

Сдвиг Найта в сверхпроводящем ванадии

И. А. Гарифуллин⁺¹⁾, Н. Н. Гарифьянов⁺, Р. И. Салихов⁺, Л. Р. Тагиров^{*+}

⁺ Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского Казанского научного центра РАН, 420029 Казань, Россия

^{*} Казанский государственный университет, 420008 Казань, Россия

Поступила в редакцию 3 декабря 2007 г.

После переработки 19 февраля 2008 г.

Измерен сдвиг Найта в металлическом ванадии в нормальном и сверхпроводящем состояниях. В отличие от результатов, полученных ранее, обнаружено, что этот сдвиг меняется при переходе в сверхпроводящее состояние. На образцах ванадия, легированных небольшой примесью железа, обнаружено изменение поведения сдвига Найта в сверхпроводящем состоянии по сравнению с “чистыми” образцами. В качестве возможного объяснения обнаруженного эффекта обсуждаются уширение пика в плотности состояний вблизи уровня Ферми вследствие рассеяния электронов проводимости на примесях железа и предсказанный ранее примесный поляризационный сдвиг линии ЯМР.

PACS: 74.25.Nf, 76.60.Cq

Недавно в серии теоретических работ [1, 2] по слоистым структурам сверхпроводник/ферромагнетик (С/Ф) была предложена интересная физика спинового экранирования сверхпроводником магнитного момента ферромагнитных (Ф) слоев. На качественном уровне этот эффект может быть объяснен следующим образом. Электроны проводимости тонкого Ф слоя, намагниченные в одном направлении, имеют в толще сверхпроводника куперовских партнеров, спин которых направлен в противоположную сторону, так как полный спин синглетной куперовской пары должен быть равен нулю. В результате, электроны проводимости сверхпроводника оказываются намагниченными на глубину порядка длины когерентности. Направление этой намагниченности противоположно намагниченности электронов проводимости ферромагнетика. Рассмотрение на более формальном уровне показывает, что эффект экранирования пропорционален уменьшению спиновой восприимчивости электронов проводимости сверхпроводникового (С) слоя при сверхпроводящем переходе. В свою очередь, спиновая восприимчивость электронов проводимости является физической причиной сдвига Найта линии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в металлах. Таким образом, в ЯМР эффекты спинового экранирования проявятся в меру уменьшения найтовского сдвига при переходе системы в сверхпроводящее состояние. Принимая во внимание технические ограничения экспериментального оборудования, можно сформулировать основные критерии выбора

сверхпроводящего материала для наблюдения эффектов экранирования:

- 1) интенсивный сигнал ЯМР;
- 2) достаточно высокая температура сверхпроводящего перехода в нулевом магнитном поле $T_c \sim 4 \div 10$ К;
- 3) хорошее сопряжение с ферромагнитным материалом в части условий роста пленок, качества и прозрачности С/Ф интерфейса для электронов;
- 4) значительное уменьшение сдвига Найта при сверхпроводящем переходе.

Из ряда сверхпроводников, для которых были выполнены измерения сдвига Найта (см, например, [3, 4]), руководствуясь критериями 1), 2), круг подходящих сверхпроводников можно сузить до свинца, ниобия и ванадия. Используя результаты наших работ по слоистым структурам С/Ф [5], мы можем заключить, что комбинация свинца с ферромагнитными металлами группы железа имеет низкую прозрачность интерфейса для электронов, а пара ниобий – железо [6] – “мертвый” слой на границе между металлами. Напротив, пара ванадий – железо имеет высокую прозрачность интерфейса для электронов [7] и эпитаксиальные условия роста пленок в любой последовательности [8]. Таким образом, наиболее подходящим сверхпроводником по критериям 1)–3) является ванадий, однако в работе Ноера и Найта [9] утверждается, что найтовский сдвиг в ванадии не меняется при сверхпроводящем переходе. Нам удалось продемонстрировать экспериментально, что это не так, и найтовский сдвиг в чистом ванадии меняется с переходом в сверхпроводящее состояние, как и в чистом ниобии [10], имеющем похожую электронную струк-

¹⁾ e-mail: ilgiz_garifullin@yahoo.com

туру. Добавлением небольшого ($0.5 \div 1.5$ ат.%) количества примеси железа мы получили дополнительное свидетельство наличия спинового вклада от электронов проводимости в найтовский сдвиг линии ЯМР ванадия.

Ввиду небольшой глубины проникновения магнитного поля в ванадий, $\lambda \simeq 500 \text{ \AA}$, и соответственно малого количества ядер, вовлеченных в резонанс, измерения ЯМР представляют большую проблему. Для ее решения мы изготовили сверхчувствительный спектрометр ЯМР, работающий в непрерывном режиме. За основу спектрометра ЯМР был взят генератор Робинсона (см., например, [11]). Использование полевых транзисторов, способных работать при низких температурах, позволило погрузить генератор в жидкий гелий непосредственно около катушки с образцом. Таким способом удалось резко уменьшить тепловые шумы и исключить потери в линии, соединяющей катушку с генератором. Вследствие того, что гиромангнитные отношения для ядер меди и ванадия близки, резонансный контур был намотан не медью, а серебряной проволокой высокой чистоты. В области гелиевых температур такой контур обладал высокой добротностью, что также способствовало значительному увеличению чувствительности спектрометра ЯМР. Выход генератора был подключен к синхронному детектору с цифровой обработкой сигнала. Источником постоянного магнитного поля в спектрометре являлась магнитная система спектрометра ЭПР ER-418 фирмы Брукер, включающая в себя развертку поля и его стабилизацию холловским блоком. Прецизионные измерения магнитного поля производились с помощью измерителя магнитной индукции Ш1-1, датчик ЯМР которого располагался строго в одной позиции. Погрешность в измерении магнитного поля при имеющейся его неоднородности в рабочей области магнита ($4 \cdot 10^{-5}$ Э/см) не превышала 0.2 Э.

В качестве образца был использован V с чистотой 99.99%, прокатанный через стальные валки до толщин порядка 50 мкм. После каждой прокатки лента отжигалась при температуре порядка 1000°C в вакууме порядка 10^{-5} торр. Отношение электросопротивлений при комнатной температуре $R(300 \text{ K})$ к остаточному электросопротивлению R_0 вблизи температуры сверхпроводящего перехода $RRR = R(300 \text{ K})/R_0$ оказалось порядка 20. Зная величину фоновый вклад в удельное электросопротивление для ванадия $\rho_{\text{фон}}(300 \text{ K}) = 18.2 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$, мы нашли остаточное удельное электросопротивление $\rho_0 \simeq 1 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$. Следуя работе Лазар и др. [5], из соотношений Пиппарда [12] мы установили связь между длиной свободного пробега электронов прово-

димости l и остаточным электросопротивлением ванадия $\rho_0 l = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ мкОм}\cdot\text{см}^2$, что для наших образцов дает $l = 250 \text{ \AA}$. Длина когерентности БКШ для ванадия $\xi_0 = 440 \text{ \AA}$. Как видно из соотношения между l и ξ_0 , сверхпроводящие свойства наших образцов описываются скорее “грязным” ($l \ll \xi_0$) пределом, нежели “чистым” ($l \gg \xi_0$). При приготовлении образцов ванадия, легированных примесью железа, использовались тот же ванадий и железо с чистотой 99.99%. Сплавы VFe получались в дуговой печи в атмосфере сверхчистого (99.999%) аргона. Всего было приготовлено 3 типа образцов, содержащих 0.5, 1.0 и 1.5 ат. % Fe. После сплавления полученные шарики сплавов прокатывались и подвергались промежуточному и окончательному отжигам точно так же, как это делалось для образцов чистого ванадия. Измерения T_c проводились по изменению магнитной восприимчивости образцов на переменном токе. Оказалось, что подавление T_c примесью железа составляет 0.7 K/ат. \% Fe . Верхнее критическое поле H_{c2} определялось по изменению электросопротивления на постоянном токе.

Измерения ЯМР на ядрах ^{51}V проводились в температурном диапазоне 1.4–4.2 К. Поскольку для различных образцов рабочая частота несколько отличалась, для возможности визуального сравнения положения резонансных линий все данные были пересчитаны к одной частоте радиочастотного поля, в данном случае к $\nu = 6115.8 \text{ кГц}$. В перпендикулярной ориентации постоянного магнитного поля относительно плоскости пленки для образцов чистого V в нормальном состоянии наблюдается асимметричная линия ЯМР (рис.1, $T = 4.2 \text{ K}$). Характер асимметрии явно указывает на то, что толщина образцов сравнима с глубиной скин-слоя, которая, по оценкам, составляет на рабочей частоте величину порядка 50 мкм. Форма резонансной линии с высокой точностью описывалась смесью кривых дисперсии и поглощения гауссовой формы. Такая подгонка позволяла определять положение резонансной линии с абсолютной погрешностью, не превышающей 0.3 Э. Было получено, что ширина резонансной линии (расстояние от пика до пика производной линии поглощения) $\Delta H = 16.9 \text{ Э}$. Сдвиг Найта в нормальном состоянии, равный отношению величины сдвига линии ЯМР ($\delta H = 31.4 \text{ Э}$) относительно ее положения в диэлектрике 5464.4 Э (^{51}V на рис.1–3) к резонансному полю $H_0 = 5433.0 \text{ Э}$, оказался равным $0.58 \pm 0.01\%$, что полностью совпадает с измеренным ранее значением [9]. В сверхпроводящем состоянии ($T = 2.24$ и 1.4 K на рис.1) при понижении температуры резонансная линия смещается в сторону больших магнитных полей и уширяется прибли-

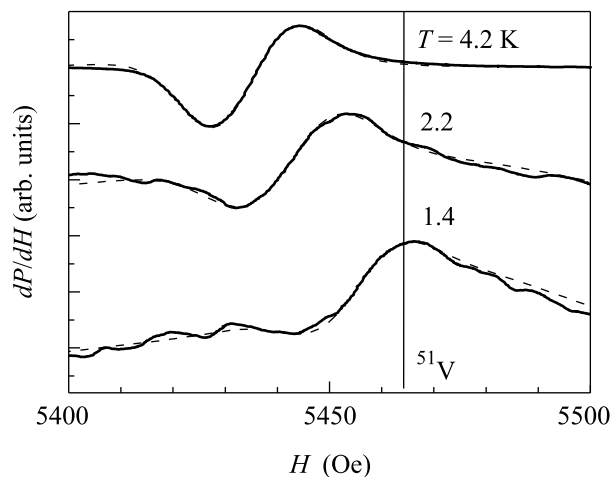


Рис.1. Спектры ЯМР образцов чистого ванадия в нормальном ($T = 4.2$ К) и сверхпроводящем ($T = 2.2$ и 1.4 К) состояниях в перпендикулярной ориентации внешнего постоянного магнитного поля относительно плоскости образца. Штриховыми линиями показаны результаты подгонки (см. текст)

зительно до 23 Э при $T = 1.4$ К. При этом вследствие ухудшения отношения сигнал/шум и необходимости учета дрейфа нулевой линии спектров в сверхпроводящем состоянии, ошибка в измерении сдвига Найта увеличивается приблизительно в 2 раза.

В параллельной ориентации постоянного магнитного поля относительно плоскости образца в нормальном состоянии наблюдается тот же спектр, что и в перпендикулярной ориентации ($T = 4.2$ К на рис.2). В сверхпроводящем состоянии интенсивность резонансного сигнала оказывается несколько слабее, чем в перпендикулярной ориентации, а смещение линии в сторону больших магнитных полей происходит гораздо быстрее. При температурах ниже 2 К сигнал уменьшается настолько, что линия становится ненаблюдаемой. Характер изменения ΔH остается таким же.

В образцах ванадия с примесью 1 ат.% железа поведение линии ЯМР было аналогичным, однако степень смещения резонансного сигнала от ядер ^{51}V в сверхпроводящем состоянии в сторону больших магнитных полей была заметно меньше. Эволюция спектра ЯМР этого образца для параллельной ориентации приведена на рис.3. В таблице приведены значения сдвигов Найта в "чистых" образцах и образцах, содержащих 1 ат.% Fe, при различных температурах.

Перейдем теперь к обсуждению полученных результатов. До настоящего времени наиболее детальный анализ результатов по ЯМР в сверхпроводниках II рода, находящихся в смешанном состоянии, был

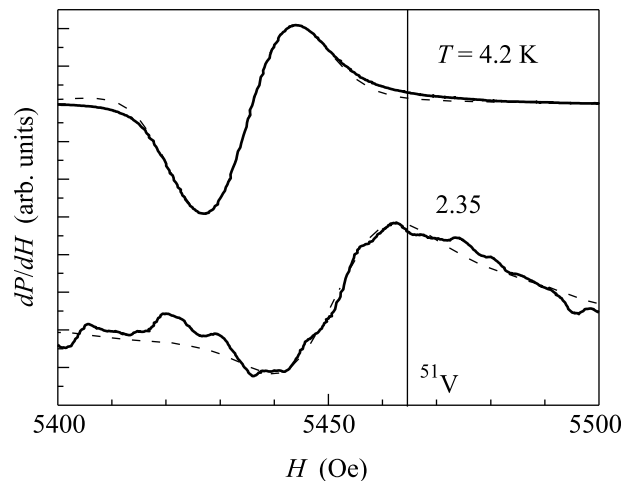


Рис.2. Спектры ЯМР образцов чистого ванадия в нормальном ($T = 4.2$ К) и сверхпроводящем ($T = 2.35$ К) состояниях в параллельной ориентации внешнего постоянного магнитного поля относительно плоскости образца. Штриховыми линиями показаны результаты подгонки (см. текст)

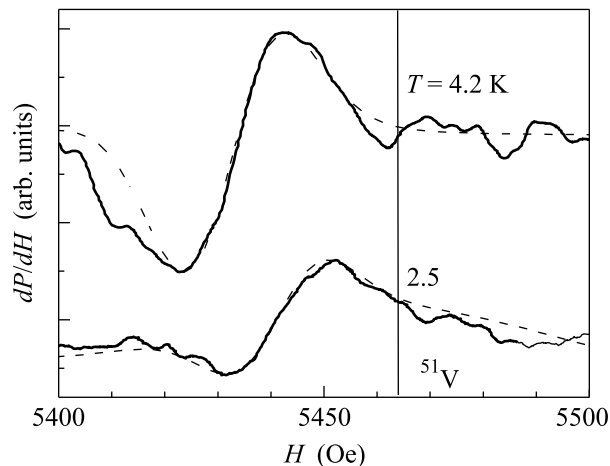


Рис.3. Спектры ЯМР образцов сплава $\text{V}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}$ в нормальном ($T = 4.2$ К) и сверхпроводящем ($T = 2.5$ и 1.4 К) состояниях в параллельной ориентации внешнего постоянного магнитного поля относительно плоскости образца. Штриховыми линиями показаны результаты подгонки (см. текст)

проведен в работе [10]. В обсуждении наших результатов мы будем следовать этой работе. Известно, что наибольшее число ядер в абрикосовской решетке вихрей находится в седловой точке H_s . В соответствии с работой [13] для треугольной решетки вихрей

$$H_v - H_c = 1.46(H - B) \quad (1)$$

и

$$H_s - H_c = 0.12(H - B). \quad (2)$$

Величины сдвигов Найта (K_{exp}) в чистом ванадии и в ванадии с примесью 1 ат.% железа в нормальном (Н) и сверхпроводящем (С) состояниях при различных температурах

	T, K	$K_{\text{exp}}, \%$
V (Н)	4.2	0.58 ± 0.01
V (С)	2.6	0.51 ± 0.02
	2.35	0.51 ± 0.02
	2.2	0.52 ± 0.02
$\text{V}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}$ (Н)	4.2	0.62 ± 0.02
$\text{V}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}$ (С)	2.5	0.56 ± 0.02
	2.4	0.54 ± 0.02
	2.3	0.54 ± 0.02

Здесь H_v и H_c – это поле в центре вихря и минимальное поле в вихревой решетке, соответственно, а $H - B = -4\pi M$. Из этих соотношений следует, что

$$H_v - H_s = 1.34(H - B). \quad (3)$$

В случае параллельной ориентации образца поле в центре вихря H_v оказывается равным внешнему магнитному полю H_e вследствие нулевого размагничивающего фактора в этой ориентации. Это означает, что в этой ориентации образца истинное резонансное поле

$$H_0 = H_s = H_e + 1.34 \cdot 4\pi M. \quad (4)$$

Из геометрии нашего эксперимента мы можем определить величину $4\pi M$ как разность между резонансными полями в перпендикулярной и параллельной ориентациях образца относительно внешнего магнитного поля. Это связано с тем, что в параллельной ориентации образца размагничивающий фактор равен нулю, а в перпендикулярной ориентации – $4\pi M$. Это значит, что истинное резонансное поле в сверхпроводящем состоянии составляет $H_s = 5436 \text{ Э}$, и сдвиг Найта в сверхпроводящем состоянии для образца “чистого” V при $T = 2.2 \text{ К}$ оказывается равным $0.52 \pm 0.02 \%$. Этот результат находится в противоречии с полученным ранее в [9], где утверждается, что сдвиг Найта не меняется с переходом в сверхпроводящее состояние. В соответствии с расчетами [14] магнитная восприимчивость $\chi(T)$ и сдвиг Найта $K(T)$ ванадия, находящегося в нормальном состоянии, могут быть записаны в виде

$$\chi(T) = \chi_s + \chi_{orb} + \chi_d(T) \quad (5)$$

и

$$K(T) = K_s + K_{d-sp} + K_{d-orb}, \quad (6)$$

где χ_s и $\chi_d(T)$ – спиновые восприимчивости s - и d -зон, соответственно, а χ_{orb} – орбитальная восприимчивость вырожденной d -зоны. Сдвиги K_s , и K_{d-sp} , обусловленные s - и d -зонами, зануляются в сверхпроводящем состоянии. Следовательно, в сверхпроводящем состоянии должен наблюдаться сдвиг $K = K_{orb}$, который оказался порядка 0.5%.

Обсудим теперь результаты измерений ЯМР в сплаве $\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x$. В нормальном состоянии сдвиг Найта оказывается равным 0.62 ± 0.02 (см. таблицу), при переходе в сверхпроводящее состояние он при всех температурах оказывается несколько большим, чем в “чистых” образцах.

Предположим, прежде всего, что железо в ванадии при концентрациях порядка 1% находится в немагнитном состоянии, как это и следует из эксперимента [15]. В обычном металле введение такого количества немагнитной примеси вряд ли может привести к кардинальным изменениям свойств. Однако в ванадии, так же, как и в ниобии и интерметаллических соединениях со структурой A15, целый ряд физических параметров определяется наличием узкого пика в плотности состояний вблизи уровня Ферми. Введение примесей приводит к тому, что этот узкий пик размывается и плотность состояний электронов проводимости на уровне Ферми уменьшается [16]. Естественно, что уменьшаются и T_c , и статическая восприимчивость d -зоны. Последнее приводит к уменьшению вклада K_{d-sp} в сдвиг Найта (6). Это означает, что сдвиг Найта в нормальном состоянии должен увеличиться, поскольку данный вклад отрицателен. Как видно из таблицы, в эксперименте наблюдается небольшое увеличение найтовского сдвига. При сверхпроводящем переходе мы вправе ожидать обращения в нуль спинового вклада в сдвиг Найта, то есть уменьшения последнего до $\sim 0.5\%$ как и в “чистом” нелегированном ванадии. На самом деле, конечное значение сдвига Найта в сверхпроводящем состоянии несколько больше.

В связи с этим нельзя исключить возможность того, что немагнитный характер поведения примеси железа в ванадии является кажущимся, и на самом деле примесь железа в ванадии магнитна. В этом случае, согласно теоретическим предсказаниям Тагирова и Халиуллина [17], в сверхпроводящем состоянии должен наблюдаться поляризационный сдвиг линии ЯМР. Физика явления мало отличается от предложенной для слоистых С/Ф систем [1]. Она заключается в том, что вследствие обменного sd -взаимодействия локализованный момент поляризует вокруг себя спины электронов проводимости. Знак поляризации зависит от знака обменного интеграла J_{sd} (посредст-

вом этой поляризации осуществляется взаимодействие Рудермана-Киттеля-Касуи-Йосиды между примесными локализованными моментами в нормальных немагнитных металлах). В сверхпроводящей фазе облако поляризованных электронов проводимости вблизи локализованного момента индуцирует знакопостоянную поляризацию противоположного знака на расстоянии порядка длины когерентности, чтобы обеспечить нулевой суммарный отклик синглетного конденсата при $T = 0$ [18]. Поскольку среднее расстояние между примесными моментами при концентрациях порядка 1 ат. % много меньше длины когерентности сверхпроводника, то “сверхпроводящая” поляризация практически однородна в пространстве. Результирующий найтовский сдвиг дается выражением [17]

$$K^S = K^N \{1 - \delta\chi(T)(1 + \alpha)\}, \quad (7)$$

где $\alpha = cJ_{sd}\chi^i/g_e g_i \beta^2$, а $\chi^i = g_i^2 \beta^2 S(S+1)/3kT$ есть восприимчивость локализованных спинов. Примесный поляризационный вклад ($\propto \alpha$) в сдвиг Найта зависит от знака обменного интеграла J_{sd} . Из наших данных следует, что знак интеграла обменного взаимодействия локализованного момента железа со спинами электронов проводимости J_{sd} оказывается отрицательным ($\alpha < 0$, отсюда $J_{sd} < 0$). Отрицательный знак J_{sd} указывает на то, что железо в ванадии является кондовской примесью. Поскольку стандартные измерения намагниченности фиксируют немагнитное поведение образцов, то можно сделать вывод о том, что температура Кондо T_K данной системы достаточно высока. В этом случае, вследствие экранировки магнитного момента примеси электронами проводимости, примесь железа кажется немагнитной, как это и наблюдается в эксперименте [15].

Мы искренне благодарны рецензенту за его конструктивный и неоценимый вклад в окончательный вариант нашей статьи. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследова-

ований, гранты # 05-02-17198 (эксперимент) и # 07-02-00963 (теория), а также Немецкого исследовательского общества DFG, грант # SFB 491.

1. F. S. Bergeret, A. F. Volkov, and K. B. Efetov, *Europhys. Lett.* **66**, 111 (2004); *Phys. Rev. B* **69**, 174504 (2004); *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1321 (2005).
2. M. Yu. Kharitonov, A. F. Volkov, and K. B. Efetov, *Phys. Rev. B* **73**, 054511 (2006).
3. Дж. Шриффер, *Теория сверхпроводимости*, под редакцией Д. Ф. Киржница, М.: Наука, 1970, с. 274.
4. D. E. MacLaughlin, *Solid State Physics*, Eds. F. Setz and D. Turnbull, Academic Press, Inc., New York, 1976, Vol. 31, p. 1.
5. L. Lazar, K. Westerholt, H. Zabel et al., *Phys. Rev. B* **61**, 3711 (2000).
6. Th. Mühge, N. N. Garif'yanov, Yu. V. Goryunov et al., *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1857 (1996).
7. I. A. Garifullin, D. A. Tikhonov, N. N. Garif'yanov et al., *Phys. Rev. B* **66**, 020505 (2002).
8. P. Isberg, B. Hjørvarsson, R. Wräppling et al., *Vacuum* **48**, 483 (1997).
9. B. J. Noer and W. D. Knight, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 177 (1964).
10. D. Rossier and D. E. MacLaughlin, *Phys. Kondens. Materie* **11**, 66 (1970).
11. K. J. Wilson and C. P. G. Valabhan, *Meas. Sci. Technol.* **1**, 458 (1990).
12. A. B. Pippard, *Rep. Prog. Phys.* **23**, 176 (1960).
13. L. Dobrosavljevic, *C. R. Acad. Sci. Paris* **263**, 502 (1966).
14. A. M. Clogston, A. C. Gossard, V. Jaccarino, and Y. Yafet, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 170 (1964).
15. M. V. Nevitt and A. T. Alfred, *J. Appl. Phys.* **34**, 463 (1963).
16. L. R. Testardi and L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1612 (1978).
17. Л. Р. Тагиров, Г. Г. Халиуллин, *ФТТ* **24**, 1649 (1982).
18. Б. И. Кочелаев, Л. Р. Тагиров, М. Г. Хусаинов, *ЖЭТФ* **76**, 578 (1979); **79**, 333 (1980).