

На правах рукописи

ПИСКУНОВ Юрий Владимирович

**ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В
СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ С
ЛЕСТНИЧНОЙ И ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ
СТРУКТУРАМИ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Екатеринбург – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН).

Научный консультант: **Михалев Константин Николаевич**,
доктор физико-математических наук,
Институт физики металлов имени
М.Н. Михеева УрО РАН, главный научный
сотрудник, г. Екатеринбург

Официальные оппоненты: **Еремин Михаил Васильевич**,
доктор физико-математических наук,
Казанский (Приволжский) федеральный
университет, профессор, г. Казань.

Тейтельбаум Григорий Бенционович,
доктор физико-математических наук,
профессор, Казанский физико-технический
институт им. Е.К. Завойского, ведущий
научный сотрудник, г. Казань.

Денисова Татьяна Александровна,
доктор химических наук, Институт химии
твердого тела УрО РАН, главный научный
сотрудник, г. Екатеринбург.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии
Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург.

Защита состоится « 7 » февраля 2020 г. в 11:00 часов
на заседании диссертационного совета Д 004.003.01 при ФГБУН Институте
физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН по адресу: 620108,
Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН и на сайте
www.imp.uran.ru

Автореферат разослан « » ноября 2019 г.
Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные
печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого
секретаря диссертационного совета.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 004.003.01,
доктор физико-математических наук

Чарикова Т.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. 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. [1]. Особый интерес к нему возник после того, как в 1992 г. была предсказана возможность возникновения в спиновых лестницах с двумя направляющими (two-leg ladders) энергетической щели в спектре спиновых возбуждений, а при наличии зарядового допирования лестниц – сверхпроводимости [2]. Действительно, в 1996 г. в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ была экспериментально обнаружена спиновая щель [3], 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) [4].

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 в 1975 г. [5], 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) еще больше подогрело интерес к BPBO. В 1989 г. был синтезирован сверхпроводник $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$ (BPSO) [6] со значением $T_c \approx 3.5$ К. 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.

Актуальность исследования оксидных соединений $(\text{Sr},\text{La})_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$ обусловлена, прежде всего, проблемой высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в 2D купратах. 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 ($\text{B} = \text{Bi}, \text{Pb}, \text{Sb}, \text{Cu}$) 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 приводят к значению $T_c \approx 2 \text{ K}$, гораздо меньшему наблюдаемого в эксперименте. Имеются также существенные отличия, которые делают системы ВРВО/ВРСО более простыми объектами, чем ВТСП-купраты. Во-первых, в отсутствие меди ВРВО/ВРСО 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.

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.

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 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.

Методология и 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.

Результаты и положения, выносимые на защиту.

1. В спин-лестничной системе $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ кроме триплонных спиновых возбуждений, характеризующихся 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 орбиталим 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.

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.

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.

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, РНЦ «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/BPSO 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.

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).

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.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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.

В первой 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.

Во второй главе дан краткий обзор результатов основных экспериментальных и теоретических исследований, посвященных особенностям кристаллической структуры и электронного строения оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$. Освещены проблемы, возникшие при определении кристаллической структуры $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 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.

В третьей главе приведены сведения о синтезе, обогащении изотопом кислорода ^{17}O и аттестации образцов, использованных в настоящей работе. Описаны способ реализации двухчастотного режима работы импульсного спектрометра ЯМР и особенности получения высокого гидростатического давления в камере высокого давления (КВД) типа цилиндр – поршень.

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, выращены методом бестигельной зонной плавки в Лаборатории химии твердого тела Парижского университета (г. Орсе, Франция). 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 $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$ ($y = 0.10, 0.18, 0.25, 0.33$) были синтезированы по стандартной методике твердофазного синтеза в Институте химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург). Структурная, фазовая и композиционная аттестация образцов была проведена там же, где и их синтез.

Обогащение образцов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.09, 0.21, 0.33, 0.60$), $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$ ($y = 0.10, 0.18, 0.25, 0.33$) и крайних по содержанию Ca составов спиновых лестниц $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x = 0, 12$) изотопом кислорода ^{17}O было выполнено в РНЦ «Курчатовский Институт» (г. Москва). В результате обогащения концентрация изотопа ^{17}O в образцах составляла $^{17}c = (10 - 15) \%$.

Для выполнения экспериментов по двойному резонансу спинового эха (ДРСЭ) одноканальная схема спектрометра ЯМР была дополнена вторым передающим высокочастотным трактом, ключевым элементом которого является двухчастотная резонансная ячейка (датчик). В результате анализа достаточно большого объема литературы по данной тематике была разработана и реализована оригинальная схема однокатушечной двухчастотной резонансной ячейки, в которой за счет сужения диапазона перестройки частоты была реализована высокая степень независимости настройки каждого из двух резонансов на частотах $\nu_{\text{вч}}$ и $\nu_{\text{нч}}$.

Для ЯМР-измерений под высоким гидростатическим давлением использовалась камера высокого давления, произведенная в Институте физики высоких давлений имени Л.Ф. Верещагина, г. Троицк. Вид КВД в разрезе схематически представлен на рисунке 1.

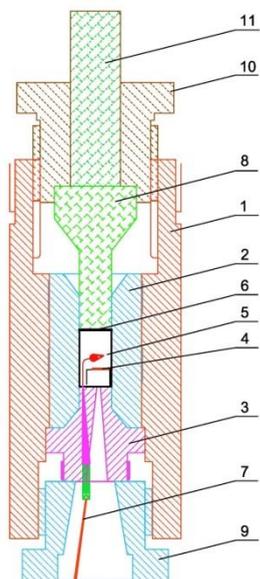


Рисунок 1 – Схематическое изображение КВД для ЯМР-исследований. 1 – корпус КВД (сплав Cu-Be); 2 – внутренняя вставка (сплав $Ni_{57}Cr_{40}Al_3$); 3 – обтюратор ($Ni_{57}Cr_{40}Al_3$); 4 – катушка с образцом; 5 – манганиновый манометр; 6 – тefлоновая ампула, заполненная жидкой смесью пентана и изопентана; 7 – электровводы; 8 – поршень (карбид вольфрама (WC)); 9, 10 – фиксирующие гайки обтюлятора и поршня; 11 – шток, передающий усилия от гидравлического пресса.

Высота КВД составляла 95 мм, диаметр 42 мм, диаметр рабочей камеры – 5.5 мм, толщина стенок тefлоновой ампулы – 0.5 мм, высота тefлоновой ампулы – 20 мм. Процедура создания давления в описываемой КВД состояла в следующем. Собранный и готовый к использованию КВД помещался в гидравлический пресс. Через шток давление от пресса передавалось на поршень, который, в свою очередь, сдавливал тefлоновую ампулу с жидкостью и исследуемым образцом. На начальном этапе давление вводилось со скоростью 600 – 700 бар/мин до запираения жидкости внутри тefлоновой ампулы, которое обычно происходило при 2 – 3 кбар. Далее скорость уменьшалась до 400 – 500 бар/мин, постепенно снижаясь 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 имеет скрытые трещины. С этой целью использовался специальный металлический щиток, отделяющий камеру от оператора. После создания заданного давления положение поршня фиксировалось запирающей гайкой. Затем КВД крепилась к ЯМР-ячейке через

шарнирный механизм, позволяющий изменять величину угла между осями камеры и ЯМР-ячейки внутри телесного угла 20 градусов. ЯМР-катушка припаивалась к резонансному контуру ЯМР-ячейки. Последняя вместе с КВД вставлялась в криостат, помещенный в сверхпроводящий соленоид, после чего начинался процесс их охлаждения. До температуры жидкого азота процесс охлаждения шел со скоростью 1 градус/мин. Это нужно для того, чтобы замерзание жидкости-трансммиттера происходило медленно, и образец при этом не повредился. Вывод давления после окончания исследования происходил в обратном порядке.

В четвертой главе представлены результаты исследования особенностей зарядовых и спиновых состояний в оксидных сверхпроводниках с лестничной структурой в зависимости от температуры, катионного легирования и внешнего гидростатического давления.

Ионы меди Cu^{2+} в лестничных слоях связаны вдоль направляющих лестницы сильным АФ обменным гейзенберговским взаимодействием J_{\parallel} , а вдоль ранга поперечным АФ обменным взаимодействием J_{\perp} . Величина этих взаимодействий составляет порядка 1000 К. Отдельные лестницы взаимодействуют между собой посредством слабого ФМ обменного межлестничного взаимодействия J_L . Его величина на порядок меньше значений J_{\parallel} и J_{\perp} . Это позволяет рассматривать лестницы как квазиодномерные объекты. Спины ионов меди, расположенные на одном и том же ранге формируют спиновые синглеты. Основное состояние недопированной спиновой лестницы – это спин-синглетное состояние. 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. Триплеты могут перемещаться вдоль лестницы, образуя зону квазичастиц, *триплов*, обладающих спином $S = 1$ и моментом k . Соединение Ca_x является дырочно допированным материалом. Оно содержит 6 дырок на формульную единицу. При изовалентном замещении атомов Sr кальцием общее число дырок в Ca_x остается неизменным, но может происходить их перераспределение между цепочками CuO_2 и лестницами Cu_2O_3 . Теоретически было предсказано, что дырка, допированная в лестницу, порождает в нем так называемый синглет

Жанга – Райса (СЖР). При этом вместо спинового синглета на ранге формируется квазичастица, представляющая собой связанное состояние спина $S = 1/2$ и СЖР, как показано на рисунке 2. Энергетически более выгодно, когда две квазичастицы формируют синглетную квазичастичную пару с полным нулевым спином. В этом случае основное состояние допированной спиновой лестницы – это спиновые синглеты на рангах плюс квазичастичные пары на некоторых из них. Чтобы разорвать квазичастичную пару, нужно также затратить некоторую энергию Δ_{qp} , при этом возникает возбужденное состояние – две одиночные квазичастицы. Таким образом, в допированной спиновой лестнице имеется два типа возбуждений: триплетные с щелью Δ_s и квазичастичные с щелью Δ_{qp} .

Наличие щели в спектре спиновых возбуждений проявляется во вполне определенной так называемой щелевой T – зависимости спинового сдвига резонансной частоты линии ЯМР [7]:

$$K_{s,a}(T) = \frac{C_1}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{\Delta_s}{T}\right) + \frac{C_2}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{\Delta_{qp}}{T}\right) + \frac{C_3}{T}. \quad (1)$$

Смысл этой формулы очевиден: с понижением температуры триплеты превращаются в синглеты, а квазичастицы формируют синглетные квазичастичные пары.

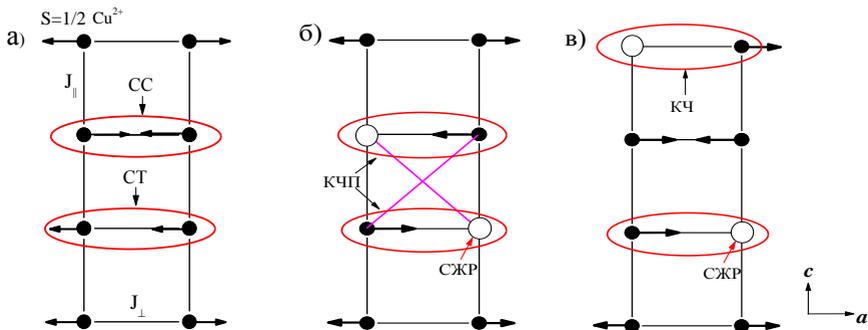


Рисунок 2 – Схематичное представление лестничной плоскости Cu_2O_3 (ионы O^{2+} не показаны). а) – недопированная лестница, СС – спиновый синглет, СТ – спиновый триплет. б), в) – лестница, допированная дырками, СЖР – синглет Жанга – Райса, КЧП – квазичастичная пара, КЧ – одиночная квазичастица.

Суммарный спин системы стремится к нулю, следовательно, и спиновый сдвиг, характеризующий спиновые степени свободы, стремится к нулю. Природа третьего слагаемого обсуждается ниже. На рисунке 3а представлены температурные зависимости спинового сдвига ${}^{63}K_s$ линии ЯМР изотопа меди ${}^{63}\text{Cu}$ в составах Ca_x с малым содержанием Ca и в соединении $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Зависимости получены при давлениях 1 бар и 32 кбар. Как видно из рисунка, в этих составах 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 составе с $x = 12$. В нем при $P \geq 20$ кбар возникает остаточный ненулевой вклад ${}^{63}K_s(T \rightarrow 0)$, который возрастает с повышением давления (рисунок 3б). Кроме того, в этом составе под высоким давлением наблюдается кюри-подобное увеличение сдвига ${}^{63}K_s(T \rightarrow 0)$ в области низких температур. Наличие остаточного вклада ${}^{63}K_s(T \rightarrow 0)$ однозначно указывает на то, что в $\text{Ca}12$ при $P \geq 20$ кбар (т. е. при возникновении сверхпроводимости) появляются бесщелевые спиновые возбуждения. Хотя, судя по T -зависимости ${}^{63}K_s$, значительная часть возбуждений остается щелевой.

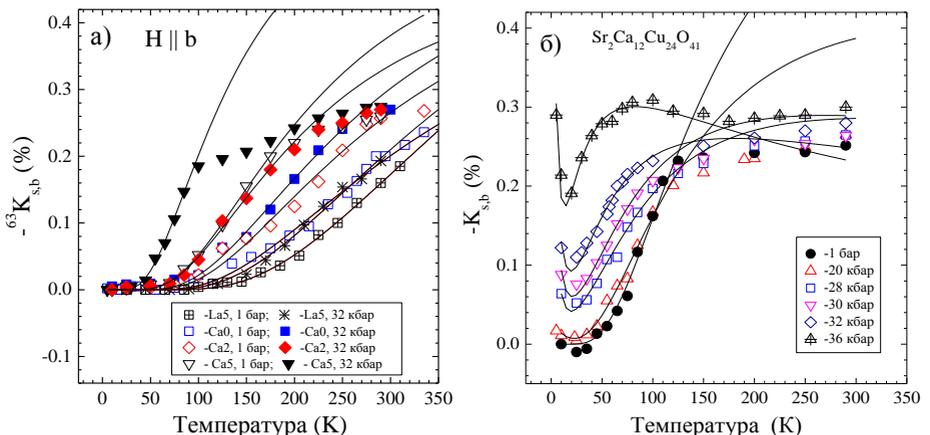


Рисунок 3 – Температурные зависимости спинового сдвига ${}^{63}K_{s,b}$ в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x = 0, 2, 5$) и $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (La_5) – (а) и в $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при давлениях $P = 1$ бар и $P = 32$ кбар. Сплошные линии – результат аппроксимации данных выражением (1).

Температурные зависимости сдвигов $^{63}K_{s,b}(P, T)$, представленные на рисунке 3 были аппроксимированы выражением (1). В результате аппроксимации были получены значения $\Delta_s(P, x)$ в широком диапазоне значений x и P . На рисунке 4 представлены зависимости $\Delta_s(x)$ в составах $Sr_xCa_xCu_{24}O_{41}$, полученные при нормальном атмосферном и высоком гидростатическом ($P = 32$ кбар) давлениях. Данные демонстрируют уменьшение щели $\Delta_s(x)$ с ростом x при обоих давлениях с постепенным насыщением при больших значениях x .

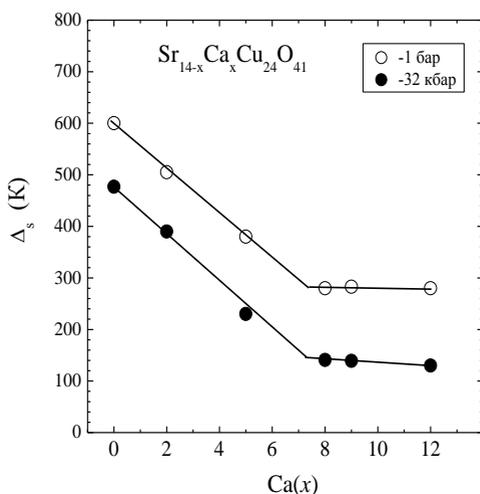


Рисунок 4 – Зависимости $\Delta_s(x)$ в соединениях $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$

Подобные измерения сдвигов были выполнены в составах с $x = 0$ и $x = 12$ при использовании в качестве ЯМР-зонда ядер ^{17}O . В результате было получено, что в образце $Ca0$ сдвиги $^{17}K_{s,\alpha}(O1, O2)$, также как и сдвиги на ^{63}Cu в этом составе, обращаются в ноль в области низких температур при нормальном и высоком давлениях. В составе же $Ca12$ под давлением $P = 32$ кбар возникают остаточные ненулевые вклады $^{17}K_{s,\alpha}(O1, O2, T \rightarrow 0)$, свидетельствующие о появлении в $Ca12$ бесщелевых спиновых возбуждений. Для ответа на вопросы, почему под давлением щель в спектре спиновых возбуждений уменьшается, и какова природа бесщелевых возбуждений, необходимо было выяснить

распределение дырочных носителей заряда в спиновых лестницах в зависимости от температуры, содержания Са и давления.

Ядра изотопов меди ^{63}Cu и ^{17}O имеют квадрупольные моменты, а потому их можно использовать для исследования градиентов электрических полей (ГЭП) в месте расположения того или иного ядра-зонда. Эти ГЭП создаются как ионами, внешними по отношению к ядру-зонду, этот вклад называется решеточным, так и электронами собственного иона ядра-зонда, это валентный вклад. Исследуя ГЭП на разных ядрах-зондах, можно получить информацию о локальном распределении дырок внутри спин-лестничного слоя.

В составах Са0 и Са12 были получены температурные зависимости b - и c - компонент квадрупольной частоты $\nu_{Q,\alpha}$ на позициях меди Cu1 и кислорода O1, O2, составляющих слой Cu_2O_3 , при давлениях 1 бар и 32 кбар (O1 и O2 – структурно неэквивалентные позиции кислорода в лестничном слое). Квадрупольная частота пропорциональна ГЭП $V_{\alpha\alpha}$. Она может быть записана в виде суммы двух вкладов, решеточного и валентного:

$$\nu_{Q,\alpha} = (1 - \gamma_{\infty}) \nu_{l,\alpha} + \nu_{h,\alpha}. \quad (2)$$

Решеточный вклад задается выражением:

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

где e_i – величина заряда i -го иона, r_i – его позиция в решетке. Суммирование ведется по всему кристаллу. Этот вклад может быть рассчитан в модели точечных зарядов. Валентные вклады в ГЭП от Cu $3d$ - и O $2p$ -оболочек определяются выражениями (4) и (5), в которых фигурирует концентрация дырок n в $3d$ - и $2p$ -оболочках:

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

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

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

Из анализа валентного вклада была получена информация об эволюции заселенностей Cu и O орбиталей в зависимости от T , x , P . Эти данные представлены на рисунке 5.

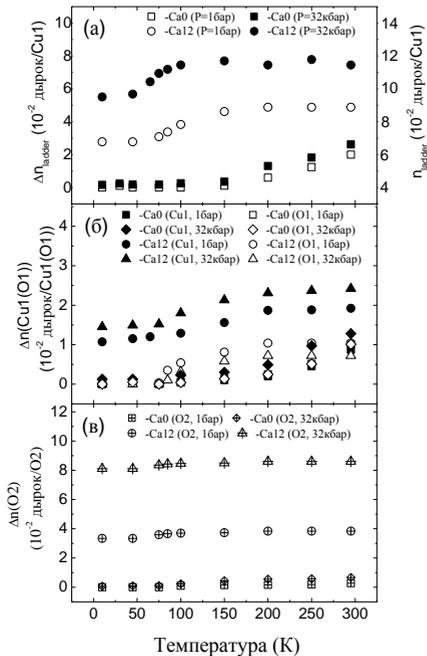


Рисунок 5 – Распределение дырок в Ca0 и Ca12 при давлениях $P = 1$ бар и $P = 32$ кбар. (а) – число дырок (на позицию Cu1) в слое Cu_2O_3 в зависимости от температуры, давления и содержания Ca, за нулевой уровень отсчета взята концентрация $n_{\text{ladder}}(x = 0, P = 1 \text{ бар}, T \approx 0)$ (левая ось), абсолютные значения концентрации дырок в лестничном слое (правая ось); (б) и (в) – распределение перенесенных дырок по $3d$ -орбиталям Cu1 и $2p$ -орбиталям O1 и O2.

Полученные данные свидетельствуют о следующем. 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 дырок 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 O2.

Также была исследована низкочастотная спиновая динамика в спинлестничных 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. Для этого были выполнены измерения спин-решеточной релаксации (СРР) на ядрах меди и кислорода, составляющих спинлестничный слой, в диапазоне температур от комнатной до $T = 5$ К и при давлениях от 1 бар до 36 кбар. Некоторые из этих данных показаны на рисунке 6.

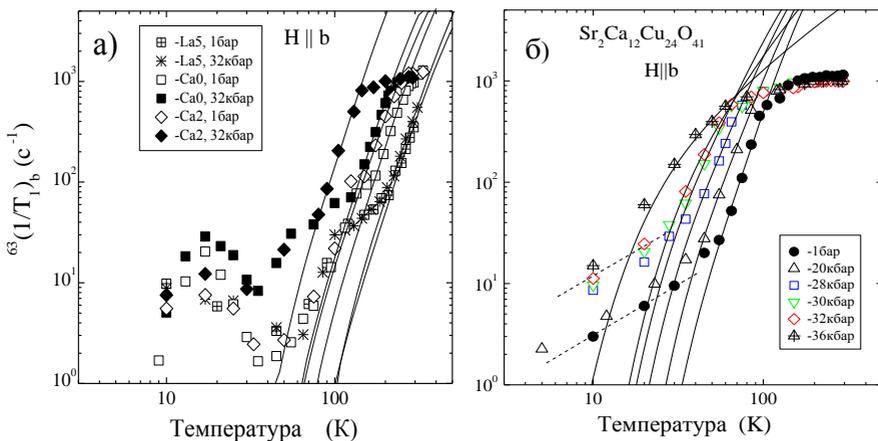


Рисунок 6 – Температурные зависимости скорости СРР ${}^{63}\text{T}_1^{-1}$ в La_5 , Ca_0 , Ca_2 – (а) и Ca_{12} – (б) при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ в диапазоне давлений $P = 1$ бар – 36 кбар. Сплошные линии – результат аппроксимации данных выражением (6). Прямые штриховые линии проведены «на глаз».

Как видно из рисунков, во всех T -зависимостях присутствует промежуточный T -диапазон, в котором скорость релаксации термически активирована и экспоненциально уменьшается с понижением температуры. Было показано, что в данном диапазоне релаксационные зависимости хорошо аппроксимируются следующим выражением:

$$\frac{1}{T_1}(\mathbf{q}) = C_0 e^{-\frac{\Delta_s}{T}} + C_\pi T e^{-\frac{2\Delta_s}{T}}, \quad (6)$$

где Δ_s – спиновая щель, определенная из анализа ЯМР-сдвигов. Это свидетельствует о том, что кроме однородного вклада с $\mathbf{q} = 0$ в СРР значительный вклад вносят неоднородные флуктуации с

$\mathbf{q} = (q_x \approx \pi, q_y = \pi)$. Скорость СРР в спин лестничной системе Ca_x определяется следующим выражением:

$$\frac{1}{kT_{1,\alpha}} = \frac{\gamma_n^2}{4\mu_B^2} \sum_{q_y=0,\pi} \int [{}^k H_\beta^2(q_x, q_y) + {}^k H_\gamma^2(q_x, q_y)] S(q_x, q_y, \omega_n) dq_x. \quad (7)$$

Здесь ${}^k H_\alpha^2(q_x, q_y)$ – \mathbf{q} -зависящие квадраты констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ), $S(\mathbf{q}, \omega_n)$ – динамический структурный фактор (ДСФ), определяющий спектр спиновых флуктуаций в системе на частоте ЯМР, k – ядро ЯМР-зонд. Величины ${}^k H_\alpha^2(q_x, q_y)$ для $\mathbf{q} = (0, 0)$, $(0, \pi)$, $(\pi, 0)$ и (π, π) были определены с привлечением данных о константах СТВ, найденных ранее при анализе T -зависимостей сдвигов. Кроме того, были использованы теоретические данные о том, что ДСФ $S(\mathbf{q})$ имеет пики вблизи $\mathbf{q} = (0, 0)$, $(0, \pi)$, $(\pi, 0)$ и (π, π) [8]. Все вышесказанное позволило получить T -зависимости ДСФ $\bar{S}(0,0)$, $\bar{S}(0,\pi)$, $\bar{S}(\pi,0)$ и $\bar{S}(\pi,\pi)$ в соединениях Ca0 и Ca12 при давлениях $P = 1$ бар и $P = 32$ кбар (см. рисунок 7). Во всех случаях (за исключением случая Ca0 , 1 бар) температурные зависимости отношения $\frac{\bar{S}(\pi,\pi)}{\bar{S}(0,0)}$ имеют хорошо выраженные максимумы при некоторой характеристической температуре $T_{cr} = \Delta_s/2$ (на рис. 7 показана стрелкой). Это говорит о том, что выше температуры T_{cr} происходит переход от активированного режима релаксации к режиму, который можно условно назвать «парамагнитным». Выше $T_{cr} = \Delta_s/2$ спины $S = 1/2$ ионов Cu^{2+} уже не «чувствуют» влияния внутрилангангового взаимодействия J_\perp , цепочки в лестнице Cu_2O_3 становятся магнитно-независимыми. Кроме того, если сравнить теперь наши экспериментально полученные температурные зависимости $\bar{S}(\pi,\pi)$ и $\bar{S}(0,0)$ с соответствующими ДСФ, рассчитанными в работе [9] для различных величин отношений J_\perp/J_\parallel , то наилучшее соответствие между теорией и экспериментом достигается при отношении $J_\perp/J_\parallel = 0.5$.

На рисунке 8а представлены температурные зависимости скоростей спин-спиновой релаксации (ССР) ядер меди и кислорода в составах Ca0 и Ca12 . В купрате Ca0 наблюдается монотонное изменение с температурой скорости затухания сигнала эха от 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 $T = 50$ К соответственно.

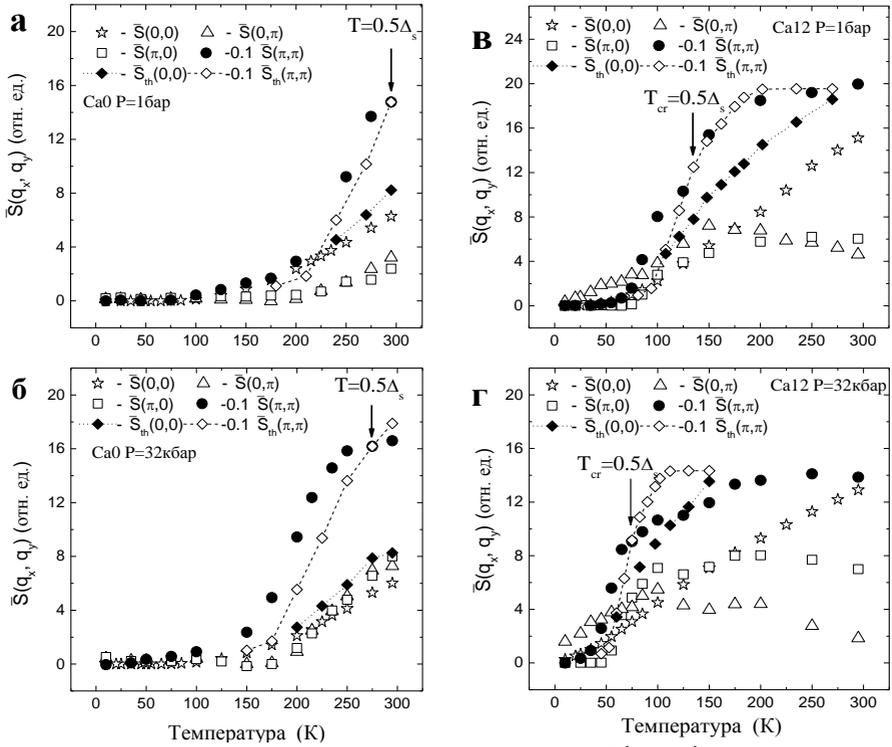


Рисунок 7 – Температурные зависимости ДСФ $\bar{S}(q_x, q_y)$ в CaO – (а, б) и Ca12 – (в, г) при давлениях $P = 1$ бар – (а, в) и $P = 32$ кбар – (б, г). $\bar{S}_{th}(q_x, q_y)$ – ДСФ, рассчитанные в работе [9].

Измерения релаксации на различных изотопах меди Cu^{63} и Cu^{65} показали, что в районе пика она обусловлена флуктуациями градиента электрического поля. Из аппроксимации данных выражением (8):

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\Delta^2 \tau_c}{1 + (\Delta \tau_c)^2}, \quad (8)$$

где время корреляции $\tau_c = \tau_{\infty} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)$ (E_a – энергия активации), были получены значения дельта (амплитуда флуктуаций ГЭП) для меди и кислорода ${}^{63}\Delta \cong 200$ кГц, ${}^{17}\Delta \cong 24$ кГц и τ_c (обратная частота флуктуаций ГЭП) $\tau_c(T=50 \text{ К}) = 5$ мкс, $\tau_c(T=25 \text{ К}) = 45$ мкс. $E_a = 100(10)$ К. В работе доказано, что данные флуктуации обусловлены низкочастотными перескоками дырок с одного узла решетки на другой.

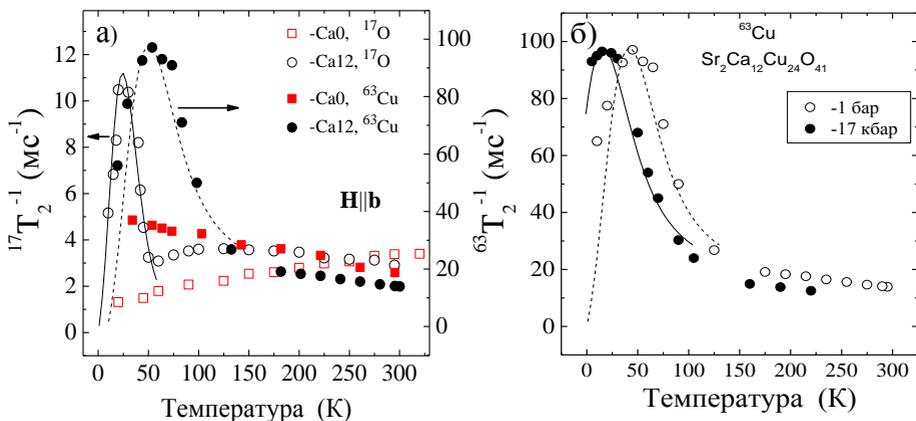


Рисунок 8 – Температурные зависимости $^{17,63}(1/T_2)$ в CaO и Ca12 при $P = 1$ бар – (а). Температурные зависимости $^{63}(1/T_2)$ в Ca12 при $P = 1$ бар и $P = 17$ кбар – (б). Сплошные и штриховые линии – результаты аппроксимации данных выражением (8).

На рисунке 8б 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 $^{63}\Delta \cong 200$ кГц, $\tau_c(T = 15 \text{ K}) = 5$ мкс и $E_a = 34(3)$ К. Как видим, даже сравнительно не высокое 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 .

На рисунке 9 представлены спектры ЯМР ^{17}O в соединениях CaO и Ca12. 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. 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. Было выяснено, что такая необычная форма спектров ЯМР ^{17}O в Ca12 не является дефектом или погрешностью их экспериментальной

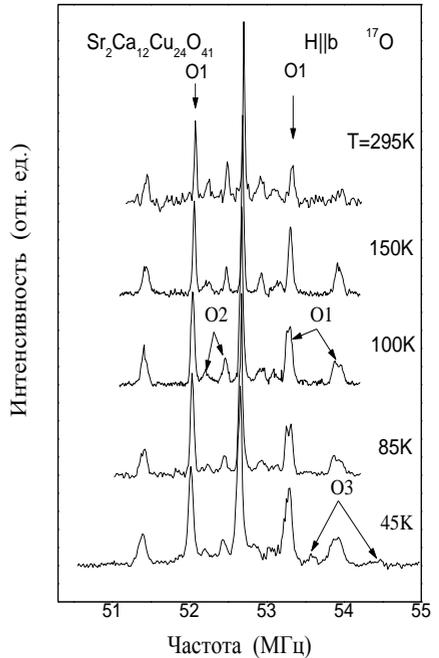
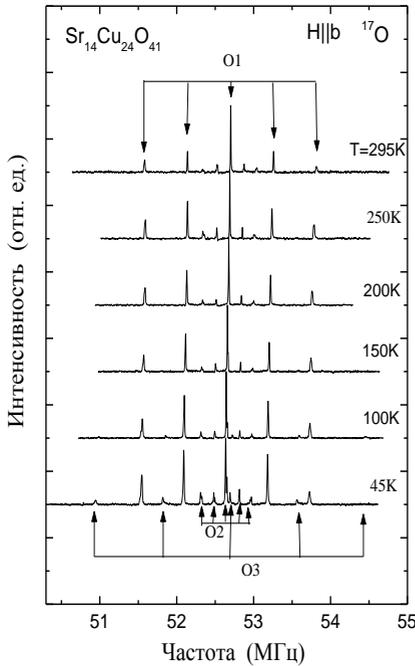


Рисунок 9 – Спектры ЯМР ^{17}O в соединениях Ca0 и Ca12 при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ в температурном диапазоне $T = 45 - 295$ К.

регистрации. Такая форма спектров на рисунке 9 может иметь место, только если в образце имеются области, характеризующиеся повышенными значениями магнитного сдвига K и квадрупольной частоты ν_Q . С другой стороны, в данной работе 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 одновременно с повышенной концентрацией носителей заряда и повышенной спиновой плотностью. В результате экспериментов по двойному резонансу спинового эха (ДРСЭ) было установлено, что размер этих областей (по крайней мере, вдоль одного из пространственных направлений) не превышает трех параметров решетки. Вследствие квазиодномерности структуры спиновых лестниц логично предположить, что области с

повышенной плотностью зарядов и спинов в этих материалах выглядят как характерные полосы (страйпы).

На рисунке 10а представлена зависимость величины спиновой щели в спиновых лестницах La5, Ca0 и Ca12 при $P = 1$ бар и $P = 32$ кбар от концентрации носителей n_{ladder} в слоях Cu_2O_3 . Здесь значения щелей нормированы на величину щели в недопированной лестнице La5. 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 [10]. На этом же рисунке штриховой линией показан этот теоретический результат. Его отличие от полученного в данной работе, возможно, вызвано тем, что он получен в предположении локализации дырок в слоях Cu_2O_3 и изолированности отдельных лестницы друг от друга.

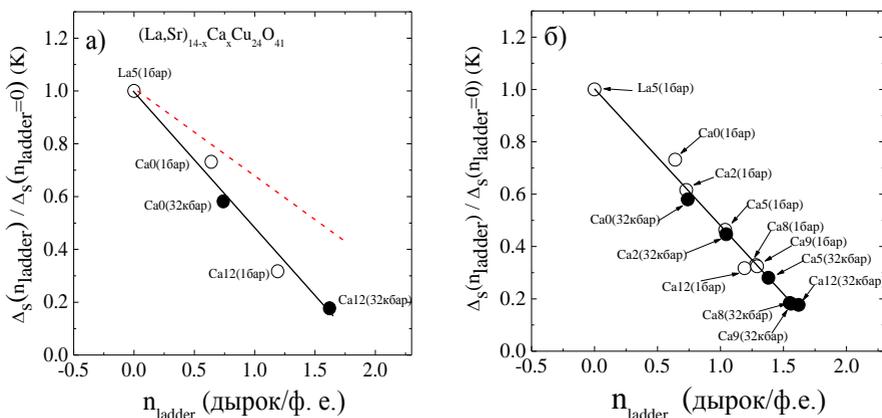


Рисунок 10 – (а) – зависимость нормированной спиновой щели от концентрации дырок в лестничном слое n_{ladder} . Штриховая линия – теоретические оценки величины щели в зависимости от n_{ladder} , полученные в работе [10]; (б) – оценки концентрации дырок в лестничном слое n_{ladder} в составах с $x = 2, 5, 8, 9$ при $P = 1$ бар и 32 кбар, полученные с помощью калибровочной прямой на рисунке 10а.

Использование в качестве калибровочной прямой сплошной линии на рисунке 10а и определенных ранее значений Δ_s в Ca_x позволило

получить оценки значений n_{ladder} во всех исследованных в данной работе составах Сах при $P = 1$ бар и 32 кбар. Результат представлен на рисунке 10б. Таким образом, экспериментально подтверждено, что щель Δ_s уменьшается при увеличении концентрации дырок в лестничном слое.

В работах по измерению электросопротивления в спиновых лестницах Сах ($x \geq 8$) при различных давлениях было установлено, что температуры перехода от металлического характера проводимости к полупроводниковому вдоль лестницы (T_0) и поперек (T^*) существенно зависят от величины приложенного давления [11-13]. Авторы [11-13] получили, что во всех составах Сах обе характеристические температуры понижаются с ростом давления, при этом $T_0 \leq T^*$. Данный результат был проинтерпретирован следующим образом. Ниже T^* одиночные дырки в спиновой лестнице начинают образовывать дырочные пары. Они могут свободно двигаться вдоль лестницы, при этом характер зависимости $\rho_c(T)$ остается металлическим, но удерживаются внутри спиновой лестницы, приводя к полупроводниковому характеру температурной зависимости сопротивления $\rho_a(T)$ ниже $T = T^*$. При $T \leq T_0$ одиночные дырки и дырочные пары постепенно локализуются, их движение даже вдоль лестницы начинает носить полупроводниковый характер. Мы воспользовались этой идеей, добавив только предположение, что ниже T_0 , поскольку движение дырок является квазисвободным, квазичастичные пары не образуются. В работе [14] было показано, что одиночные квазичастицы, обладающие спином $S = 1/2$, в немагнитическом состоянии спиновой лестницы дают кюри-подобный вклад в однородную спиновую восприимчивость:

$$\chi_{s,\text{qp}}(T) \propto \frac{n_{\text{sqp}}(T)}{T} \propto \frac{1}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{qp}}}{T}\right), \quad (9)$$

где n_{sqp} – число неспаренных квазичастиц. Из выражения (9) видно, что при $T \leq T_0$, когда $n_{\text{sqp}} = \text{const}$, в температурной зависимости сдвига ЯМР, пропорционального однородной восприимчивости $\chi_{s,\text{qp}}(T)$, должен возникать кюри-подобный вклад. Этот вклад действительно наблюдается в Са12 под высоким гидростатическим давлением (см. рисунок 3б). Воспользовавшись результатами теоретических работ [7, 14], в которых дано выражение (10) для

температурной эволюции числа одиночных квазичастиц при наличии щели в спектре квазичастичных возбуждений,

$$n_{\text{sqp}}(T) \cong \frac{n_{\text{ladder}}}{2\sqrt{\pi a}} \sqrt{T} \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{qp}}}{T}\right), \quad (10)$$

и получив выражение (11):

$$n_{\text{sqp}}(T = T_0) = n_{\text{ladder}} \sqrt{\frac{T_0}{T^*}} \exp\left(-\frac{T^* - T_0}{T_0}\right), \quad (11)$$

мы оценили число квазичастиц, остающихся неспаренными при $T = T_0$ в составе Ca12 при различных давлениях. $n_{\text{sqp}}(P = 1 \text{ бар}) \approx 0.019 n_{\text{ladder}}(0.0013)$, $n_{\text{sqp}}(P = 20 \text{ кбар}) \approx 0.013 n_{\text{ladder}}(0.00078)$, $n_{\text{sqp}}(P = 30 \text{ кбар}) \approx 0.106 n_{\text{ladder}}(0.0093)$, $n_{\text{sqp}}(P = 32 \text{ кбар}) \approx 0.122 n_{\text{ladder}}(0.0118)$, $n_{\text{sqp}}(P = 36 \text{ кбар}) \approx 0.215 n_{\text{ladder}}(0.0215)$. В скобках указаны абсолютные значения концентрации неспаренных квазичастиц (на атом Cu1) с учетом ранее полученных нами оценок концентрации дырок в Ca12 в зависимости от температуры и давления. Как видно из приведенных оценок, 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. Если остаточный сдвиг, наблюдаемый в составах с $x > 5$ при высоких давлениях действительно связан с одиночными квазичастицами, то он должен определяться следующим выражением:

$$K_{\text{s,b}}(T \leq T_0) = K_{\text{s,b}}^{\text{qp}}(T) = \frac{H_{\text{s,b}}}{\mu_{\text{B}}} \chi_{\text{s}}^{\text{qp}} \propto \frac{H_{\text{s,b}}}{\mu_{\text{B}}} \frac{n_{\text{sqp}}(T = T_0)}{T}. \quad (12)$$

На рисунке 11 представлена зависимость остаточного спинового сдвига $-{}^{63}K_{\text{s,b}}(T = 10 \text{ К})$ в составе Ca12 при температуре $T = 10 \text{ К}$ от концентрации одиночных квазичастиц с давлением P в качестве скрытого параметра. Как и предсказывается выражением (12), наблюдается прямая пропорциональность между величинами $K_{\text{s,b}}(T = 10 \text{ К})$ и $n_{\text{sqp}}(T = T_0)$. Это убедительно доказывает, что низколежащие спиновые возбуждения, наблюдающиеся в составах с высоким содержанием кальция при высоком гидростатическом

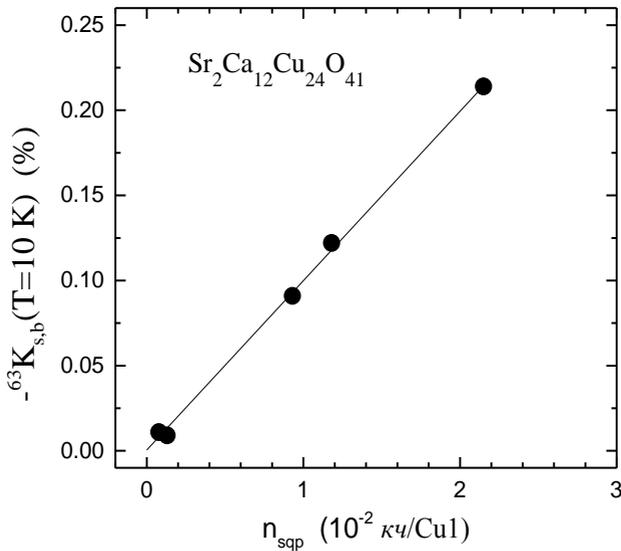


Рисунок 11 – Зависимость остаточного спинового сдвига $-^{63}\text{K}_{\text{s,b}}(T = 10 \text{ K})$ в составе Ca_{12} при температуре $T = 10 \text{ K}$ от концентрации одиночных квазичастиц с давлением P в качестве скрытого параметра.

давлении, – это квазичастицы, остающиеся неспаренными вплоть до самых низких температур.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что высокое гидростатическое давление способствует переносу дырок из цепочечных CuO_2 - в лестничные Cu_2O_3 -слои, тем самым допируя лестницы дополнительными дырками. Кроме того, давление, сокращая межионные расстояния и, тем самым, способствуя сближению или даже перекрытию электронных орбиталей, увеличивает подвижность носителей. Это приводит к двум следствиям: а) к разрушению квазичастичных пар и появлению одиночных неспаренных дырок в области низких температур; б) к переходу составов $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ с $x \geq 8$ при низких температурах из полупроводникового в металлическое состояние. Можно предположить, что именно возникающие 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 им был механизм БКШ.

В пятой главе представлены результаты исследования распределения зарядовой и спиновой плотности, а также структурных искажений в металлооксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$ (BPBO/BPSO) в зависимости от температуры и катионного замещения.

На рисунке 12 представлена кристаллическая структура этих металлооксидов. Она принадлежит к хорошо известному структурному типу перовскитов с общей формулой ABO_3 и 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. Между октаэдрами расположены ионы Ba^{2+} . В идеале она имеет кубическую симметрию (пространственная группа $Pm\bar{3}m$). Однако в зависимости от температуры и катионного беспорядка может достаточно сильно искажаться, приобретая тетрагональную ($I4/mcm$), ромбическую ($Ibmm$) и даже моноклинную ($I2/m$) симметрию. Структурные неоднородности, особенно ярко проявляющиеся в сверхпроводящих составах BPBO/BPSO, могут приводить к неустойчивости однородного по кристаллу состояния электронной

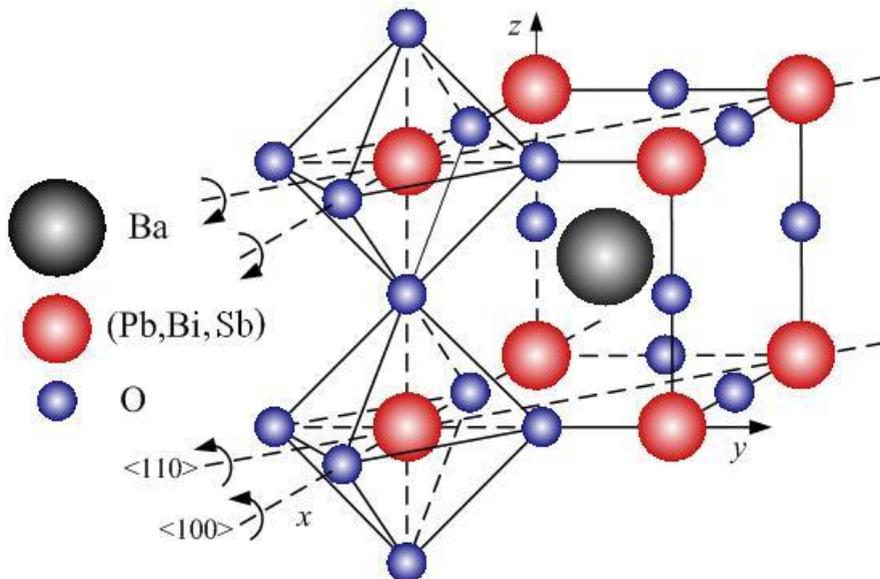


Рисунок 12 – Кристаллическая структура оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$.

системы. В частности, к пространственно неоднородному распределению спиновой плотности носителей заряда. Поэтому очень важно было исследовать локальные искажения в подрешетке Bi(Pb,Sb)O_6 -октаэдров.

Для исследования структурных неоднородностей в ВРВО в качестве зонда использовались ядра изотопов $^{135,137}\text{Ba}$. Ион Ba^{2+} имеет полностью заполненную внешнюю электронную оболочку, следовательно его ядро характеризуется пренебрежимо малым ЯМР-сдвигом. С другой стороны ядра изотопов бария имеют значительные квадрупольные моменты $^{135}\text{Q} = 0.160 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, $^{137}\text{Q} = 0.245 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Эти два фактора делают ядра изотопов $^{135,137}\text{Ba}$ отличными зондами для ЯМР-исследования решеточных искажений в ВРВО. Во всех составах ВРВО было обнаружено сильное уширение ЯМР-спектра ^{137}Ba при понижении температуры, как показано на рисунке 13.

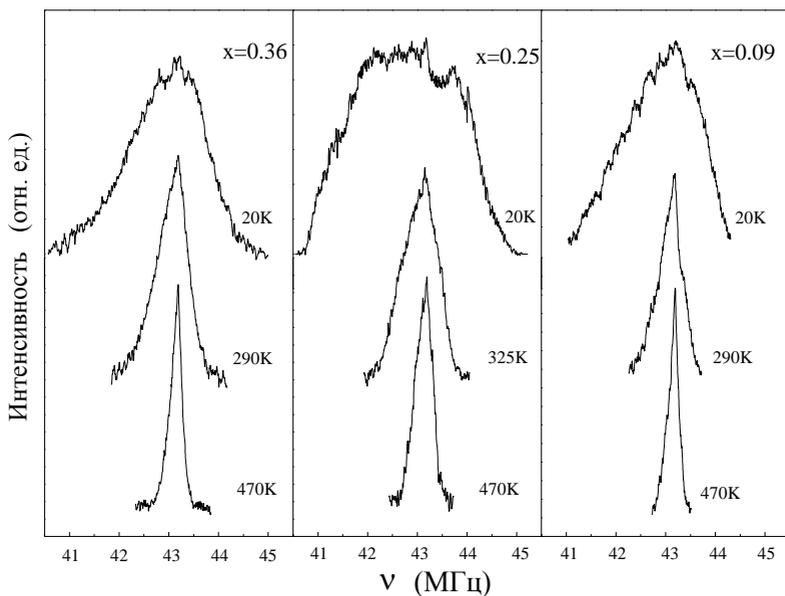


Рисунок 13 – Спектры ЯМР центрального перехода ^{137}Ba в $\text{BaPb}_{1-x}\text{VixO}_3$ (Vix) в поле $H_0 = 91.3 \text{ кЭ}$.

Измеряя спектры на разных изотопах бария $^{135,137}\text{Ba}$, имеющих разные величины квадрупольных моментов, было выяснено, что

уширение линии ЯМР Ва определяется лишь квадрупольными эффектами, а именно: аномальным ростом величины градиента электрического поля на позициях Ва. Теоретическое моделирование спектров с помощью программы Simul [15], представленное на рисунке 14, показало, что спектр металлического состава Bi09 во всем диапазоне температур может быть описан одной линией с параметром асимметрии, близким к единице. В то же время спектры в сверхпроводящем и полупроводниковом составах удается просимулировать не менее чем двумя линиями. Одной с параметром асимметрии $\eta \approx 1$ и второй – с параметром асимметрии $\eta \approx 0.2 - 0.4$. Вес последней возрастает от нуля при $T = 400$ К до 70-60 % при низких температурах. Температурная эволюция этого веса и значений квадрупольных частот представлены на рисунке 15.

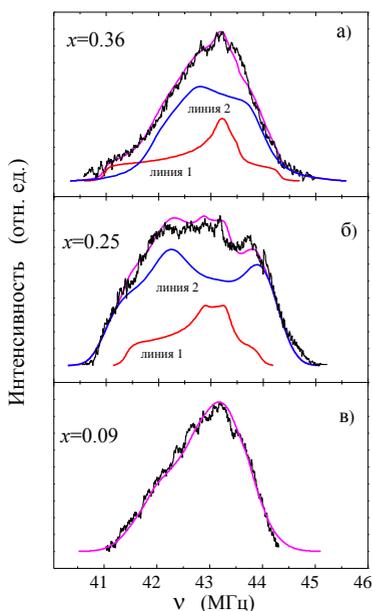


Рисунок 14 – Спектры ЯМР центрального перехода ^{137}Ba , измеренные при $T = 20$ К. Сплошные линии – результаты симуляции спектров.

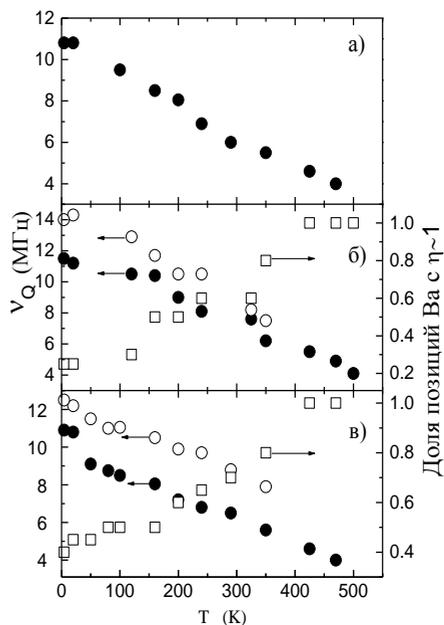


Рисунок 15 – Квадрупольные частоты позиций Ва с различными параметрами асимметрии η (\bullet – $\eta \approx 1$, \circ – $\eta \approx 0.2 - 0.4$) и доля позиций Ва с $\eta \approx 1$ (\square) в $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$: (а) – $x = 0.09$, (б) – $x = 0.25$, (в) – $x = 0.36$.

Расчеты в модели точечных зарядов показали, что только 10 % изменения квадрупольной частоты в оксидах ВРВО можно объяснить термальным сжатием решетки. С другой стороны из более ранних рентгеновских и нейтронных исследований известно, что в ВРВО в зависимости от состава могут реализовываться так называемые вращательные решеточные искажения (тилтинг). Это повороты октаэдров вокруг той или иной оси. Было выяснено, что поворот октаэдров вокруг оси [100] приводит к тетрагональным, а поворот вокруг оси [110] к орторомбическим искажениям решетки. В данной работе было выяснено, что поворот октаэдров вокруг оси [100] приводит к ГЭП в месте расположения ядра Ва с параметром асимметрии $\eta = 1$, а поворот вокруг оси [110] приводит к ГЭП с параметром асимметрии $\eta = 0$. Тем самым было найдено соответствие между областями, имеющими различную симметрию решетки и резонансными линиями, составляющими спектр ЯМР ^{137}Ba . Это позволило исследовать эволюцию этих областей в зависимости от температуры и содержания Вi в образце. Что касается увеличения квадрупольной частоты с понижением температуры почти в три раза (см. рис. 15), то оно объясняется поворотом октаэдров всего на 8 градусов.

В работе также была исследована динамика Vi(Pb)O_6 -октаэдров с помощью измерений СРР ядер ^{137}Ba . Оказалось, что она определяется низкочастотными коллективными флуктуациями Vi(Pb)O_6 -октаэдров, обусловленными термально активированным атомным движением. 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 октаэдров Vi(Pb)O_6 начинается при достаточно низких температурах. Эта энергия возрастает при переходе от металлического к полупроводниковому ВРВО. Было найдено, что амплитуда колебаний угла поворота октаэдров не превышает одного процента от его статического значения.

Кроме бария, для исследования ВРВО/ВРВО в качестве зонда были также использованы ядра свинца и кислорода. На рисунке 16 представлены спектры свинца в составах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Vi}_x\text{O}_3$ с $x = 0, 0.09, 0.12$ и 0.15 . В исходном составе BaPbO_3 наблюдается одиночная симметричная линия (линия А). С добавлением висмута, в спектре свинца возникает широкая линия В, имеющая больший сдвиг, чем

линия *A*. С ростом x происходит перераспределение интенсивностей линий *A* и *B*. Интенсивность первой уменьшается, а второй, наоборот, увеличивается. В работе было показано, что линия *A* соответствует тем ядрам свинца, для которых в первой катионной сфере отсутствуют ионы висмута, а, соответственно, линия *B* – это свинец, у которого такое соседство с висмутом имеется. Данный экспериментальный факт свидетельствует о том, что только попадание Bi в первую координационную сферу свинца увеличивает вблизи последнего спиновую плотность. Присутствие же Bi во второй координационной сфере свинца уже никак не влияет на локальное магнитное поле в месте

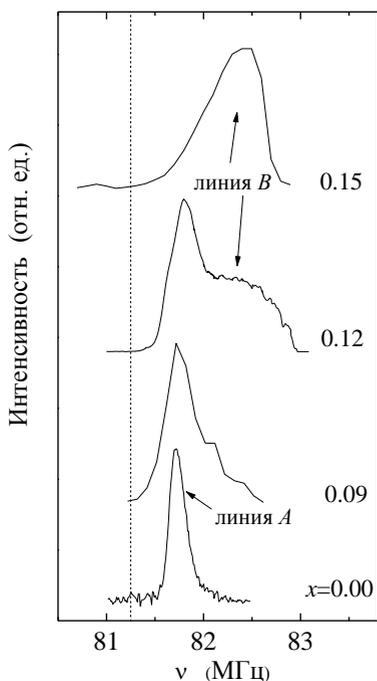


Рисунок 16 – Спектры ^{207}Pb в $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ с $x = 0.0, 0.09, 0.12, 0.15$.

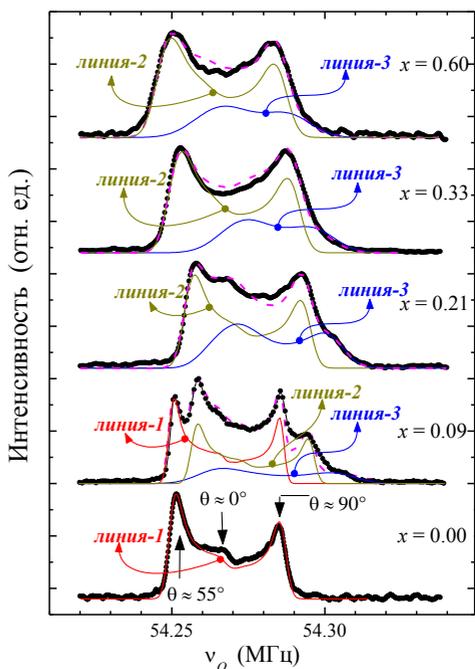


Рисунок 17 – Спектры ЯМР ^{17}O $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ с $x = 0.00, 0.09, 0.21, 0.33, 0.60$ при температуре $T = 20 \text{ K}$ (символы). Сплошная линия – результат симуляции порошковых спектров набором из трех линий (1–3) с различными значениями компонент тензоров сдвига и ГЭП.

расположения ядер Pb. Это означает, что размер неоднородности, создаваемой висмутом, составляет всего лишь 1-2 параметра решетки. Эксперименты по ДРСЭ показали, что распределение спиновой плотности в $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ является локально неоднородным. Поэтому логично предположить, что эту неоднородность создают именно статистически равномерно распределенные по кристаллу ионы висмута.

Неоднородность распределения спиновой плотности в ВРВО/ВРСО подтверждается и спектрами ядер изотопа кислорода ^{17}O . На рисунке 17 представлены спектры ЯМР ^{17}O в образцах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ при различной концентрации висмута. Для исходного оксида $x = 0$ форма линии имеет характерный двугорбый вид и может быть просимулирована одной линией. В оксидах с $x > 0$ с появлением висмута магнитная эквивалентность позиций атомов кислорода нарушается. Спектры становятся возможным описать не менее чем тремя линиями. На основе расчета вероятностей попадания висмута в первую, вторую и третью катионные сферы было показано, что природа этих трех линий, необходимых для симуляции спектров следующая: «*линия-1*» соответствует атомам кислорода, у которых в двух первых катионных сферах отсутствует Bi; «*линия-2*» – атомам кислорода, у которых во второй катионной сфере присутствуют ионы висмута, но отсутствуют в первой; «*линия-3*» – атомам кислорода, имеющим Bi в первой катионной сфере.

Затем такая идентификация линий была доказана с использованием метода ДРСЭ. Данный эксперимент выполнялся следующим образом. Сначала записывался спектр ЯМР обычным методом от всех ядер кислорода, входящих в образец (см. рис. 18а). Затем регистрировался спектр кислорода при одновременном возбуждении ядер свинца на той или иной резонансной частоте. В этом случае кислород, расположенный рядом с таким свинцом не дает вклад в общий спектр кислорода, поэтому такой спектр меньше по интенсивности спектра от всех ядер свинца. Вычитая из более интенсивного спектра менее интенсивный, получаем спектр только от тех ядер кислорода, которые находятся вблизи свинца, ядра которого возбуждались в ходе эксперимента ДРСЭ. Результат вычитания показан на рисунке 18б. Таким образом, ДРСЭ-эксперименты позволяют для каждого ядра кислорода, вносящего вклад в одну из трех линий (1 – 3), определить, на какой частоте резонирует соседствующее с ним ядро свинца.

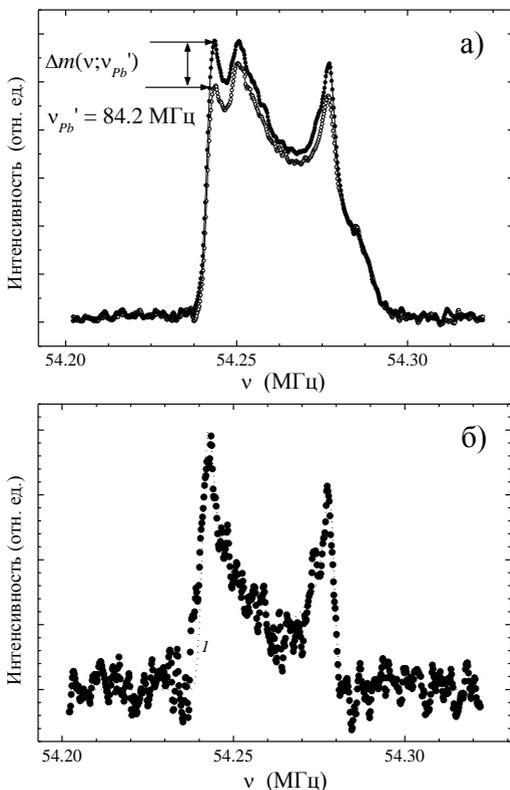


Рисунок 18 – (а) – спектр кислорода ^{17}O в $\text{BaPb}_{0.91}\text{Bi}_{0.09}\text{O}_3$, записанный обычным методом спигового эха – (-●-); спектр кислорода ^{17}O , полученный при одновременном возбуждении ядер ^{207}Pb на частоте $\nu_{\text{Pb}} = 84.2$ МГц – (-○-). (б) – разность двух спектров, представленных на рисунке 18а.

Использование ранее полученных данных о соответствии резонансных частот свинца наличию или отсутствию в его ближайших соседях ионов висмута показало правильность интерпретации природы линий кислорода 1 – 3, данной выше. В оксидах ВРСО спектры кислорода также симулировались с помощью трех линий. Идентификация этих линий выполнялась с помощью ДРСЭ-экспериментов. В ВРСО, как и в ВРВО, резонансная линия с большим сдвигом соответствует атомам кислорода, имеющим Sb в первой катионной сфере.

При переходе к сверхпроводящим составам ВРВО наблюдается аномально быстрый рост скорости спин-спиновой релаксации ядер

свинца, и ЯМР сигнал от них перестает быть наблюдаемым с помощью традиционного метода ЯМР. Вследствие этого невозможно определить, как меняется спиновый сдвиг (а следовательно и плотность состояний на уровне Ферми) в зависимости от x . Для преодоления этой проблемы в работе использовался метод ДРСЭ. Данный эксперимент проводился в два этапа (см. рис. 19). На первом этапе с помощью обычной двухимпульсной последовательности регистрировался спектр кислорода $^{17}M(2\tau)$, показанный на рисунке 20.

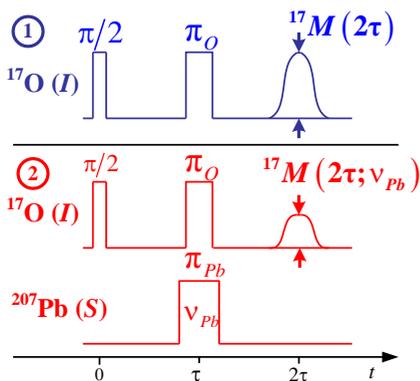


Рисунок 19 – Импульсные последовательности для экспериментов по двойному ^{17}O – ^{207}Pb резонансу спинового эха.

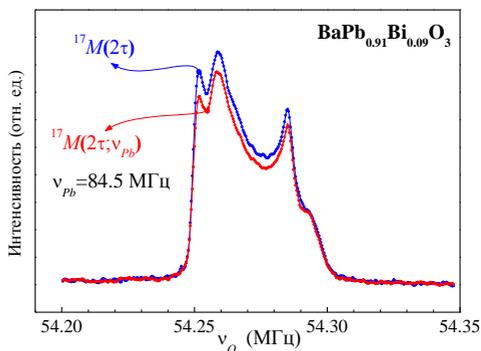


Рисунок 20 – Спектры кислорода ^{17}O в $Bi_{0.9}$, записанные с помощью импульсных последовательностей (1) и (2) на рис. 19.

На втором этапе спектр кислорода $^{17}M(2\tau, \nu_{Pb})$ записывался при одновременном возбуждении ядер свинца на частоте ν_{Pb} . Отношение интенсивностей этих двух спектров, записанных при разных условиях, называется сигналом ДРСЭ $m(2\tau, \nu_{Pb}) = ^{17}M(2\tau, \nu_{Pb}) / ^{17}M(2\tau)$. Он определяет число возбуждаемых ядер свинца на частоте ν_{Pb} , т. е. интенсивность спектра свинца: $^{207}Int(\nu_{Pb}) = 1 - m(2\tau, \nu_{Pb})$. Проведя вышеописанный эксперимент при разных частотах ν_{Pb} , получим спектр ЯМР свинца. Таким способом были записаны спектры ЯМР ^{207}Pb в сверхпроводящих и полупроводниковых составах ВРВО. Они представлены на рисунке 21. Определив по спектрам спиновый сдвиг, можно далее найти концентрационную зависимость $N(E_F)$, поскольку:

$^{207}\text{K}_s \propto \chi_{s,\text{loc}} \propto 2\mu_B^2 \langle N(E_F) \rangle$. Эта зависимость представлена на рисунке 22. Ее величина достигает максимума $N(E_F) \approx 0.19$ (эВ спин) $^{-1}$ в составах $x \approx (0.15 - 0.18)$, по концентрации Вi достаточно близких к оксиду $x \approx 0.25$ с максимальным T_c . Следует отметить, что при столь малом значении $N(E_F)$ в случае 3D характера движения электронов проводимости в оксиде ферми-жидкостные поправки, связанные с эффектом обменного усиления спиновой восприимчивости $\chi_s = 2\mu_B^2 N(E_F)/(1 - JN(E_F))$, являются несущественными.

Что касается оксидов ВРСО, в них сигнал ЯМР от ^{207}Pb наблюдался во всех исследованных составах, поэтому не было необходимости использовать метод ДРСЭ. Величина $N(E_F)$ в ВРСО достигает максимума $N(E_F)_{\text{max}} \approx 0.22$ (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.

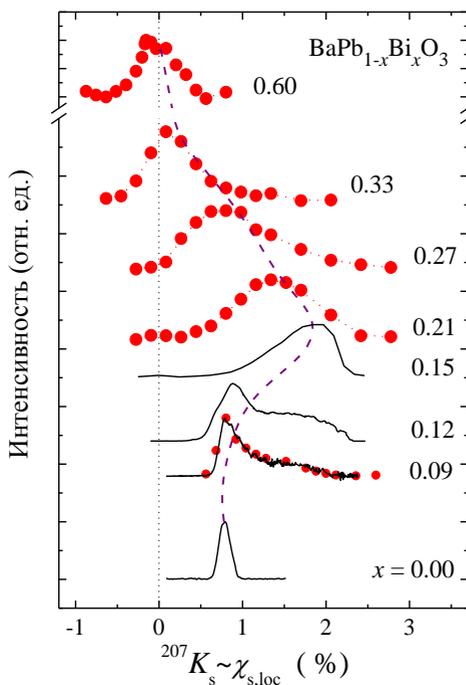


Рисунок 21– Спектры ЯМР ^{207}Pb , измеренные в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ в области $T = (10 - 20)$ К с использованием методик $^{17}\text{O} - ^{207}\text{Pb}$ ДРСЭ ($x = 0.09, 0.21, 0.27, 0.33, 0.60$) и спинного эха ($x = 0.00, 0.09, 0.12, 0.15$). Штриховая линия указывает положение первого момента неоднородно уширенных линий ЯМР ^{207}Pb в исследованных оксидах.

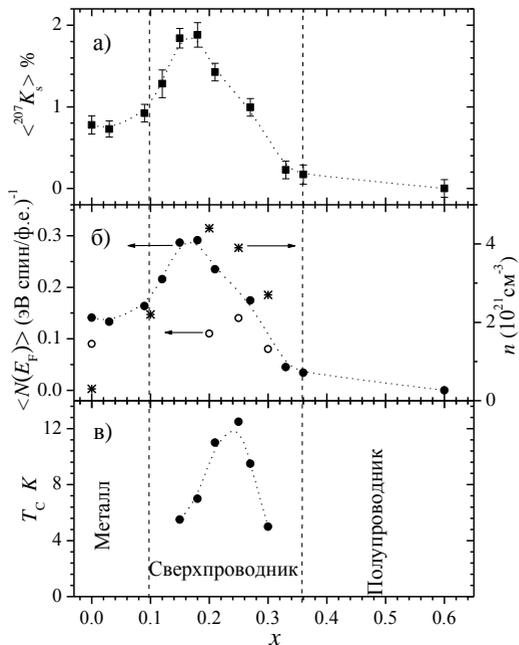


Рисунок 22 – Зависимости от концентрации Bi в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$: а) среднего сдвига Найта $\langle {}^{207}K_s \rangle$; б) плотности состояний на уровне Ферми $\langle N(E_F) \rangle$ по данным ЯМР ${}^{207}\text{Pb}$ – (●) и теплоемкости – (○) [16], (*) – плотности носителей заряда n ; в) температуры сверхпроводящего перехода T_c .

Информация о неоднородном распределении спиновой плотности в ВРВО/BPSO также была получена из измерений констант гомоядерного свинец – свинец и гетероядерного свинец – кислород спин-спинового взаимодействия. Для этого была записана кривая затухания спинового эха ${}^{207}M(2\tau)$ в оксидах ВРВО/BPSO. Результаты представлены на рисунке 23. Как видно из рисунка, это затухание носит осциллирующий характер. В случае малой концентрации изотопа свинца ${}^{207}\text{Pb}$ эти осцилляции описываются следующим выражением:

$${}^{207}M(2\tau) = A \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^*}\right) \left(\alpha + \beta \cos({}^{\text{Pb-Pb}}J_1\tau)\right), \quad (13)$$

где T_2^* – время спин-спиновой релаксации, ${}^{\text{Pb-Pb}}J_1$ – гомоядерное свинец – свинец спин-спиновое взаимодействие. Из аппроксимации данных на рисунке 23 было найдено, что ${}^{\text{Pb-Pb}}J_1$ как для ВРВО, так и для ВPSO составляет примерно 100 кГц. Отметим, что осцилляции в спаде сигнала эха могут появиться только тогда, когда выполняется соотношение $|(v_i - v_j)| \gg |{}^{\text{Pb-Pb}}J_1|$, где v_i и v_j – это резонансные частоты ядер свинца, между которыми имеет место спин-спиновое

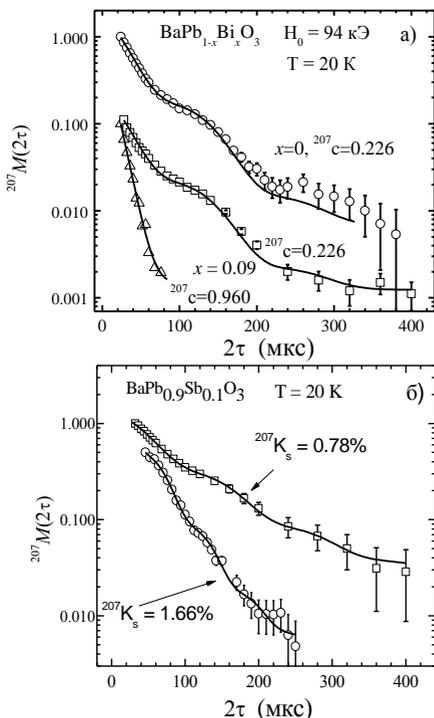


Рисунок 23 – (а) затухание амплитуды спинового эха ядер свинца $^{207}M(2\tau)$ в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ с ростом интервала времени задержки τ в импульсной последовательности $\pi/2 - \tau - \pi$, формирующей сигнал эха: \circ – $x = 0$, содержание изотопа свинца ^{207}Pb $^{207}c = 0.226$; \square – $x = 0.09$, $^{207}c = 0.226$; Δ – $x = 0.09$; $^{207}c = 0.96$. (б) 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 $^{207}K_s = 1.66\%$. Сплошные кривые – результат аппроксимации данных $^{207}M(2\tau)$ выражением (13).

взаимодействие. В противном случае в гамильтониане спин-спинового ядерного взаимодействия нельзя будет опустить несекулярные члены, ответственные за так называемые флип-флоп переходы в гомоядерной спин-спиновой системе. При этом никаких биений наблюдаться не будет. Таким образом, значение 100 кГц – это оценка снизу величины неоднородности спиновой плотности на расстоянии параметра решетки a . Однако в этом выражении стоит знак много больше, поэтому на практике биения наблюдаются, когда $|(v_i - v_j)|$ составляет 3 – 5 значений $^{Pb-Pb}J$. Это означает, что неоднородность спиновой плотности на расстоянии параметра решетки в ВРВО является порядка ширины резонансной линии свинца в BaPbO_3 . На рисунке 23б приведена также кривая затухания спинового эха, измеренная на участке спектра свинца с большим сдвигом $^{207}K_s = 1.66\%$. Этому сдвигу соответствуют ядра свинца, расположенные в непосредственной близости от атомов висмута. Анализ биений на этой кривой приводит к значению $^{Pb-Pb}J_1 = 200$ кГц, свидетельствуя о том, что вблизи ионов Bi

распределение спиновой плотности является существенно более неоднородным, чем вдали от них.

Константы гетероядерного кислород – свинец спин-спинового взаимодействия ^{O-Pb}a в $VaPb_{1-x}Bi_xO_3$, $x = 0, 0.09$ и в $VaPb_{0.90}Sb_{0.10}O_3$ были измерены с использованием метода ДРСЭ. Если записывать сигнал ДРСЭ $m(2\tau, \nu_{Pb}) = {}^{17}M(2\tau, \nu_{Pb}) / {}^{17}M(2\tau)$, изменяя расстояние между импульсами τ , то при определенных условиях зависимость этого сигнала от τ будет представлять собой затухающую синусоиду:

$$m(2\tau, \nu_{Pb}) = M_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \left(\alpha + \beta \cos\left(^{O-Pb}a\tau\right)\right) + const. \quad (14)$$

Одно из основных условий – наличие изолированных пар ядер ^{17}O – ^{207}Pb , существование которых действительно возможно при малых концентрациях ЯМР изотопов в образце – $^{207}c = 0.226$; $^{17}c \approx 0.15$. Экспериментальные данные, приведенные на рисунке 24 для оксида $VaPbO_3$, иллюстрируют основные особенности затухания сигналов ДРСЭ $m(2\tau; \nu_{Pb})$ для исследованных оксидов $VaPb_{1-x}Bi_xO_3$. Константы $^{O-Pb}a = 4.5$ кГц в $VaPb_{1-x}Bi_xO_3$ и $VaPb_{0.90}Sb_{0.10}O_3$ были получены в результате аппроксимации данных выражением (14).

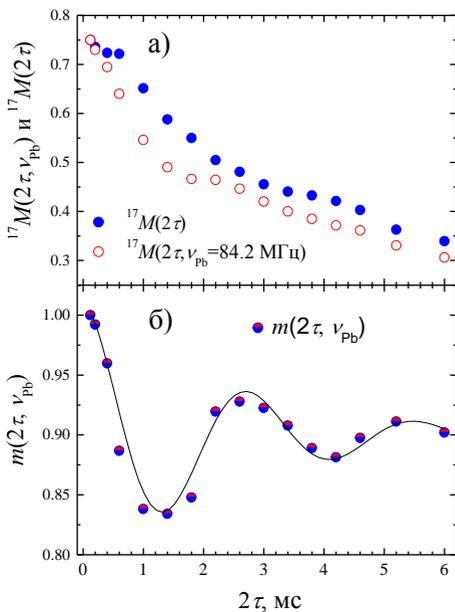


Рисунок 24 – (а) – зависимости амплитуды сигнала спинового эха (○) – ${}^{17}M(2\tau, \nu_{Pb})$ и (●) – ${}^{17}M(2\tau)$ от времени задержки между импульсами τ , при $T = 20$ К и $\nu_{Pb} = 84.2$ МГц в $VaPbO_3$. (б) – сигнал ДРСЭ $m(2\tau, 84.2 \text{ МГц}) = {}^{17}M(2\tau, 84.2 \text{ МГц}) / {}^{17}M(2\tau)$; сплошная линия – результат аппроксимации данных выражением (14).

Подводя итог исследования ВРВО/ВРСО оксидов, отметим, что проблемы с объяснением температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c в ВРВО в рамках теории БКШ связывали со слишком малыми значениями плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$. Но для оценок T_c использовалось значение $N(E_F)$, усредненное по кристаллу. В данной работе было показано, что вблизи ионов V_i формируется повышенная спиновая плотность, которая пропорциональна $N(E_F)$. Если использовать эти увеличенные значения плотности состояний, то все объясняется в рамках БКШ. С появлением висмута в кристалле возникают сверхпроводящие кластеры. Когда они перекрываются, то возникает сверхпроводящий перколяционный переход во всем кристалле.

В заключении сформулированы наиболее значимые результаты диссертационной работы.

1. Экспериментально установлено, что в спин-лестничной системе $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ кроме триплетных спиновых возбуждений, характеризующихся 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 $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ в зависимости от температуры, содержания кальция и давления. Выяснено, что основная роль высокого гидростатического давления в формировании сверхпроводящего состояния в $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ 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 $\text{BaPb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ имеют место локальные искажения кристаллической структуры, связанные с поворотами октаэдров $\text{V}(\text{Pb})\text{O}_6$ вокруг осей кубической решетки $[100]$ и $[110]$. Установлено, что в сверхпроводящих и полупроводниковых оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ 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 $\text{BaPb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ традиционными одночастотными импульсными методами ЯМР-спектроскопии. В результате этого установлено, что величина плотности состояний вблизи энергии Ферми, $N(E_F)$, в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{V}_x(\text{Sb})_x\text{O}_3$ 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. Перекрытие 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.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- [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 // Mater. Res. Bull. – 1988. – V.23, №9. – P. 1355-1365.
- [2] Dagotto, E. Superconductivity in ladders and coupled planes // E. Dagotto, J. Riera, D. Scalapino // Phys. Rev. B. – 1992. – V.45, №10. – P. 5744-5747.
- [3] 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 // J. Phys. Soc. Jpn. – 1996. – V.65, №11. – P. 3474-3477.
- [4] 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, et al. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1996. – V.65, №9. – P. 2764-2767.
- [5] 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 Commun. – 1975. – V.17,

№1. – P. 27-28.

[6] 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.

[7] Troyer, M. Thermodynamics and spin gap of the Heisenberg ladder calculated by the look-ahead Lanczos algorithm / M. Troyer, H. Tsunetsugu, D. Wurtz // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V.50, №18. – P. 13515-13527.

[8] 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 // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V.59, №7. – P. 4803-4806.

[9] Naef, F. Nuclear spin relaxation rates in two-leg spin ladders / F. Naef, X. Wang // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V.84, №6. – P. 1320-1323.

[10] Noack, R.M. Correlations in a two-chain Hubbard model / R.M. Noack, S.R. White, D.J. Scalapino // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – V.73, №6. – P. 882-885.

[11] Pressure-induced dimensional crossover and superconductivity in the hole-doped two-leg ladder compound $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ / T. Nagata, M. Uehara, J. Goto, et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V.81, №5. – P. 1090-1093.

[12] Pseudogap and collective mode in the optical conductivity spectra of hole-doped ladders in $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ / T. Osafune, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, S. Tajima // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V.82, №6. – P. 1313-1316.

[13] Electronic phase diagram of a hole-doped two-leg ladder system, $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ / N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, et al. // *Europhysical Letters.* – 2002. – V.58, №5. – P. 758-763.

[14] Thermodynamics of the t - J ladder: a stable finite-temperature density matrix renormalization group calculation / B. Ammon, M. Troyer, T.M. Rice, N. Shibata // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V.82, №19. – P. 3855-3858.

[15] Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2018663091. Simul 2018 / А.П. Геращенко, С.В. Верховский, А.Ф. Садыков и др. // Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 22.10.2018 г.

[16] Itoh, T. Specific heat and superconductivity in $\text{BaPb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{O}_3$ / T. Itoh, K. Kitazawa, S. Tanaka // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1984. – V.53, №8. – P. 2668-2673.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

A1. 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.

A2. An NMR approach to the superconducting regime of the spin ladder compound $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ / Y. Piskunov, D. Jerome, P. Auban-Senzier, G. Dhalle, A. Revcolevschi // *European Physical Journal B.* – 2000. – V.13, №3. – P. 417-

420.

- A3. (Sr/Ca)₁₄Cu₂₄O₄₁ spin ladders studied by NMR under pressure / Y. Piskunov, D. Jerome, P. Auban-Senzier, P. Wzietek, C. Bourbonnais, U. Ammerhal, G. Dhalenne, A. Revcolevschi // *Eur. Phys. J. B.* – 2001. – V.24. – P. 443-456.
- A4. Two prototypes of one-dimensional conductors: (TM)(2)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.
- A5. Spin excitations in the (Sr,Ca)₁₄Cu₂₄O₄₁ family of spin ladders: ⁶³Cu and ¹⁷O NMR studies under pressure / Y. Piskunov, D. Jerome, P. Auban-Senzier, P. Wzietek, A. Yakubovsky // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V.69, №1. – P.014510(12).
- A6. Hole redistribution in Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁ (x=0,12) spin ladder compounds: ⁶³Cu and ¹⁷O NMR studies under pressure / Y. Piskunov, D. Jerome, P. Auban-Senzier, P. Wzietek, A. Yakubovsky // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V.72, №6. – P. 064512(8).
- A7. Неоднородное состояние электронной системы в сверхпроводящем купрате Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁: ⁶³Cu, ¹⁷O ЯМР исследование / Ю.В. Пискунов, В.В. Оглобличев, С.В. Верховский // *Письма в ЖЭТФ.* – 2007. – Т.86, №11. – P. 850-855.
- A8. Магнитная структура низкоразмерного магнетика NaCu₂O₂: исследование методами ЯМР ^{63,65}Cu, ²³Na / А.Ф. Садыков, А.П. Герашенко, 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.
- A9. ЯМР-исследование парамагнитного состояния низкоразмерных магнетиков LiCu₂O₂ и NaCu₂O₂ / А.Ф. Садыков, Ю.В. Пискунов, А.П. Герашенко, В.В. Оглобличев, А.Г. Смольников, С.В. Верховский, И.Ю. Арапова, З.Н. Волкова, К.Н. Михалев, А.А. Буш // *Журнал экспериментальной и теоретической физики.* – 2017. – Т.151, №2. – С. 335-345.
- A10. ¹⁷O NMR study of the triangular lattice antiferromagnet CuCrO₂ / V.V. Oglolichiev, 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. Belozherov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2018. – V.458. – P. 1-9.
- A11. Local distortions of the BiO - octaedr sublattice of BaPb_xBi_{1-x}O₃ as seen by ¹³⁷Ba 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.

- A12. 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.
- A13. ^{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(8).
- A14. 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.
- A15. Косвенное взаимодействие между ядерными спинами ^{207}Pb – ^{207}Pb и ^{17}O – ^{207}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.
- A16. 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.
- A17. 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.
- A18. Косвенное гетероядерное ^{17}O - ^{207}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.
- A19. 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.
- A20. 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.

Отпечатано на Ризографе ИФМ УрО РАН тир. 100 экз. Заказ № 33

Объем 1 печ. л. Формат 60x84 1/16

620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18