – V.17, №1. – P. 27-28.
9. Superconductivity near 30 K without copper: the $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ perovskite / R.J. Cava, B. Batlogg, J.J. Krajewski, R. Farrow, L.W. Rupp Jr, A.E. White, K. Short, W.F. Peck, T. Kmetani // Nature – 1988. – V.332. – P. 814-816.
10. Superconductivity at 3.5 K in $\text{BaPb}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_3$: why is T_c so low? / R.J. Cava, B. Batlogg, G.P. Espinosa, A.P. Ramirez, J.J. Krajewski, W.F. Peck, Jr., A.S. Cooper // Nature – 1989. – V.339. – P. 291-295.
11. Itoh, T. Specific heat and superconductivity in $\text{BaPb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{O}_3$ / T. Itoh, K. Kitazawa, S. Tanaka // Journal of the Physical Society of Japan. – 1984. – V.53, №8. – P. 2668-2673.
12. Density of state and isotope effect in BiO superconductors: evidence for nonphonon mechanism / B. Batlogg, R.J. Cava, L.W. Rupp, Jr., A.M. Muzsca, J.J. Krajewski, J.P. Remeika, W.F. Peck, Jr., A.S. Cooper, G.P. Espinosa // Physical Review Letters. – 1988. – V.61, №14. – P. 1670-1673.

13. Superconductivity in Bi-O and Sb-O perovskites / B. Batlogg, R.J. Cava, L.W. Rapp, Jr., G.P. Espinosa, J.J. Krajewski, W.F. Peck, Jr., A.S. Cooper // *Physica C*. –1989. – V.162-164. – P. 1393-1396.
14. Плакида, Н.М. Высокотемпературные сверхпроводники / Н.М. Плакида. – М.: Международная программа образования, 1996. – 288 с.
15. Effects of grain boundaries and defects on anisotropic magnon transport in textured $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ / X. Chen, K. Jarvis, S. Sullivan, Y. Li, J. Zhou, L. Shi // *Physical Review B*. – 2017. – V.95, №14. – P. 144310 (1-8).
16. Structural evolution of one-dimensional spin-ladder compounds $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ with Ca doping and related evidence of hole redistribution / G. Deng, V. Pomjakushin, V. Petricek, E. Pomjakushina, M. Kenzelmann, K. Conder // *Physical Review B*. – 2011. – V.84, №14. – P. 144111(1-14).
17. Structural and electrical properties under high pressure for the superconducting spin-ladder system $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$ / M. Isobe, T. Ohta, M. Onoda, F. Izumi, S. Nakano, J.Q. Li, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, T. Matsumoto, H. Hayakawa // *Physical Review B*. – 1998. – V.57, №1. – P. 613-621.
18. High-pressure synchrotron-diffraction study of the superconducting spin-ladder compounds $(\text{Sr}, M)_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($M = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Nd}$) / S. Pachot, P. Bordet, R. J. Cava, C. Chaillout, C. Darie, M. Hanfland, M. Marezio, H. Takagi // *Physical Review B*. – 1999. – V.59, №2. – P. 12048-12053.
19. Pachot, S. Etudes structurales sur les composés à échelles de spins du type $\text{A}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($A = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Nd}, \text{Y}, \text{Na}, \text{K}$). thèse de doctorat en physique / Stephanie Pachot. Grenoble. – 1999. 156 P.
20. Mermin, N.D. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models / N.D. Mermin, H. Wagner // *Physical Review Letters*. – 1966. – V.17, №22. – P. 1133.
21. Bethe, H. Zur theorie der metalle / H. Bethe // *Zeitschrift für Physik* – 1931. – V.71, №3-4. – P. 205-226.
22. Гуденаф, Д.Б. Магнетизм и химическая связь / Д.Б. Гуденаф // М.: Металлургия, 1966. – 328 с.
23. The spin-ladder and spin-chain system $(\text{La}, \text{Y}, \text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$: electronic phases, charge and spin dynamics / T. Vuletic, B. Korin-Hamzic, T. Ivek, S. Tomic, B. Gorshunov, M. Dressel, J. Akimitsu, // *Physics Reports*. – 2006. – V.428. – P. 169-258.
24. Hiroi, Z. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5}$ as a doped spin-ladder compound / Z. Hiroi // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1996. – V.123. – P. 223-235.

25. Excitation spectrum of Heisenberg spin ladders / T. Barnes, E. Dagotto, J. Riera, E.S. Swanson // *Physical Review B* – 1993. – V.47, №6. – P. 3196-3203.
26. White, S.R. Resonating valence bond theory of coupled Heisenberg chains / S.R. White, R.M. Noack, D.J. Scalapino // *Physical Review Letters* – 1994. – V.73, №6. – P. 886-889.
27. Gopalan, S. Spin ladders with spin gaps: A description of a class of cuprates / S.Gopalan, T. M. Rice, M. Sigrist // *Physical Review B*. – 1994. – V.49, №13. – P. 8901-8910.
28. Dagotto, E. Surprises on the way from 1D to 2D quantum magnets: the novel ladder materials / E. Dagotto, T.M. Rice // *Science*. – 1996. – V.271. – P. 618.
29. High-pressure transport properties of the superconducting spin-ladder system $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ / T. Nakanishi, N. Mori, C. Marayama, H. Takahashi, T. Nagata, M. Uehara, J. Akimitsu, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Echida // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1998. – V.67, №7. – P. 2408-2414.
30. Dagotto, E. Experiments on ladders reveal a complex interplay between a spin-gapped normal state and superconductivity / E. Dagotto // *Reports on Progress in Physics*. – 1999. – V.62. – P. 1525-1571.
31. Zhang, F.C. Effective Hamiltonian for the superconducting Cu oxides / F.C. Zhang, T.M. Rice // *Physical Review B*. – 1988. – V.37, №7. – P. 3759-3761.
32. Chao, K.A. Canonical perturbation expansion of the Hubbard model / K.A. Chao, J. Spalec, A.M. Oles // *Physical Review B*. – 1978. – V.18, №7. – P. 3453-3464.
33. Spin dynamics of the spin-ladder dimer-chain material $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ / R.S. Eccleston, M. Uehara, J. Akimitsu, H. Eisaki, N. Motoyama, S. Uchida // *Physical Review Letters*. – 1998. – V.81, №8. – P. 1702-1705.
34. Tsunetsugu, H. Pairing and excitation spectrum in doped t-J ladders / H. Tsunetsugu, M. Troyer, T.M. Rice // *Physical Review B*. – 1994. – V.49, №22. – P. 16078-16081.
35. Hole doping of the CuO_2 chains in $(\text{La,Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ / S.A. Carter, B. Batlogg, R.J. Cava, J.J. Krajewski, W.F. Peck, Jr., T. M. Rice // *Physical Review Letters*. – 1996. – V.77, №7. – P. 1378-1381.
36. Matsuda, M. Observation of a dimerized state in the $S=1/2$ quasi-one-dimensional antiferromagnet $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ / M. Matsuda, K. Katsumata // *Physical Review B*. – 1996. – V.53, №18. – P. 12201-12205.
37. Effect of Ca substitution and pressure on the transport and magnetic properties of $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ with doped two-leg Cu-O ladders / N. Motoyama, T. Osafune, T. Kakeshita, H. Eisaki, S. Uchida // *Physical Review B*. – 1997. – V.55, №6. – P. R3386-R3389.
38. Magnetic excitations from the singlet ground state in the $S=1/2$ quasi-one-dimensional system $\text{Sr}_{14-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ / M. Matsuda, K. Katsumata, H. Eisaki, N. Motoyama, S. Uchida,

- S.M. Shapiro, G. Shirane // *Physical Review B*. – 1996. – V.54, №17. – P. 12199-12206.
39. Quasi-two-dimensional hole ordering and dimerized state in the CuO₂-chain layers in Sr₁₄Cu₂₄O₄₁ / M. Matsuda, T. Yosihama, K. Kakurai, G. Shirane // *Physical Review B*. – 1999. – V.59, №2. – P. 1060-1067.
 40. Spin dynamics in the magnetic chain arrays of Sr₁₄Cu₂₄O₄₁ : a neutron inelastic scattering investigation / L.P. Regnault, J.P. Boucher, H. Moudden, J E. Lorenzo, A. Hiess, U. Ammerahl, G. Dhalenne, A. Revcolevschi // *Physical Review B*. – 1999. – V.59, №2. – P. 1055-1059.
 41. Low-temperature charge ordering in Sr₁₄Cu₂₄O₄₁ / D.E. Cox, T. Iglesias, K. Hirota, G. Shirane, M. Matsuda, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida // *Physical Review B*. – 1998. – V.57, №17. – P. 1070-10754.
 42. Superconductivity in the ladder compound Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu₂₄O₄₁ / T. Nagata, M. Uehara, J. Goto, N. Komiya, J. Akimitsu, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, H. Takahashi, T. Nakanishi, N. Mori // *Physica C*. –1997. – V.282-287. – P. 153-156.
 43. Pressure-induced dimensional crossover and superconductivity in the hole-doped two-leg ladder compound Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁ / T. Nagata, M. Uehara, J. Goto, J. Akimitsu, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, H. Takahashi, T. Nakanishi, N. Mori // *Physical Review Letters*. – 1998. – V.81, №5. – P. 1090-1093.
 44. Pseudogap and collective mode in the optical conductivity spectra of hole-doped ladders in Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁ / T. Osafune, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, S. Tajima // *Physical Review Letters*. – 1999. – V.82, №6. – P. 1313-1316.
 45. Electronic phase diagram of a hole-doped two-leg ladder system, Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁ / N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, N. Takeshita, N. Mori, T. Nakanishi, H. Takahashi // *Europhysical Letters*. – 2002. – V.58, №5. – P. 758-763.
 46. Antiferromagnetic ordering in the spin singlet state of the ladder/chain material: Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu₂₄O₄₁ / T. Nagata, H. Fujino, J. Akimitsu, M. Nishi, K. Kakurai, S. Katano, M. Hiroi, M. Sera, N. Kobayashi // *Journal of the Physical Society of Japan*. –1999. – V.68, №7. – P. 2206-2209.
 47. Magnetic order in the hole-doped two-leg ladder compound Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu₂₄O₄₁: evidence from Cu-NMR and -NQR studies on a single crystal / S. Ohsugi, K. Magishi, S. Matsumoto, Y. Kitaoka, T. Nagata, J. Akimitsu // *Physical Review Letters*. – 1999. – V.82, №23. – P. 4715-4718.
 48. Antiferromagnetic ordering in the spin ladder compound; Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁ / T. Nagata, H. Fujino, K. Satoh, N. Yamamori, J. Akimitsu, S. Katano, M. Nishi, K. Kakurai, M. Hiroi,

- M. Sera, N. Kobayashi, K. Tenya, H. Amitsuka, T. Takigawa, H. Inago, T. Sakibara // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2001. – V.70, №8. – P. 2419-2424.
49. Low-Temperature Heat Capacity of $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ / S. Sahling, J.E. Lorenzo, G. Remenyi, V.L. Katkov // *Journal of Low Temperature Physics*. – 2019. – V.194. – P. 142-152.
50. Hole distribution in $(\text{Sr,Ca,Y,La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ladder compounds studied by x-ray absorption spectroscopy / N. Nucker, M. Merz, C.A. Kuntscher, S. Gerhold, S. Schuppler, R. Neudert, M.S. Golden, J. Fink, D. Schild, S. Stadler, V. Chakarian, J. Freeland, Y.U. Idzerda, K. Conder, M. Uehara, T. Nagata, J. Goto, J. Akimitsu, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, U. Ammerahl, A. Revcolevschi // *Physical Review B*. – 2000. – V.62, №21. – P. 14384-14392.
51. Ordering of oxygen moments in ferromagnetic edge-sharing CuO_4 chains in $\text{La}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ / M. Matsuda, K. M. Kojima, Y. J. Uemura, J. L. Zarestky, K. Nakajima, K. Kakurai, T. Yokoo, S. M. Shapiro, G. Shirane // *Physical Review B*. – 1996. – V.57, №18. – P. 11467-11471.
52. Magnetic excitations and exchange interactions in the spin-1/2 two-leg ladder compound $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ / M. Matsuda, K. Katsumata, R.S. Eccleston, S. Brehmer, H.J. Mikeska // *Physical Review B*. – 2000. – V.62, №13. – P. 8903-8908.
53. ^{17}O and ^{63}Cu NMR in undoped and hole doped Cu_2O_3 two-leg spin ladder $\text{A}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($\text{A}_{14} = \text{La}_6\text{Ca}_8, \text{Sr}_{14}, \text{Sr}_{11}\text{Ca}_3$) / T. Imai, K.R. Thurber, K.M. Shen, A.W. Hunt, F.C. Chou // *Physical Review Letters*. – 1998. – V.81, №1. – P. 220-223.
54. Shebanov, L.A. Crystallographic Properties and Superconductivity of Solid Solutions of the $\text{BaBi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$ System / L.A. Shebanov, V.Ya. Fritsberg, A.P. Gaevskis // *Physica Status Solidi Ser. a*. – 1983. – V.77. – P. 369-373.
55. Богатько, В.В. Твердые растворы системы $\text{BaPbO}_3 - \text{BaBiO}_3$ / В.В. Богатько, Ю.Н. Веневцев // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. – 1984. – Т.20. – С. 127.
56. Optical study of the metal-semiconductor transition in $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / S. Tajima, S. Uchida, A. Masaki, H. Takagi, K. Kitazawa, S. Tanaka, A. Katsui // *Physical Review B*. – 1985. – V.32, №10. – P. 6302-6311.
57. EXAFS и XANES в сверхпроводящем оксиде $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / А.П. Менушенков, А. Бальзаротти, Н. Мота, Ю. Пуранс // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-физические исследования*. – 1992. – Т.3. – С. 94-95.
58. Cox D. E. and Sleight A. W. *Proceedings of the Conference on Neutron Scattering, Gatlinburg, TN – 1976*. – p. 45.
59. Cox D.E. Crystal structure of $\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$ / D.E. Cox, A.W. Sleight // *Solid State Communications*. – 1976. – V.19, №10. – P. 969-973.

60. Metastable behavior of the superconducting phase in the $\text{BaBi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_3$ system / D.T. Marx, P.G. Radaelli, J.D. Jorgensen, R.L. Hitterman, D.G. Hinks, Pei Shiyou, B. Dabrowskii // *Physical Review B.* – 1992. – V.46, №1. – P. 1144-1157.
61. Superconductivity and semiconductor–metal phase transition in the system $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / Y. Khan, K. Nahm, M. Rosenberg, H. W11ner // *Physica Status Solidi Ser. a.* – 1977. – V.39. – P. 79-88.
62. Structural phase transition in superconducting $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ / M. Oda, Y. Hidaka, A. Katsui, T. Murakami // *Solid State Communications.* – 1985. – V.55, №5. – P. 423-426.
63. Local structure of $\text{BaBi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$ determined by x-ray-absorption spectroscopy / J.B. Boyce, F.G. Bridges, T. Claeson, T.H. Geballe, G.G. Li, A.W. Sleight // *Physical Review B.* – 1991. – V.44, №13. – P. 6961-6972.
64. Клементьев К.В. Низкотемпературные особенности локальной структуры систем BaPbBiO - BaKBiO : дис... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Клементьев Константин Вячеславович. – Москва, 1998. – 131 с.
65. An interplay between spatially separated Fermi and Bose subsystems and superconductivity in perovskite-like oxides / A.P. Menushenkov, K.V. Klementev, A.V. Kusnetsov, M.Yu. Kagan // *Physica B.* – 2002. – V.312-313. – P. 31-33.
66. The crystal structure of the prototypic ceramic superconductor BaPbO_3 : an X- ray and neutron diffraction study / H. Ritter, J. Ihringer, J.K.Maichle, W. Prandl, A. Hoser, A.W. Hewat // *Zeitschrift für Physik B.* – 1989. – V.75, №3. – P. 297-302.
67. Crystal structure of the ceramic superconductor $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ / J. Ihringer, J.K. Maichle, W. Prandl, A.W. Hewat, Th. Wroblewski // *Zeitschrift für Physik B.* – 1991. – V.82, №2. – P. 171-176.
68. The crystallographic symmetries of single $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ crystals grown from BaCO_3 - PbO_2 - Bi_2O_3 solutions / M. Oda, Y. Hidaka, A. Katsui, T. Murakami // *Solid State Communications.* – 1986. – V.60, №12. – P. 897-900.
69. Neutron powder diffraction from polymorphs of $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ / H. Asano, M. Oda, Y. Endoh, Y. Hidaka, F. Izumi, T. Ishigaki, K. Karahashi, T. Murakami, N. Watanabe // *Japanese Journal of Applied Physics.* – 1988. – V.27, №9. – P. 1638-1640.
70. Enomoto, Y. Structure and electrical properties of superconducting $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / Y. Enomoto, M. Oda, T. Murakami // *Phase Transitions.* – 1987. – V.8, №2. – P. 129-146.
71. Moussa, S.M. Structural variants in ABO_3 type perovskite oxides. On the structure of BaPbO_3 / S.M.Moussa, B.J. Kennedy, T. Vogt // *Solid State Communications.* – 2001. – V.119. – P. 549-552.

72. Fu, W.T. High-resolution neutron powder diffraction study on the structure of BaPbO₃ / W.T. Fu, D. Visser, D.J.W. Ijdo // Solid State Communications. – 2005. – V.134. – P. 647-652.
73. Medicherla, V.R.R. Electronic structure of BaPbO₃ and Ba₂PbO₄ / V.R.R. Medicherla, T. Shripathi, N.P. Lalla // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2008. – V.20. – P. 035219(1-6).
74. Thermoelectric properties of the solid solutions BaPb_{1-x}Sb_xO₃ (x =0–0.4) / M. Yasukawa, A. Kadota, M. Maruta, H. Tanaka, T. Kono, H. Kawakita // Solid State Communications. – 2002. – V.124. – P. 49-52.
75. Thahn, T.D. //Superconductivity in the BaPb_{1-x}Bi_xO₃ system / T.D. Thahn, A. Koma, S. Tanaka // Journal of Applied Physics. – 1980. – V.22, №2. – P. 205-212.
76. Electrical properties of the A(Pb_{1-x}B_x)O_{3-δ} (A=Ba, Sr, B=Sb, Bi) system / M. Itoh, T. Sawada, I. Kim, Y. Inaguma, T. Nakamura // Physica C. – 1992. – V.204. – P. 194-202.
77. Fu, W.T. Superconductivity in BaPb_{1-x}Bi_{x/2}Sb_{x/2}O₃ system / W.T. Fu, R.J. Drost // Physica C. – 1998. – V. 304. – P. 51-54.
78. Suzuki, M. Tunneling studies in BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O₃ under magnetic fields / M. Suzuki, K. Komorita, M. Nagano // Journal of the Physical Society of Japan. – 1994.–V.63, №4. – P. 1449-1454.
79. Kitazawa, K. A new density of states model of BaPb_{1-x}Bi_xO₃ / K. Kitazawa, S. Uchida, S. Tanaka // Physica B+C. – 1985. – V.135, №1. – P. 505-510.
80. Properties of single-crystalline BaPb_{1-x}Bi_xO₃ / K. Kitazawa, A. Katsui, A.Toriumi, S.Tanaka // Solid State Communications. – 1984. – V.52. – P. 459-462.
81. Tani, T. Seebeck effect in superconducting BaPb_xBi_{1-x}O₃ system / T. Tani, T. Itoh, S. Tanaka // Journal of the Physical Society of Japan Supplement A. – 1980. – V.49. – P. 309-312.
82. Electronic states of BaPb_xBi_{1-x}O₃ investigated by optical measurements / S. Tagima, S. Uchida, A. Masaki, H.Takagi, K. Kitazawa, S.Tanaka // Physical Review B. – 1987. – V.35, №2. – P. 696-703.
83. Magnetic susceptibility of BaPb_{1-x}Bi_xO₃ system / S. Uchida, H. Hasegawa, K. Kitazawa, S. Tanaka // Physica C. – 1988. – V.156, №1. – P. 157-164.
84. Electronic structure and the metal-semiconductor transition in BaPb_xBi_{1-x}O₃ studied by photoemission and x-ray-absorption spectroscopy / H. Namatame, A. Fujimori, H. Takagi, S. Uchida, F.M.F. de Groot, J.C. Fuggle // Physical Review B. – 1993. – V.48, №23. – P. 16917-16925.
85. Mattheiss, L.F. Electronic structure of BaPb_xBi_{1-x}O₃ / L.F. Mattheiss, D.R. Hamann // Physical Review B. – 1983. – V.28, №8. – P. 4227-4241.

86. Calculations of the electronic structure and superconducting properties of $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ / J.P. Julien, D.A. Papaconstantopoulos, F. Cyrot-Lackmann, A. Pasturel // *Physical Review B*. – 1991. – V.43, №4. – P. 2903-2909.
87. Local structure anomalies of the BaBi(Pb)O_3 system at low temperatures: an X-ray absorption study / A.P. Menushenkov, S. Benazeth, J. Purans, A.Yu. Ignatov, K.V. Klementev // *Physica C*. – 1997. – V.277. – P. 257-264.
88. Batlogg B. // *Superconductivity in Ba(Pb,Bi)O_3* / B. Batlogg // *Physica B+C*. – 1984. – V.126, №1-3. – P. 275-279.
89. Shirai, M. Electron-lattice interaction and superconductivity in $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ and $\text{Ba}_x\text{K}_{1-x}\text{BiO}_3$ / M. Shirai, N. Suzuki, K. Motizuki // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1990. – V.2. – P. 1887-1892.
90. Electron tunneling in the high- T_c bismuthate superconductors / F. Sharifi, A. Pargellis, R.C. Dynes, B. Miller, E.S. Hellman, J. Rosamilia, E.H. Hartford, Jr. // *Physical Review B*. – 1991. – V.44, №22. – P. 12521-12524.
91. Bardeen, J. Theory of Superconductivity / J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer // *Physical Review B*. – 1957. – V.108, №5. – P. 1175-1204.
92. Элиашберг, Г.М. Взаимодействие электронов с колебаниями решетки в сверхпроводнике / Г.М. Элиашберг // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 1960. – Т.38, №3. – С. 966-974.
93. Элиашберг, Г.М. Температурные функции Грина электронов в сверхпроводнике / Г.М. Элиашберг // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 1960. – Т.39, №5. – С. 1437-1441.
94. McMillan, W.L. Transition temperature of strong-coupled superconductor / W.L. McMillan // *Physical Review*. – 1968. – V.167, №2. – P. 331-344.
95. Allen, P.B. Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed / P.B. Allen, R.C. Dynes // *Physical Review B*. – 1975. – V.12, №3. – P. 905-922.
96. Bilbro, G. Theoretical model of superconductivity and the martensitic transformation in A15 compounds / G.Bilbro, W.L. McMillan // *Physical Review B*. – 1976. – V. 14. – № 5. – P. 1887-1892.
97. Nakagawa, Y. Lattice dynamics of niobium / Y.Nakagawa, A.D.B. Woods // *Physical Review Letters*. – 1963. – V.11, №6. – P. 271-274.
98. High-energy oxygen phonon modes and superconductivity in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$. An inelastic-neutron-scattering experiment and molecular-dynamics simulation / C.-K. Loong, P. Vashishta, R.K. Kalia, M.H. Degani, D.L. Price, J.D. Zоргensen, D.G. Hinks,

- B. Dabrowski, A.W. Mitchell, D.R. Richards, Y. Zheng // *Physical Review Letters*. – 1989. – V.62, №22. – P. 2628-2631.
99. Reichardt, W. Lattice dynamics of $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ / W. Reichardt, W. Weber // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1987. – V.26. – P. 1121-1122.
100. Valles, J.M. Electron tunneling in high T_c superconductors / J.M.Valles, R.C. Dynes // *Materials Research Society Bulletin*. – 1990. – V.15. – P. 44-49.
101. Проблема высокотемпературной сверхпроводимости / Л.И. Булаевский, В.Л. Гинзбург, Г.Ф. Жарков, Д.А. Киржниц, Ю.В. Копаев, Е.Г. Максимов, Д.И. Хомский. – М.: Наука, 1977. – 400 с.
102. Vielsack, G. T_c enhancement by local oxygen breathing modes in $\text{Ba}(\text{Pb,Bi})\text{O}_3$ / G. Vielsack, W. Weber // *Physica C* – 1994. – V.235-240. – P. 2521-2522.
103. Observation of a charge-density-wave-induced supercell in single-crystal $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ / C.-H. Du, P.D. Hatton, H.Y. Tang, M.K. Wu // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1994. – V.6. – P. 575-581.
104. Chancey, C.C. Single-band Hubbard model for superconductivity and charge-density-wave order in the bismuth oxide superconductors / C.C. Chancey, R. Ramakumar, K.P. Jain // *Phys. Rev. B*. – 1993. – V.48, №13. – P. 6961-6972.
105. Negative- U extended Hubbard model for doped barium bismuthates / A. Taraphder, H.R. Krishnamurthy, R. Pandit, T.V. Ramakrishnan // *Physical Review B*. – 1995. – V.52. – P. 1368-1388.
106. Anderson, P.W. Model for the electronic structure of amorphous semiconductors / P.W. Anderson // *Physical Review Letters*. – 1975. – V.34, №15. – P. 953-955.
107. Rice, T.M. Real-space and k-space electron pairing in $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / T.M. Rice, L. Sneddon // *Physical Review Letters*. – 1981. – V.47, №9. – P. 689-672.
108. Брандт, Н.Б. Квазичастицы в физике конденсированного состояния / Н.Б. Брандт, В.А. Кульбачинский. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 632 с.
109. Chakraverty, B.K. Possibility of insulator to superconductor phase transition / B.K.Chakraverty // *Journal de Physique Lettres*. – 1979. – V.40, №5. – P. 99-100.
110. Alexandrov, A. Theory of bipolarons and bipolaronic bands / A. Alexandrov, J. Ranninger // *Physical Review B*. – 1981. – V.23, №4. – P. 1796-1801.
111. Alexandrov, A.S. New theory of strong-coupling superconductors and high-temperature superconductivity of metallic oxides / A.S. Alexandrov // *Physical Review B*. – 1988. – V.38, №1. – P. 925-927.

112. Electronic structure of Sb in $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ superconducting compounds / M. Eibschutz, W.M. Reiff, R.J. Cava, J.J. Krajewski, W.F. Peck, Jr. // *Applied Physics Letters*. – 1990. – V.56, №23. – P. 2339-2341.
113. Mulder, F.M. ^{121}Sb Mössbauer measurements on $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ below the superconducting transition temperature / F.M. Mulder, R.C. Thiel // *Physica C*. – 1992. – V.201. – P. 80-82.
114. Lead-NMR study of $\text{BaPb}_{1-x}(\text{Sb/Bi})_x\text{O}_3$ / F.J.M. Benschop, H.B. Brom, H.W. Zandbergen, R.J. Cava // *Physica C*. – 1991. – V.235-240, №4. – P. 2527-2528.
115. Hahn, U. Model for the insulating behavior of Pb- or K- doped BaBiO_3 / U. Hahn, G. Vielsack, W. Weber // *Physical Review B*. – 1994. – V.49, №22. – P. 15936-15944.
116. Фазовый переход диэлектрик-металл и сверхпроводимость в системе $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ / Н.В. Аншукова, А.И. Головашкин, Л.И. Иванова, О.Т. Малючков, А.П. Русаков // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 1995. – Т.108, №6. – С. 2132-2147.
117. Sleight, A.W. Valency, valence degeneracy, ferroelectricity, and superconductivity / A.W. Sleight // *Progress in Solid State Chemistry* – 2009. – V.37, №4. – P. 251-261.
118. Goodenough, J.B. Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites / J.B. Goodenough // *Reports on Progress in Physics*. – 2004. – V.67. – P. 1915-1993.
119. Cox, D.E. Mixed-Valent $\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$: Structure and Properties vs Temperature / D.E. Cox, A.W. Sleight // *Acta Crystallographica Section B*. – 1979. – V.35, №1. – P. 1-10.
120. Fu, W.T. Crystal chemistry of bismuthate-based superconductors: the origin of (local) charge disproportionation / W.T. Fu // *Physica C*. – 1995. – V.250, №1. – P. 67-74.
121. Menushenkov, A.P. On the mechanism of superconductivity in $\text{BaBi}(\text{Pb})\text{O}_3$ – $\text{Ba}(\text{K})\text{BiO}_3$ systems: analysis of XAFS-spectroscopy data / A.P. Menushenkov // *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A*. – 1998. – V.405. – P. 365-369.
122. Superconductivity in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$: possible scenario of the spatially separated Fermi-Bose subsystems / A.P. Menushenkov, K.V. Klementev, A.V. Kuznetsov, M.Yu. Kagan // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2001. – V.120. – P. 700-708.
123. Менушенков, А.П. Корреляция локальных и макроскопических свойств сверхпроводящих оксидов со структурой перовскита: дис... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / Менушенков Алексей Павлович. - Москва, 2002. – 234 с.
124. The determination of the Bi valence state in BaBiO_3 by neutron powder diffraction data / C. Chailout, J.P. Remeika, A. Santoro, M. Marezio // *Solid State Communications*. – 1985. – V.56, №10. – P. 829-831.

125. Bismuth valence order-disorder study in BaBiO₃ by powder neutron diffraction / C. Chaillout, A. Santoro, J.P. Remeika, A.S. Cooper, G.P. Espinosa, M. Marezio // *Solid State Communications*. – 1988. – V.65, №11. – P. 1359-1362.
126. Wertheim, G.K. Electronic structure of BaPb_{1-x}Bi_xO₃ / G.K. Wertheim, J.P. Remeika, D. N. E. Buchanan // *Physical Review B*. – 1982. – V.26, №6. – P. 2120-2123.
127. Akhtar, Z.N. X-ray absorption near-edge studies of BaBiO₃, BaBi_{1-x}Pb_xO₃ and Ba_{1-x}K_xBiO₃ systems / Z.N. Akhtar, M.J. Akhtar, C.R.A. Catlow // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1993. – V.5, №16. – P. 2643-2646.
128. EXAFS of the superconducting oxide BaPb_{1-x}Bi_xO₃ / A. Balzarotti, A.P. Menushenkov, N. Motta, J. Purans // *Solid State Communications*. – 1984. – V.49, №9. – P. 887-890.
129. Абрагам, А. Ядерный магнетизм / А. Абрагам. – М.: ИЛ, 1963. – 551 с.
130. Сликтер, Ч. Основы теории магнитного резонанса / Ч. Сликтер. – М.: Мир, 1981. – 450 с.
131. Винтер, Ж. Магнитный резонанс в металлах / Ж. Винтер. – М.: Мир, 1976. – 288 с.
132. Freeman, A.J. Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах. Избранные лекции и обзоры / A.J. Freeman, R.B. Francel. – М.: Мир, 1970. – 368 с.
133. Ruderman, M.A. Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons / M.A. Ruderman, C. Kittel // *Physical Review*. – 1954. – V.96, №1. – P. 99-102.
134. Bloembergen, N. Nuclear spin exchange in solids: ²⁰³Tl and ²⁰⁵Tl magnetic resonance in thallium and thallic oxide / N. Bloembergen, T.J. Rowland // *Physical Review B*. – 1954. – V.97, №6. – P. 1679-1698.
135. Froidevaux, C. Direct measurement of the Ruderman-Kittel interaction in platinum alloys / C. Froidevaux, M. Weger // *Physical Review Letters*. – 1964. – V.12, №5. – P. 123-125.
136. Лодиз, Р. Рост монокристаллов / Р. Лодиз, Р. Паркер. – М.: МИР, 1974. – 540 с.
137. Ammerahl, U. Crystal growth and characterization of the spin-ladder compound (Sr,Ca)₁₄Cu₂₄O₄₁ / U. Ammerahl, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, J. Berthon, H. Moudden // *Journal of Crystal Growth*. – 1998. – V.193. – P. 55-60.
138. Revcolevschi, A. Crystal growth of pure and substituted low-dimensionality cuprates CuGeO₃, La₂CuO₄, SrCuO₂, Sr₂CuO₃ and Sr₁₄Cu₂₄O₄₁ by the floating zone and travelling solvent zone methods / A. Revcolevschi, U. Ammerahl, G. Dhalenne // *Journal of Crystal Growth*. – 1999. – V.198/199. – P. 593-599.
139. Ammerahl, U. Crystal growth and thermodynamic properties of (Ca, La)₁₄Cu₂₄O₄₁ / U. Ammerahl, C. Kerpen, B. Buchner, R. Gross, H. Micklitz, A. Revcolevschi // *Journal of Low Temperature Physics*. – 1999. – V.117, №3/4. – P. 723-727.

140. Ammerahl, U. Crystal growth of the spin-ladder compound $(\text{Ca,La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ and observation of one-dimensional disorder / U. Ammerahl, A. Revcolevschi // *Journal of Crystal Growth*. – 1999. – V.197. – P. 825-832.
141. Волкова, З.Н. Ядерный магнитный резонанс в слабодопированных манганитах: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.11 / Волкова Зоя Насимьяновна. – Екатеринбург, 2013. – 141 с.
142. Оглобличев, В. В. Косвенные взаимодействия ядерных спинов в сверхпроводящих оксидах $\text{Ba}(\text{Pb,Bi})\text{O}_3$: исследования методами двойного ядерного магнитного резонанса: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Оглобличев Василий Владимирович. – Екатеринбург, 2006. – 112 с.
143. Kaplan, D.E. Expériences de double irradiation en résonance magnétique par la méthode d'impulsions / D.E. Kaplan, E.L. Hahn // *Journal de Physique et Le Radium*. – 1958. – V.19. – P. 821-825.
144. Кларк, А. Импульсная аппаратура для исследования ядерного резонанса / А. Кларк // *Приборы для научных исследований*. – 1964. – Т.3. – С. 56-75.
145. Кросс. Однокатушечный датчик с настраиваемой передающей линией для двойного ЯМР / Кросс, Хестер, Во // *Приборы для научных исследований*. – 1976. – Т.12. – С. 67-69.
146. Naase, J. Double Resonance Probes for Close Frequencies / J. Naase, N.J. Curro, C.P. Slichter // *Journal of Magnetic Resonance*. – 1998. – V.135. – P. 273-279.
147. Ицкевич, Е.С. Бомба высокого давления для работы при низких температурах / Е.С. Ицкевич // *Приборы и техника эксперимента*. – 1963. – № 4. – С. 148-151.
148. Свенсон, К. Физика высоких давлений / К. Свенсон. – М.: ИЛ, 1963. – 238 с.
149. Брандт, Н.Б. Влияние высокого давления на сверхпроводящие свойства металлов / Н.Б. Брандт, Н.И. Гинзбург // *Успехи физических наук*. – 1965. – Т.85, №3. – С. 485-521.
150. Material properties of Ni–Cr–Al alloy and design of a 4 GPa class non-magnetic high-pressure cell / Y. Uwatoko, S. Todo, K. Ueda, A. Uchida, M. Kosaka, N. Mori, T. Matsumoto // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2002. – V.14. – P. 11291-11296.
151. Nonmagnetic high pressure cell for magnetic remanence measurements up to 1.5 GPa in a superconducting quantum interference device magnetometer / R.A. Sadykov, N.S. Bezaeva, A.I. Kharkovskiy, P. Rochette, J. Gattacese, V. I. Trukhin // *Review of Scientific Instruments*. – 2008. – V.79. – P. 115102(1-6).
152. Курлов, А.С. Структура и свойства карбида вольфрама различной дисперсности: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 02.00.21 / Курлов Алексей Семенович. Екатеринбург, 2007. – 229 с.

153. Benedek, G.B. The pressure dependence of the Knight shift in the alkali metals and copper / G.B. Benedek, T. Kushida // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1958. – V.5, №4. – P. 241-255.
154. Брандт, Н.Б. Сверхпроводимость при высоких давлениях / Н.Б. Брандт, Н.И. Гинзбург // *Успехи физических наук*. – 1969. – Т.98, №1. – С. 95-124.
155. Бенделиани, Н.А. Измерение гидростатического давления до 100 кбар манганиновым датчиком сопротивления / Н.А. Бенделиани, Л.Ф. Верещагин // *Приборы и техника эксперимента*. – 1970. – №4. – С. 218-219.
156. Andrew, E.R. Spin-lattice relaxation in imperfect cubic crystals and in non-cubic crystals / E.R. Andrew, D.P. Tunstall // *Proceeding of the physical society*. – 1961. – V.78, №499. – P. 1-11.
157. Narath, A. Nuclear spin-lattice relaxation in hexagonal transition metals: titanium / A. Narath // *Physical Review*. – 1967. – V.162, №2. – P. 320-332.
158. The ^{63}Cu and ^{17}O NMR studies of spin susceptibility in differently doped $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ compounds / A. Gerashenko, Yu. Piskunov, K. Mikhalev, A. Ananyev, K. Okulova, S. Verkhovskii, A. Yakubovskii, L. Shustov, A. Trokiner // *Physica C*. – 1999. – V.328, №1. – P. 163-176.
159. Особенности спиновых флуктуаций и сверхпроводимость в $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ по данным ЯМР ^{63}Cu и ^{17}O / А.П. Геращенко, К.Н. Михалев, С.В. Верховский, Ю.В. Пискунов, А.В. Ананьев, К.А. Окулова, А.Ю. Якубовский, Л.Д. Шустов // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 1999. – V.115, №3. – P. 991-1001.
160. Nuclear magnetic resonance study of the transition metal monoborides. 2. Nuclear electric quadrupole and magnetic shift parameters of the metal nuclei in VB, CoB, and NbB / R.B. Creel, S.L. Segel, R.J. Schoenberger, R.G. Barnes, D.R. Torgesson // *Journal of Chemical Physics*. – 1974. – V.60. – P.2310-2318.
161. Carter, G.C. Metallic shifts in NMR, *Progress in Materials Science* / G.C. Carter, L.N. Bennett, D.J. Kahan. – Pergamon Press, 1977. – V.20, Part I.
162. Mila, F. Analysis of magnetic resonance experiments in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ / F. Mila, T. M. Rice // *Physica C*. – 1989. – V.157. – P. 561 – 570.
163. Магнитная структура низкоразмерного магнетика NaCu_2O_2 : исследование методами ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$, ^{23}Na / А.Ф. Садыков, А. П. Геращенко, Ю.В. Пискунов, В. В. Оглобличев, А.Г. Смольников, С.В. Верховский, А.Л. Бузлуков, И.Ю. Арапова, Y. Furukawa, А.Ю. Якубовский, А.А. Буш // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2014. – Т.146, №5. – С. 990-1001.

164. Spin and charge dynamics in the hole-doped one-dimensional-chain-ladder composite material $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$: Cu NMR/NQR studies / M. Takigawa, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida // *Physical Review B*. – 1998. – V.57, №2. – P. 1124-1140.
165. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2018663091. Simul 2018 / А.П. Геращенко, С.В. Верховский, А.Ф. Садыков, А.Г. Смольников, Ю.В. Пискунов, К.Н. Михалев// Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 22.10.2018 г.
166. Troyer, M. Thermodynamics and spin gap of the Heisenberg ladder calculated by the look-ahead Lanczos algorithm / M. Troyer, H. Tsunetsugu, D. Wurtz / *Physical Review B*. – 1994. – V.50, №18. – P. 13515-13527.
167. Spin gap and dynamics in $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ comprising hole-doped two-leg spin ladders: Cu NMR study on single crystals / K. Magishi, S. Matsumoto, Y. Kitaoka, K. Ishida, K. Asayama, M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu // *Physical Review B*. – 1998. – V.57, №18. – P. 11533-11544.
168. Observation of a spin gap in SrCu_2O_3 comprising spin-1/2 quasi-1D two-leg ladders // M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida, Y. Kitaoka // *Physical Review Letters*. – 1994. – V.73, №25. – P. 3463-3466.
169. New methods for NMR of cuprate superconductors / J. Haase, N.J. Curro, R. Stern, C.P. Slichter // *Physical Review Letters*. – 1998. – V.81, №7. – P. 1489-1492.
170. Clogston, A.M. Interpretation of Knight shifts and susceptibilities of transition metals: platinum / A.M. Clogston, V. Jaccarino, Y. Yafet // *Physical Review*. – 1964. – V.134, №3A. – P. A650-A661.
171. Spin gap behavior in ladder-type of quasi-one-dimensional spin ($S=1/2$) system SrCu_2O_3 / K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Asayama, M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1994. – V.63, №9. – P. 3222-3225.
172. Optical study of the $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ system: evidence for hole-doped Cu_2O_3 ladders / T. Osafune, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida // *Physical Review Letters*. – 1997. – V.78, №10. – P. 1980-1983.
173. Mizuno, Y. Electronic states of doped spin-ladder $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ / Y. Mizuno, T. Tohyama, S. Maekawa // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1997. – V.66, №4. – P. 937-940.
174. Kato, M. Metal – insulator transition and spin-gap in the spin- $1/2$ ladder system $\text{Sr}_{14-x}\text{A}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($A = \text{Ba}$ and Ca) / M. Kato, K. Shiota, Y. Koike // *Physica C*. – 1996. – V.258. – P. 284-292.
175. Low-temperature crystal and magnetic structures of the chain-ladder composite material $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24+y}\text{O}_{41+z}$: hole redistribution and antiferromagnetic order / M. Isobe, M. Onoda,

- T. Ohta, F. Izumi, K. Kimoto, E. Takayama-Muromachi, A. W. Hewat, K. Ohoyama // *Physical Review B*. – 2000. – V.62, №17. – P. 11667-11676.
176. ^{17}O NMR study of the local charge state in the hole-doped Cu_2O_3 two-leg spin-ladder $\text{A}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($\text{A}_{14} = \text{La}_6\text{Ca}_8, \text{Sr}_{14}, \text{Sr}_{11}\text{Ca}_3, \text{Sr}_6\text{Ca}$) / K.R. Thurber, K.M. Shen, A.W. Hunt, T. Imai, F.C. Chou // *Physical Review B*. – 2003. – V.67, №9. – P.094512(1-6).
177. Cohen, M.H. Quadrupole effects in nuclear magnetic resonance studies of solids / M.H. Cohen, F. Reif // *Solid State Physics*. – 1957. – V.5. – P. 321-438.
178. Hanzawa, K. Analysis of the electric field gradients and the Knight shifts at all Cu and O nuclei in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ / K. Hanzawa // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1993. – V.62, №9. – P. 3302-3314.
179. Shimizu, T. On the electric field gradient at copper nuclei in oxides / T. Shimizu // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1993. – V.62, №2. – P. 772-778.
180. Еремин, М.В. Единая картина распределения градиентов электрических полей на узлах Cu, O и Tm в $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / М.В. Еремин, О.В. Лавизина // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 1997. – Т.111, №1. – С. 144-157.
181. ^{17}O NMR study of local spin susceptibility in aligned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ powder / M. Takigawa, P.C. Hammel, R.H. Heffner, Z. Fisk, K.C. Ott, J.D. Thompson // *Physical Review Letters*. – 1989. – V.63, №17. – P. 1865-1868.
182. Spin excitations in the $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ family of spin ladders: ^{63}Cu and ^{17}O NMR studies under pressure / Y. Piskunov, D. Jerome, P. Auban-Senzier, P. Wzietek, A. Yakubovsky // *Physical Review B*. – 2004. – V.69, №1. – P.014510(1-12).
183. Hole redistribution in $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x=0,12$) spin ladder compounds: ^{63}Cu and ^{17}O NMR studies under pressure / Y. Piskunov, D. Jerome, P. Auban-Senzier, P. Wzietek, A. Yakubovsky // *Physical Review B*. – 2005. – V.72, №6. – P.064512(1-8).
184. Gelle, A. Influence of the incommensurability in $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ family compounds / A. Gelle, M. B. Lepetit *Physical Review Letters*. – 2004. – V.92, №23. – P. 236402(4).
185. Hole distribution in $(\text{Sr,Ca,Y,La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ compounds studied by X-ray absorption and emission spectroscopy / E. Kabasawa, J. Nakamura, N. Yamada, K. Kuroki, H. Yamazaki, M. Watanabe, J.D. Denlinger, S. Shin, R.C.C. Perera // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2008. – V.77, №3. – P. 034704 (1-11).
186. Influence of doping on the Hall coefficient in $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ / E. Tafra, B. Korin-Hamzić, M. Basletić, A. Hamzić, M. Dressel, J. Akimitsu // *Physical Review B*. – 2008. – V.78, №15. – P. 155122(1-7).
187. Determination of hole distribution in $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ using soft x-ray absorption spectroscopy at the Cu L_3 edge / M.-J. Huang, G. Deng, Y.Y. Chin, Z. Hu, J.-G. Cheng,

- F.C. Chou, K. Conder, J.-S. Zhou, T.-W. Pi, J. B. Goodenough, H.-J. Lin, C.T. Chen // *Physical Review B*. – 2013. – V.88, №1. – P. 014520(1-6).
188. Polarization-dependent infrared reflectivity study of $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ under pressure: charge dynamics, charge distribution, and anisotropy / S. Frank, A. Huber, U. Ammerahl, M. Hucker, C.A. Kuntscher // *Physical Review B*. – 2014. – V.90, №22. – P. 224516(1-8).
189. Absence of a spin gap in the superconducting ladder compound $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ / H. Mayaffre, P. Auban-Senzier, M. Nardone, D. Jerome, D. Poilblanc, C. Bourbonnais, U. Ammerahl, G. Dhalenne, A. Revcolevschi // *Science*. – 1998. – V.279. – P. 345-348.
190. Nuclear spin relaxation in hole-doped two-leg ladders / S. Fujiyama, M. Takigawa, N. Motoyama¹, H. Eisaki¹, S. Uchida // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2000. – V.69, №6. – P. 1610-1613.
191. An NMR approach to the superconducting regime of the spin ladder compound $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ / Yu. Piskunov, D. Jerome, P. Auban-Senzier, G. Dhalenne, A. Revcolevschi // *European Physical Journal B*. – 2000. – V.13, №3. – P. 417-420.
192. $(\text{Sr}/\text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ spin ladders studied by NMR under pressure / Y. Piskunov, D. Jerome, P. Auban-Senzier, P. Wzietek, C. Bourbonnais, U. Ammerahl, G. Dhalenne, A. Revcolevschi // *European Physical Journal B*. – 2001. – V.24. – P. 443-456.
193. Ivanov, D.A. Staggered-spin contribution to nuclear spin-lattice relaxation in two-leg antiferromagnetic spin-1/2 ladders / D.A. Ivanov, P.A. Lee // *Physical Review B*. – 1999. – V.59, №7. – P. 4803-4806.
194. Naef, F. Nuclear spin relaxation rates in two-leg spin ladders / F. Naef, X. Wang // *Physical Review Letters*. – 2000. – V.84, №6. – P. 1320-1323.
195. Sachdev, S. NMR relaxation in half-integer antiferromagnetic spin chains / S. Sachdev // *Physical Review B*. – 1994. – V.50, №17. – P. 13006-13008.
196. Johnston, D.C. Antiferromagnetic exchange in two-leg spin-1/2 ladders / D.C. Johnston // *Physical Review B*. – 1996. – V.54, №18. – P. 13009-13016.
197. Sandvic, A.W. Spin dynamics of SrCu_2O_3 and the Heisenberg ladder / A.W. Sandvic, E. Dagotto, D.J. Scalapino // *Physical Review B*. – 1996. – V.53, №6. – P. R2924-R2927.
198. Sliding density wave in $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ladder compounds / G. Blumberg, P. Littlewood, A. Gozar, B.S. Dennis, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida // *Science*. – 2002. – V.297, №5581. – P. 584-587.
199. Charge-density wave formation in $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ / B. Gorshunov, P. Haas, T. Room, M. Dressel, T. Vuletic', B. Korin-Hamzic', S. Tomic', J. Akimitsu, T. Nagata // *Physical Review B*. – 2002. – V.66, №6. – P. 060508(1-4).

200. Anisotropic charge modulation in ladder planes of $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ / T. Vuletic, T. Ivek, B. Korin-Hamziæ, S. Tomiæ, B. Gorshunov, P. Haas, M. Dressel, J. Akimitsu, T. Sasaki, T. Nagata // *Physical Review B*. – 2005. – V.71, №1. – P. 012508(4).
201. Hole crystallization in the spin ladder of $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ / P. Abbamonte, G. Blumberg, A. Rusydia, A. Gozar, P.G. Evans, T. Siegrist, L. Venemad, H. Eisakig, E.D. Isaacs, G.A. Sawatzky // *Nature*. – 2004. – V.431, – P. 1078-1081.
202. Charge density waves in $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$: electron correlations versus structural effects / K.-Y. Choi, M. Grove, P. Lemmens, M. Fischer, G. Güntherodt, U. Ammerahl, B. Büchner, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, J. Akimitsu // *Physical Review B*. – 2006. – V.73, №10. – P. 104428(1-5).
203. Quantum melting of the hole crystal in the spin ladder of $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ / A. Rusydi, P. Abbamonte, H. Eisaki, Y. Fujimaki, G. Blumberg, S. Uchida, G. A. Sawatzky // *Physical Review Letters*. – 2006. – V.97, №1. – P. 016403(1-4).
204. Relationship between hole density and charge-ordering wave vector in $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ / A. Rusydi, M. Berciu, P. Abbamonte, S. Smadici, H. Eisaki, Y. Fujimaki, S. Uchida, M. Rübhausen, G. A. Sawatzky // *Physical Review B*. – V.75, №10. – P. 104510(5).
205. Пискунов, Ю.В. Неоднородное состояние электронной системы в сверхпроводящем купрате $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$: ^{63}Cu , ^{17}O ЯМР-исследование / Ю.В. Пискунов, В.В. Оглобличев, С.В. Верховский // *Письма в ЖЭТФ*. – 2007. – Т.86, №11. – P. 850-855.
206. ^{13}C NMR line-shape studies of the organic superconductor $\text{k}(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ / S.M De Soto, C.P. Slichter, A.M. Kini, H.H. Wang, U. Geiser, J.M. Williams // *Physical Review B*. – 1996. – V.54, №22. – P. 16101-16107.
207. Walstedt, R.E. $^{63,65}\text{Cu}$ and ^{17}O spin-echo decay and the static susceptibility $\chi'(q)$ in $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ / R.E. Walstedt, S.-W. Cheong // *Physical Review B*. – 1995. – V.51, №5. – P. 3163-3175.
208. Recchia, C.H. Gaussian-approximation formalism for evaluating decay of NMR spin echoes / C. H. Recchia, K. Gorny, C. H. Pennington // *Physical Review B*. – 1996. – V.54, №6. – P. 4207-4217.
209. Small tip angle NMR as a probe of electron-mediated nuclear spin-spin couplings in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ / C.H. Pennington, S. Yu., K.R.Gorny, M.J. Buony, W.L. Hults, J.L. Smith // *Physical Review B*. – 2001. – V.63, №5. – P. 054513(1-13).
210. NMR evidence for spatial modulations in the cuprates / J. Haase, C.P. Slichter, R. Stern, C.T. Milling, D.G. Hinks // *Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism*. – 2000. – V.13, №5. – P. 723-726.

211. Inhomogeneous low frequency spin dynamics in $\text{La}_{1.65}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ / N.J. Curro, P.C. Hammel, B.J. Suh, M. Hücker, B. Büchner, U. Ammerahl, A. Revcolevschi // *Physical Review Letters*. – 2000. – V.85, №3. – P. 642-645.
212. Slichter, C.P. *Principles of Magnetic Resonance* / C.P. Slichter. – New York: Springer-Verlag, 1990. – 655 p.
213. ^{17}O NMR study of the triangular lattice antiferromagnet CuCrO_2 / V.V. Ogloblichev, A.G. Smolnikov, A.F. Sadykov, Y.V. Piskunov, A.P. Gerashenko, Y. Furukawa, K. Kumagai, A.Yu. Yakubovsky, K.N. Mikhalev, S.N. Barilo, S.V. Shiryayev, A.S. Belozеров // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018. – V.458. – P. 1-9.
214. Electronic inhomogeneity and possible pseudogap behavior of spin susceptibility in the electron-doped superconductor $\text{Sr}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{CuO}_2$: ^{63}Cu NMR Study / S. Verkhovskii, K. Mikhalev, A. Gerashenko, Y. Piskunov, V. Kazantsev, V. Bobrovskii, E. Mitberg, A. Podlesnyak, A. Mirmelstein // *Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism*. – 2003. – V.16, №3. – P. 543-554.
215. Noack, R.M. Correlations in a two-chain Hubbard model / R.M. Noack, S.R. White, D.J. Scalapino // *Physical Review Letters*. – 1994. – V.73, №6. – P. 882-885.
216. Campos Venuti, L. Doping dependence of the spin gap in a two-leg ladder / L. Campos Venuti, A. Muramatsu // *Physical Review B*. – 2002. – V.66, №18. – P. 184510(1-8).
217. Imada, M. Scaling properties of antiferromagnetic transition in coupled spin ladder systems doped with nonmagnetic impurities / M. Imada, Y. Iino // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1997. – V.66, № 3. – P. 568-571.
218. Troyer, M. Properties of lightly doped t - J two-leg ladders / M. Troyer, H. Tsunetsugu, T.M. Rice // *Physical Review B*. – 1996. – V.53, №1. – P. 251-267.
219. Transport and NMR under pressure in the superconducting spin ladder: $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$ / P. Auban-Senzier, H. Mayaffre, S. Lefebvre, P. Wzietek, D. Jerome, U. Ammerahl, G. Dhalenne, A. Revcolevschi // *Synthetic Metals*. – 1999. – V.103. – P. 2632-2635.
220. Thermodynamics of the t - J ladder: a stable finite-temperature density matrix renormalization group calculation / B. Ammon, M. Troyer, T.M. Rice, N. Shibata // *Physical Review Letters*. – 1999. – V.82, №19. – P. 3855-3858.
221. Poilblanc, D. Spin gaps in coupled t - J ladders / D. Poilblanc, H. Tsunetsugu, T.M. Rice // *Physical Review B*. – 1994. – V.50, №9. – P. 6511-6514.
222. ЯМР-исследование парамагнитного состояния низкоразмерных магнетиков LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 / А.Ф. Садыков, Ю.В. Пискунов, А.П. Геращенко, В.В. Оглобличев, А.Г. Смольников, С.В. Верховский, И.Ю. Арапова, З.Н. Волкова, К.Н. Михалев,

- A.A. Буш // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2017. – Т.151, №2. – С. 335 – 345.
223. NMR and NQR study of pressure-induced superconductivity and the origin of critical-temperature enhancement in the spin-ladder cuprate $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ / N. Fujiwara, Y. Fujimaki, S. Uchida, K. Matsubayashi, T. Matsumoto, Y. Uwatoko // *Physical Review B*. – 2009. – V.80, №10. – P. 100503(4).
224. Influence of the doping level on the charge distribution among the inequivalent CuO_2 layers in $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$: a NMR study / Y.V. Piskunov, K.N. Mikhalev, Yu.I. Zhdanov, A.P. Gerashenko, S.V. Verkhovskii, K.A. Okulova, E.Yu. Medvedev, A.Yu. Yakubovskii, L.D. Shustov, P.V. Bellot, A. Trokiner // *Physica C*. – 1998. – V.300, №1. – P. 225-238.
225. Orignac, E. Effects of disorder on two strongly correlated coupled chains / E. Orignac, T. Giamarchi // *Physical Review B*. – 1997. – V.56, №12. – P. 7167-7188.
226. Emery, V.J. Spin-gap proximity effect mechanism of high-temperature superconductivity / V.J.Emery, S.A. Kivelson, O. Zachar // *Physical Review B*. – 1997. – V.56, №10. – P. 6120-6147.
227. Jerome, D. Two prototypes of one-dimensional conductors: $(\text{TM})(2)\text{X}$ and cuprate spin ladders / D. Jerome, P. Auban-Senzier, Y. Piskunov // *Lecture Notes in Physics, High Magnetic Fields: Applications in Condensed Matter Physics and Spectroscopy*. – 2001. – V.595. – P. 271-286.
228. Bourbonnais, C. Theory for the mechanisms of antiferromagnetism and superconductivity in the Bechgaard solts / C. Bourbonnais, L.G. Caron // *Synthetic Metals*. – 1988. – V.27. – A515-A522.
229. Bourbonnais, C. Renormalization group approach to quasi-one-dimensional conductors / C. Bourbonnais, L.G. Caron // *International Journal of Modern Physics B*. – 1991. – V.5, №6-7. – P. 1033-1096.
230. Local distortions of the BiO - octaedr sublattice of $\text{BaPb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{O}_3$ as seen be ^{137}Ba NMR/NQR K. Kumagai, Yu.V. Piskunov, A.Yu. Yakubovskii, S.V. Verkhovskii, A.P. Gerashenko, Yu.I. Zhdanov, K.N. Mikhalev, I.V. Sagaradze, Eu.Yu Medvedev, S.M. Cheshnitskii, R.N. Pletnev // *Physica C*. – 1997. – V.274. – P. 209-220.
231. Das, T.P. Nuclear quadrupole resonance spectroscopy / T.P. Das, E.L. Hahn // *Solid State Physics (Advances in research and applications), supplement 1*. Academic press inc. New York, London, 1958. p. 223.
232. Sleight, A.W. Symmetry of superconducting compositions in the $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ system / A.W. Sleight, D.E. Cox // *Solid State Communications*. – 1986. – V.58. – P.347-350.

233. Polymorphism in $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ at the superconducting composition / E. Climent-Pascual, N. Ni, S. Jia, Q. Huang, R.J. Cava // *Physical Review B* – 2011. – V.83, №17. – P. 174512(1-8).
234. Гортер, К. Парамагнитная релаксация / К. Гортер. – М.: ИЛ, 1949. – 367 с.
235. Bloembergen, N. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption / N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound, *Physical Review*. –1948. – V.73. – P. 679.
236. Wangsness, R.K. The dynamical theory of nuclear induction / R.K. Wangsness, F. Bloch // *Physical Review*. –1953. – V.89. – P. 728.
237. Redfield, A.G. On the theory of relaxation processes / A.G. Redfield // *IBM Journal of Research and Development*. –1957. – V.1. – P. 19.
238. Woessner, D.E. Nuclear Pure Quadrupole Relaxation and Its Temperature Dependence in Solids / D.E. Woessner, H.S. Gutowsky // *Journal of Chemical Physics*. –1963. – V. 39. – P. 440-456.
239. Низкочастотная динамика решетки в оксидах $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ по данным ЯМР ^{39}K / К.Н. Михалев, С.В. Верховский, А.П. Геращенко, Ю.В. Пискунов, А.Ю. Якубовский, А.П. Русаков // *Письма в ЖЭТФ*. – 1999. – Т.70, №5. – С. 344 – 349.
240. ^{207}Pb and ^{17}O NMR study of the electron density distribution in the metallic phase of $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / Y. Piskunov, A. Gerashenko, A. Pogudin, A. Ananyev, K. Mikhalev, K. Okulova, S. Verkhovskii, A. Yakubovsky, A. Trokiner // *Physical Review B*. – 2002. – V.65, № 13. – P. 134518(1-8).
241. Gerster, A. Knight-Verschiebung und Relaxation von ^{207}Pb und ^{205}Tl /Pb-Kupraten / A. Gerster. Diplomarbeit, 2.Phys.Institut,Universitaet Stuttgart. – 1994.
242. Distribution of electron density in $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ evidenced by ^{207}Pb and ^{17}O NMR / A. Trokiner, Y. Piskunov, A. Gerashenko, A. Pogudin, K. Mikhalev, A. Yakubovsky, S. Verkhovskii // *Physica C*. – 2004. – V. 408. – P. 824-825.
243. Неоднородное состояние электронной системы в сверхпроводящих перовскитах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$: ^{207}Pb ЯМР / А.Ф. Садыков, Ю.В. Пискунов, В.В. Оглобличев, И.Ю. Арапова, А.П. Геращенко, А.Л. Бузлуков, С.В. Верховский, И.А. Леонидов // *Письма в ЖЭТФ*. – 2010. – Т.91, №5. – С. 263-268.
244. The Pb-Pb and O-Pb nuclear spin coupling in $\text{Ba}(\text{Pb,Bi})\text{O}_3$ oxides / A. Pogudin, Yu. Piskunov, V. Ogloblichev, S. Verkhovskii, A. Yakubovsky, A. Trokiner // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2006. – V.19, №1-2. – P. 5-10.
245. Emshwiller, M. Pulsed nuclear resonance spectroscopy / M. Emshwiller, E. L. Hahn, D. Kaplan // *Physical Review*. – 1960. – V.118, №2. – P. 414-424.

246. Немонотонное поведение магнитосопротивления, гистерезис $R(H)$ и низкотемпературная теплоемкость в магнитном поле сверхпроводника $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$. Возможное проявление фазового расслоения / Д.А. Балаев, А.А. Дубровский, С.И. Попков, К.А. Шайхутдинов, О.Н. Мартьянов, М.И. Петров // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2010. – Т.137, №4. – С. 664-674.
247. Clogston, A.M. Strong Phonon Effects in High-Transition-Temperature Superconductors / A.M. Clogston // Physical Review. – 1964. – V.136, №1A. – P. A8-A10.
248. Photoemission Studies of Electronic Structures of $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / H. Sakamoto, H. Namatame, T. Mori, K. Kitazawa, S. Tanaka, S. Suga // Journal of the Physical Society of Japan. – 1987. – V.56, №1. – P. 365-369.
249. Косвенное взаимодействие между ядерными спинами $^{207}\text{Pb} - ^{207}\text{Pb}$ и $^{17}\text{O} - ^{207}\text{Pb}$ в металлической фазе оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / А.В. Погудин, В.В. Оглобличев, Ю.В. Пискунов, А.П. Геращенко, С.В. Верховский, А.Ю. Якубовский, А. Трокинер // Письма в ЖЭТФ. – 2004. – Т.80, №2. – С. 124-129.
250. 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 // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2011. – Т.140, № 5. – С. 951-960.
251. Alloul, H. // Nuclear-Magnetic-Resonance spin echoes in alloys / H. Alloul, C. Froidevaux // Physical Review. – 1967. – V.163, №2. – P. 324-334.
252. Сдвиг Найта в сверхпроводящих оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x < 0,35$) / В.В. Оглобличев, А.В. Погудин, Ю.В. Пискунов, С.В. Верховский, А.Ю. Якубовский, А. Трокинер // Письма в ЖЭТФ. – 2005. – Т.82, №2. – С. 86-90.
253. Косвенное гетероядерное $^{17}\text{O}-^{207}\text{Pb}$ взаимодействие в сверхпроводящих оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.21$) // В.В. Оглобличев, Ю.В. Пискунов, А.П. Геращенко, А.Ф. Садыков, С.В. Верховский // Физика металлов и металловедение. – 2009. – Т.108, №3. – С. 249-254.
254. Cava, R.J. Oxide superconductors / R.J. Cava // Journal of the American Ceramic Society. – 2000. – V.83, №1. – P. 5-28.
255. Chakraverty, B.K. Experimental and theoretical constraints of bipolaronic superconductivity in high T_c materials: an impossibility / B.K. Chakraverty, J. Ranninger, D. Feinberg // Physical Review Letters. – 1998. – V.81, №2. – P. 433-436.
256. ^{17}O nuclear-magnetic-resonance spin-lattice relaxation and Knight-shift behavior in bismuthate, plumbate, and cuprate superconductors / L. Reven, J. Shore, S. Yang, T. Duncan,

D. Schwartz, J. Chung, E. Oldfield // Physical Review B. – 1991. – V.43, №13. – P. 10466-10471.