

НИЗКОЧАСТОТНАЯ ДИНАМИКА РЕШЕТКИ В ОКСИДАХ $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ ПО ДАННЫМ ЯМР ^{39}K

К.Н.Михалев, С.В.Верховский, А.П.Герашенко, Ю.В.Пискунов,
А.Ю.Якубовский⁺, А.П.Русаков*

Институт физики металлов Уральского отделения РАН
620219 Екатеринбург, Россия

⁺Российский научный центр "Курчатовский институт"
123182 Москва, Россия

*Московский институт стали и сплавов, 117026 Москва, Россия

Поступила в редакцию 13 июля 1999 г.

Времена спин-решеточной релаксации (T_1) были измерены в нормальной области температур (20 – 300 К) в $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ ($x = 0.3, 0.4, 0.5$). Обнаружен существенный вклад в скорость спин-решеточной релаксации, связанный с динамическими локальными искажениями кристаллической решетки вблизи атомов калия. Энергия активации этого процесса возрастает при уменьшении концентрации калия, а частота решеточных возбуждений уменьшается. Обсуждается природа низкочастотной динамики решетки.

PACS: 63.20.-e, 74.25.-k

Кубический перовскит $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ демонстрирует наивысшую температуру сверхпроводящего перехода ($T_C \sim 28$ К, $x \sim 0.4$) для оксидов, не содержащих меди [1,2]. Характерной особенностью этой системы является также отсутствие локальных магнитных моментов и метал-кислородных плоскостей, определяющих в значительной степени высокие температуры сверхпроводящего перехода (T_C) в медных оксидах.

Действительно, в ряде работ [3,4] показано, что наблюдаемые величины T_C могут быть объяснены в рамках теории Бардина-Купера-Шриффера (БКШ) в приближении сильной связи. Однако константу электрон-фононной связи авторы [3,4] получили, используя данные зонных расчетов [5], где рассматривают идеальную кристаллическую решетку как основу расчета. В качестве критерия верности используемого приближения были взяты оценки плотности электронных состояний из удельной теплоемкости. Разброс этих данных весьма велик [6,7]. Совсем недавно появилась экспериментальная работа по оптической спектроскопии этой системы [8], где константа электрон-фононного взаимодействия в нормальной области температур оказалась много меньше ($\lambda = 0.2$), чем ранее считали, что делает невозможным использование приближения сильной связи для расчета T_C .

В последнее время появились данные, свидетельствующие о том, что реальная структура рассматриваемой системы существенно отличается от идеальной. В работе [9] проведено исследование соединения $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ методом EXAFS, чувствительным к локальным искажениям решетки. Было показано, что в этом соединении существуют ангармонические колебания конечного числа BiO_6 -октаэдров с частотами, значительно меньше фононных.

Метод ядерного магнитного резонанса наиболее информативен при изучении локальных структурных статических и динамических искажений в твердых телах.

В предыдущей нашей работе [10], в частности, было показано, что скорость спин-решеточной релаксации ^{137}Ba в $\text{BaPb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{O}_3$ в области температур ниже 100 К ведет себя по экспоненциальному закону, что было связано с термической активацией локального движения групп октаэдров ViO_6 , энергия активации которого возрастает по мере приближения к полупроводниковому составу.

В данной работе мы обсуждаем поведение скоростей спин-решеточной релаксации ^{39}K в нормальной области температур в $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$. ^{39}K является чрезвычайно удобным ядром для использования в методике ЯМР. Обладая спином $I = 3/2$, оно чувствительно к локальным нарушениям зарядового распределения в решетке. В то же время малая величина квадрупольного момента предполагает наличие узкой линии ЯМР и как следствие – простоту и достоверность измерения времен релаксации.

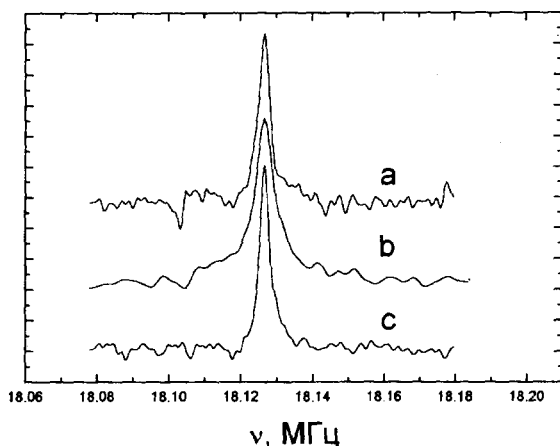


Рис.1. Спектры ЯМР ^{39}K в исследуемых оксидах $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ при $T = 295\text{ K}$: а) $x = 0.5$; б) $x = 0.4$; в) $x = 0.3$

Спектры ЯМР ^{39}K серии образцов $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ были записаны в интервале температур 20–300 К на импульсном спектрометре ЯМР с квадратурной схемой регистрации сигнала, с использованием импульсной последовательности $\pi/2 - \tau - \pi - \text{эхо}$ и последующим фурье-преобразованием половины эха. Время спин-решеточной релаксации T_1 измерялось с использованием насыщающей последовательности.

Спектры ЯМР ^{39}K в $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ при комнатной температуре представлены на рис.1. Спектр представляет собой узкую одиночную линию шириной на половине высоты 3 кГц. Ширина линии не зависит от концентрации калия и незначительно возрастает при понижении температуры. Сдвиг линии (положение максимума) равен нулю и не зависит ни от концентрации, ни от температуры.

Малую ширину линии на половине высоты для составов с $x = 0.4, 0.5$ и для состава с $x = 0.3$ при $T > 170\text{ K}$, а также отсутствие квадрупольных сателлитов можно объяснить кубической симметрией окружения калия для этих составов и температур согласно фазовой диаграмме [11]. Независимость положения линии ЯМР ^{39}K от концентрации и температуры можно понять, если предположить, что s -электроны калия не участвуют в формировании зоны проводимости, что согласуется с зонными расчетами, по крайней мере для образца $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$. Однако известно, что проводимость системы $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ существенно зависит от концентрации калия: для $x > 0.4$ это – металлическая проводимость, а $x = 0.3$ соответствует полупроводниковому поведению электросопротивления. Таким образом, следовало ожидать

концентрационной зависимости сдвига. В то же время, как следует из фазовой диаграммы [11], для образца с $x = 0.3$ имеет место структурный переход при $T = 170$ К из кубической фазы (высокие температуры) в орторомбическую. В этом случае в орторомбической фазе, по оценкам, следует ожидать появления двух дополнительных спутных линий в спектре ЯМР ^{39}K , соответствующих квадрупольной частоте $\nu_Q = 0.2 - 0.3$ МГц и дополнительного квадрупольного уширения линии центрального перехода. Этого в эксперименте не наблюдается. Можно предположить либо большую погрешность в определении температуры структурного перехода для данного состава при составлении фазовой диаграммы, либо усреднение квадрупольного взаимодействия быстрым локальным движением с частотами выше характерных ЯМР частот.

На рис.2 приведена температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации T_1^{-1} для трех исследуемых образцов. Полученные зависимости немонокотонны, и для каждой кривой можно выделить характерный максимум в поведении этой величины. Амплитуда максимума существенно возрастает при уменьшении x . Возрастает также и температура, которой соответствует максимум. Подобная аномалия в поведении скорости спин-решеточной релаксации может быть связана либо со структурными изменениями в образце, либо с движением самого ядра или атомов в ближайшем окружении. Поскольку для составов с $x = 0.5$ и с $x = 0.4$, согласно фазовой диаграмме, структура кубическая и не меняется на всем температурном интервале, следует предположить, что наблюдаемый максимум связан с локальным движением атомов в решетке. Запишем выражение для скорости релаксации в виде двух основных вкладов:

$$T_1^{-1} = T_{1e}^{-1} + T_{1Q}^{-1}. \quad (1)$$

Здесь T_{1e}^{-1} – вклад, обусловленный взаимодействием ядерных спинов с электронами проводимости (корринговский вклад); T_{1Q}^{-1} – вклад, связанный с взаимодействием квадрупольного момента калия с градиентом электрического поля (ГЭП), модулированным движением в решетке.

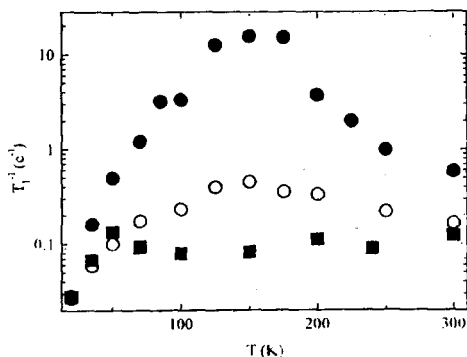


Рис.2. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации ^{39}K в $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$; ● – $x = 0.3$; ○ – $x = 0.4$; ■ – $x = 0.5$

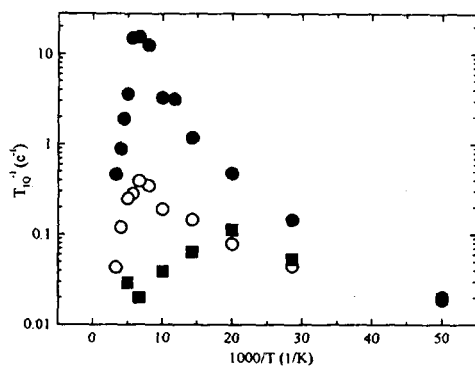


Рис.3. Зависимость вклада в скорость спин-решеточной релаксации ^{39}K в $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$, связанного с движением в решетке T_{1Q}^{-1} , от обратной температуры ● – $x = 0.3$; ○ – $x = 0.4$; ■ – $x = 0.5$

Для калия, у которого во внешней оболочке имеется только s -электрон, корринговский вклад пропорционален квадрату плотности s -состояний:

$$T_{1c}^{-1} = 2h\gamma^2 k_B H_s^2 N_s^2(E_F) T, \quad (2)$$

где h – постоянная Планка, k_B – постоянная Больцмана, H_s – наведенное электронами зоны проводимости сверхтонкое поле на атоме калия, $N_s(E_F)$ – плотность электронных состояний на уровне Ферми, T – температура. Этот вклад может быть выделен, по крайней мере, для состава $Ba_{0.5}K_{0.5}BiO_3$, который по фазовой диаграмме близок к металлу. Действительно, как видно из рис.2, корринговский вклад в скорость спин-решеточной релаксации будет преобладающим для этого образца в области температур $T < 20$ К и $T > 100$ К. Взяв разумное значение сверхтонкого поля $H_s = 5.8 \cdot 10^5$ Э [12], из (2) оценим плотность электронных состояний на уровне Ферми: $N_s^2(E_F) \sim 0.2$ эВ⁻¹. Эта величина, по крайней мере, на порядок меньше разумных значений плотности состояний для этого соединения, что подтверждает результаты зонных расчетов [5], из которых следует, что вклад s -электронов калия в суммарную плотность электронных состояний близок к нулю. Малость этой величины и то, что значения скорости релаксации для всех исследуемых образцов при $T = 20$ К практически совпадают, позволяет предположить, что корринговский вклад одинаков для всех исследуемых образцов, и вычесть его из экспериментальных данных.

На рис.3 представлен результат после вычитания электронного вклада в скорость релаксации. Видно, что максимум в температурной зависимости скорости релаксации смещается в область больших температур при уменьшении концентрации калия (x), при этом также существенно возрастает амплитуда изменения этой величины. Предположим, что релаксацию вызывает флуктуация градиента электрического поля в месте нахождения ядра – зонда (калия). Введем характерное время корреляции τ_c или время жизни одиночного решеточного возбуждения. В наиболее простом виде выражение для скорости релаксации квадрупольного момента можно получить, предполагая экспоненциальное затухание корреляционной функции решеточных колебаний $G^{(q)}(t) = G^{(q)}(0) \exp(-t/\tau_c)$. Тогда в пределе быстрого движения при $\tau_c^{-1} \gg \omega_0$, где ω_0 – резонансная частота, мы можем записать [13]:

$$T_{1Q}^{-1} = 12\nu_Q^2 \tau_c. \quad (3)$$

Здесь ν_Q – квадрупольная частота; $\nu_Q = 3e^2qQ/h2I(2I+1)$; eq – главное значение тензора ГЭП, eQ – квадрупольный момент ядра, I – спин ядра.

Предположим также, что время корреляции зависит от температуры и энергии активации решеточных колебаний, следуя закону Аррениуса:

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E_A/kT). \quad (4)$$

Имея в виду (3) и (4), можно ожидать линейной зависимости логарифма скорости спин-решеточной релаксации от обратной температуры в области высоких температур. Действительно, приведенный на рис.3 график подтверждает верность предположения (4) и позволяет оценить энергию активации решеточных колебаний. Эти данные приведены в таблице в единицах температуры.

Соединение	Тип решетки ($T = 295 \text{ K}$)	Параметр решетки, A	T_C, K	E_A, K
$\text{Ba}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{BiO}_3$	Кубическая ($Pm\bar{3}m$)	$a = 4.300(4)$	–	1400
$\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$	Кубическая ($Pm\bar{3}m$)	$a = 4.283(4)$	29	580
$\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{BiO}_3$	Кубическая ($Pm\bar{3}m$)	$a = 4.270(4)$	–	140

Возможно несколько типов движения в кристаллической решетке исследуемой системы, которые могли бы вызвать подобную модуляцию ГЭП:

- движение атомов калия по подрешетке калия (бария);
- локальное движение в подрешетке кислорода, который является ближайшим соседом калия;
- динамические локальные искажения структуры типа коллективных вращений октаэдров BiO_6 ;
- движение кислородных дырок между неэквивалентными октаэдрами BiO_6 с разной валентностью висмута.

Движение атомов калия кажется нам наименее вероятным, так как связь калий – кислород практически ионная и достаточно жесткая: ни одна методика не подтверждает движения калия в данной системе (тем более существование подрешетки калия). Движения атомов кислорода с характерными частотами, сравнимыми с частотами ЯМР, вызвало бы сужение линии ЯМР ^{17}O и несомненно привело бы к появлению дополнительного вклада в скорость релаксации ^{17}O , подобного обнаруженному в данной работе. Однако этого не наблюдается, по крайней мере для состава $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ [14].

Движение кислородных дырок прежде всего влияло бы на взаимодействие ядерного момента с электронами проводимости. Подобный вклад в скорость спин-решеточной релаксации, как мы уже обсуждали, достаточно мал.

Итак, наиболее вероятной мы считаем модуляцию ГЭП на позициях калия, связанную с динамическими структурными искажениями решетки типа коллективных вращений групп октаэдров. Подобные искажения могут вызывать несоразмерную структурную модуляцию с характерными длинами $d < 100 \text{ \AA}$, что предполагают в [11]. Действительно, анализ ближайших четырех координационных сфер окружения висмута [15] позволил установить присутствие локального беспорядка в виде поворота кислородных октаэдров на угол $\sim 4 - 5^\circ$ вокруг псевдокубических осей [110] и [111]. Подобные повороты могут вызвать флуктуирующую компоненту ГЭП $e^2qQ/h \sim 0.1 \text{ МГц}$, что вполне достаточно для подобного поведения скорости релаксации. В пользу этого предположения говорит также анализ парной функции радиального распределения в экспериментах по дифракции нейтронов [16], указывающий на динамический характер искажения решетки.

Наиболее подходящая микроскопическая модель подобных динамических искажений предложена в [9]. Это коллективные ангармонические вращения неэквивалентных октаэдров BiO_6 , приводящие к колебаниям атомов кислорода в поле двухъямного потенциала. Причем, разность энергий потенциальных ям в модельных расчетах (250 К) вполне сравнима с полученными энергиями активации (таблица).

В заключение приведем краткие итоги статьи.

1. Немонотонное поведение с температурой скорости спин-решеточной релаксации ^{39}K в $\text{Ba}_{1-z}\text{K}_z\text{BiO}_3$ свидетельствует о существовании динамических локальных

искажений решетки. Наиболее вероятный тип искажений – низкочастотные коллективные вращения кислородных октаэдров. Характерная частота этих вращений уменьшается при уменьшении концентрации калия в этой системе.

2. Энергия активации этого локального движения E_A возрастает при уменьшении концентрации калия в исследуемой системе.

3. Плотность электронных s -состояний калия на уровне Ферми, по крайней мере, на порядок меньше величины, полученной из электронного коэффициента в теплоемкости, что подтверждает результаты зонных расчетов.

Работа выполнена в рамках Государственной программы Российского фонда фундаментальных исследований в области физики конденсированного состояния: (проект #99-02-16974).

-
1. R.J.Cava, B.Batlogg, J.J.Krajewski et al., *Nature* **332**, 814 (1988).
 2. D.G.Hinks, B.Dabrowskii, J.D.Jorgenson et al., *Nature* **333**, 836 (1988).
 3. M.Shirai, N.Suzuki, and K.Motizuki, *J. Phys: Condens. Matter* **2**, 3553 (1990).
 4. O.Navarro, *Physica* **C265**, 73 (1996).
 5. L.F.Mattheiss and D.R.Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2681 (1988).
 6. B.Batlogg, R.J.Cava, L.W.Rup et al., *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1670 (1988).
 7. S.E.Stupp, M.E.Reeves, D.M.Ginsberg et al., *Phys. Rev.* **B40**, 519 (1989).
 8. H.J.Kaufmann, O.V.Dolgov, and E.K.H.Salje, *Phys. Rev.* **B58**, 9479 (1998).
 9. А.П.Менушенков, К.В.Клементьев, П.В.Конарев и др., *Письма в ЖЭТФ* **67**, 977 (1998).
 10. K.Kumagai, Yu.Piskunov, A.Yakubovskii et al., *Physica* **C274**, 209 (1997).
 11. S.Pei, J.D.Jorgensen, Dabrowskii et al., *Phys. Rev.* **B41**, 4126 (1990).
 12. G.C.Carter, L.H.Bennett, and D.J.Kahan, *Metallic Shifts in NMR*, Pergamon Press, 1977.
 13. A.Rigamonti, *Advances in Physics* **33**, 115 (1984).
 14. L.Reven, J.Shore, Sh.Yang et al., *Phys. Rev.* **B43**, 10466 (1991).
 15. Y.Yacoby, S.M.Heald, and E.A.Stern., *Solid State Comm.*, **101**, 801 (1997).
 16. H.D.Rosenfeld and T.Egami, in: *Lattice Effects in High- T_c Superconductors*, Eds. Y.Baryam and T.Egami, World Scientific, Singapore, 1992, p.105.