

Неоднородное состояние электронной системы в сверхпроводящих перовскитах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$: ^{207}Pb ЯМР исследование

А. Ф. Садыков, Ю. В. Пискунов¹⁾, В. В. Оглобличев, И. Ю. Арапова, А. П. Геращенко, А. Л. Бузлуков, С. В. Верховский, И. А. Леонидов

Институт физики металлов Уральского отд. РАН, 620041 Екатеринбург, Россия

Институт химии твердого тела Уральского РАН, 620019 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 27 января 2010 г.

Выполнены комплексные измерения спектров ЯМР ^{207}Pb , сдвигов Найта $^{207}K_s$, скорости спин-решеточной релаксации $^{207}T_1^{-1}$ и затухания амплитуды спинового эха ядер свинца $^{207}E(2t)$ в сверхпроводящих оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.33$). Существенный рост ширины распределения сдвига при замещении свинца сурьмой указывает на формирование неоднородного состояния электронной системы в зоне проводимости оксидов. Величина сдвига, пропорциональная плотности состояний вблизи энергии Ферми, $^{207}K_s \propto N(E_F)$, достигает максимума в составах $x = (0.18-0.25)$ с максимальными значениями температуры сверхпроводящего перехода, T_c . В исследованных составах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ выполняется соотношение Корринги, свидетельствуя о том, что все образцы находятся в металлической фазе. Данные о затухании амплитуды спинового эха ядер свинца и соответствующие оценки констант косвенного взаимодействия ядер ближайших соседей, атомов Pb, дают убедительные свидетельства в пользу развития микроскопически неоднородного по кристаллу состояния электронной системы в металлической фазе оксидов.

В настоящее время изучение причин формирования и развития неоднородного состояния электронной системы в перовскитоподобных оксидах, их взаимосвязи с возникновением и особенностями сверхпроводимости в этом классе соединений является одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений физики конденсированного состояния. К данному классу сверхпроводящих перовскитов относятся металлооксиды на основе свинца $\text{BaPb}_{1-y}\text{Bi}_y\text{O}_3$ (BPBO) [1] и $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ (BPSO) [2], которые исследуются уже более 20 лет. Для фазовых диаграмм данных оксидов общим является наличие области сверхпроводящих составов ($0.10 < x, y < 0.35$), примыкающей к концентрационному переходу металл – полупроводник ($x_c, y_c \approx 0.35$). Принимая во внимание подобие кристаллического строения оксидов BPBO и BPSO, крайне интригующим моментом является большое (более чем в 3 раза) различие значений критической температуры T_c : $T_{c,\max}(y = 0.25) = 13 \text{ K}$, $T_{c,\max}(x = 0.25) = 3.5 \text{ K}$, которое не находит приемлемого объяснения в рамках традиционного механизма куперовского спаривания с использованием усредненных по кристаллу данных электронной теплоемкости о плотности состояний вблизи энергии Ферми, $N(E_F)$, и дебаевского приближения для фононного спектра [3–5].

Недостаточность использования приближения однородного кристалла для описания основного состояния электронной системы гетеровалентно-допированных перовскитов $\text{BaPb}_{1-x}(\text{Sb,Bi})_x\text{O}_3$ выявлена в результате исследований электронного транспорта [6–8], особенностей строения валентной зоны и зоны проводимости методами рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопии [9], зонных расчетов [10, 11], нейтронографических [12] и EXAFS [13] исследований структурного ближнего порядка. Широко обсуждается вопрос о влиянии статических и динамических флуктуаций заряда в подрешетке октаэдров $(\text{Pb/Sb,Bi})\text{O}_6$ на электронный спектр зоны проводимости в металлической и полупроводниковой фазах оксидов [14, 12]. В качестве основной причины развивающейся электронной неустойчивости в оксидах $\text{BaPb}_{1-y}\text{Bi}_y\text{O}_3$ рассматривается зарядовое диспропорционирование ионов висмута Bi^{3+} , Bi^{5+} [15] вследствие неустойчивости валентных состояний ионов Bi^{4+} . Что касается оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$, то в них, по данным ^{121}Sb мессбауэровской спектроскопии [16, 17], ионы сурьмы имеют только одну валентность, “5+”. Поэтому для удовлетворения условия электронейтральности соединения было предположено, что в оксидах BPSO имеет место зарядовое диспропорционирование ионов свинца Pb^{2+} и Pb^{4+} [17–19]. Вопрос о том, какое отношение имеют эти микроскопические зарядовые неоднородности к

¹⁾ e-mail: piskunov@imp.uran.ru

явлению сверхпроводимости, а также к необычным свойствам этих соединений в нормальном состоянии до сих пор остается открытым.

Локальный метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) представляется наиболее перспективным для изучения особенностей статического распределения и низкочастотной ($\nu < 10^9 \text{ с}^{-1}$) динамики локальных электрических и магнитных полей, отражающих симметрию ближнего порядка атомов. Ранее в результате комплексных ЯМР исследований, включающих в себя измерения спектров ЯМР ^{17}O и ^{207}Pb , сдвигов Найта $^{17}K_s$ и $^{207}K_s$, скоростей спин-решеточной релаксации и констант косвенного спин-спинового взаимодействия ядер ^{17}O и ^{207}Pb было показано, что в металлической фазе оксидов $\text{BaPb}_{1-y}\text{Bi}_y\text{O}_3$ развивается микроскопически неоднородное состояние электронной системы. Вблизи атома Bi в пределах двух ближних катионных сфер образуются области с повышенной плотностью подвижных носителей заряда [20–25]. В данной работе представлены результаты исследования пространственной дисперсии спиновой плотности электронов в металлической фазе оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.33$) по данным ЯМР ^{207}Pb .

Поликристаллические образцы оксида $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ с $x = 0.00; 0.10; 0.18; 0.25; 0.33$ были приготовлены с использованием традиционной керамической технологии твердофазного синтеза, описанной в [2, 8]. Затем они были обогащены изотопом кислорода ^{17}O посредством многочасового отжига в потоке газа с 40%-ным содержанием $^{17}\text{O}_2$ [20]. Рентгеноструктурный анализ не обнаружил наличия в исследуемых объектах каких-либо примесных фаз помимо основной орторомбической фазы BPSO оксида. Эксперименты по ЯМР на ^{207}Pb выполнены на импульсном спектрометре ЯМР в области температур 10–300 К в магнитном поле 94 кЭ. Сигнал спинового эха $E(2t)$ формировался с использованием последовательности $\pi/2 - t - \pi - t - echo$ двух когерентных радиочастотных импульсов, создающих в резонансной катушке с образцом переменное магнитное поле с амплитудой круговой компоненты $H_1 \approx 200 \text{ Э}$. Для измерения широких спектров ^{207}Pb применялась стандартная методика суммирования массива фурье-сигналов, накопленных на различных равноотстоящих частотах спектрометра. Скорость ядерной спин-решеточной релаксации T_1^{-1} измерена с использованием методики инвертирования и последующего восстановления ядерной намагниченности, которое удовлетворительно описывалось экспоненциальной зависимостью с одним характерным временем T_1 .

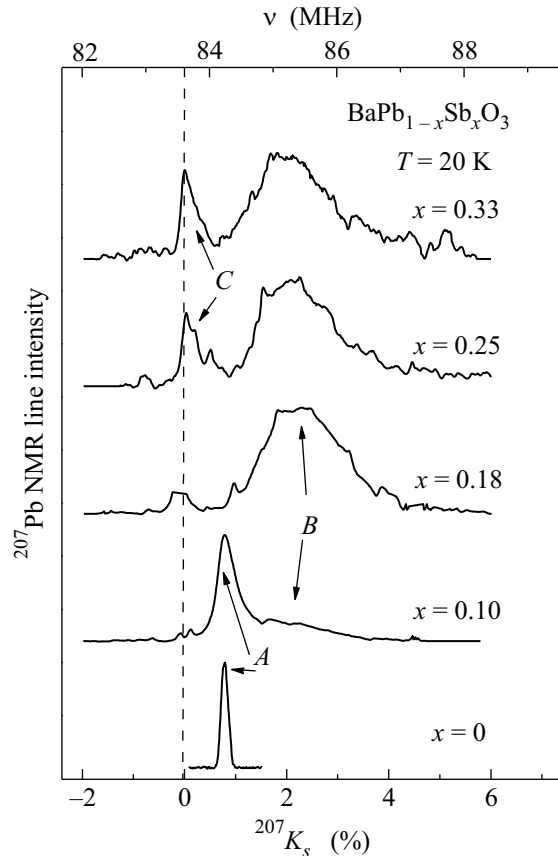


Рис.1. Спектры ЯМР ^{207}Pb в оксиде $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$, записанные в магнитном поле $H_0 = 94 \text{ кЭ}$

На рис.1 представлены спектры ЯМР ^{207}Pb в оксиде $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00; 0.10; 0.18; 0.25; 0.33$), измеренные при $T = 20 \text{ К}$. В исходном составе BaPbO_3 наблюдается одиночная, симметричная линия (линия А), близкая по форме к гауссовой кривой. Положение максимума линии не зависит от температуры и соответствует сдвигу Найта $^{207}K_s = 0.80(5) \%$. При десятипроцентном замещении атомов Pb сурьмой в спектре ЯМР ^{207}Pb на фоне сильно уширенной линии В со сдвигом $^{207}K_s = 1.38\%$ наблюдается более узкий пик с тем же самым сдвигом, что и у линии А в BaPbO_3 . Данный пик обусловлен, по-видимому, вкладом атомов свинца, в ближайших соседях которых отсутствуют атомы Sb. При равномерном распределении сурьмы внутри образца таких позиций Pb должно быть около 50%, что и соответствует относительной интенсивности низкочастотной линии в спектре ЯМР ^{207}Pb образца $\text{BaPb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$. При дальнейшем увеличении концентрации Sb ($x \geq 0.18$) в оксидах интенсивность сильно уширенной линии В становится доминирующей. Кроме того, в этих составах в низкочастотной части спектра появляется одиночная неоднород-

но уширенная линия С. Отметим, что в полупроводниковых составах $\text{BaPb}_{1-y}\text{Bi}_y\text{O}_3$ ($y \geq 0.36$) также наблюдается одиночная линия ЯМР ^{207}Pb в том же частотном диапазоне, что и линия С на рис.1 [20, 25]. Поскольку при $y > 0.35$ в ВРВО возникает энергетическая щель вблизи уровня Ферми [9] и, следовательно, сдвиг Найта $^{207}K_s$, пропорциональный плотности состояний на уровне Ферми, в этих составах равен нулю, положение наблюдаемой в ВРВО ($y \geq 0.36$) линии определяется только состоянием валентных электронных оболочек иона свинца. В работе [19] было предположено, что с увеличением концентрации сурьмы в металлокерамике ВРВО растет доля микрорекристаллитов, соответствующих полупроводниковому составу $\text{BaPb}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$ ($^{207}K_s = 0$), которая определяет интенсивность линии С. Оставляя открытым вопрос о микроструктуре и характерных размерах областей, формирующих линию С в ВРВО оксидах, в данной работе за нулевой уровень отсчета сдвига Найта $^{207}K_s$ выбрано положение линии С в спектре ЯМР ^{207}Pb .

Сдвиг Найта $^{207}K_s$ обусловлен контактным взаимодействием Ферми ядер свинца с $6s$ электронами, участвующими в формировании зоны проводимости ВРВО оксидов:

$$^{207}K_s = 1/\mu_B H_{FC} \chi_s = 2\mu_B H_{FC} N(E_F), \quad (1)$$

где μ_B – магнетон Бора, χ_s – спиновая восприимчивость, $H_{FC} = 4200 \text{ кЭ}/\mu_B$ – сверхтонкое поле, создаваемое на ядре неспаренным электроном зоны проводимости [26], а $N(E_F) = \chi_s/2\mu_B^2$ – плотность электронных состояний на уровне Ферми. Измерения спектров ЯМР ^{207}Pb с последующим анализом формы линии $^{207}g(\nu)$ позволяют проследить изменение с концентрацией однородного вклада в спиновую восприимчивость оксидов $\chi_s(q=0)$:

$$\begin{aligned} \chi_s(q=0) &= \mu_B \langle ^{207}K_s \rangle / H_{FC} = \\ &= \mu_B / H_{FC} \left\{ 1/\nu_0 \int (\nu - \nu_0)^{207} g(\nu) d\nu \right\}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь средний сдвиг Найта $\langle ^{207}K_s \rangle$ определен как первый момент резонансной линии $^{207}g(\nu)$.

Таким образом, переход от исходного BaPbO_3 к сверхпроводящим составам ВРВО при замещении свинца сурьмой (см. рис.1) сопровождается как увеличением среднего сдвига Найта, $\langle K_s \rangle \sim \chi_s(q=0)$, так и ростом ширины распределения сдвигов ΔK_s , достигающей величины самого сдвига $\Delta K_s / \langle K_s \rangle \approx 0.9$ (в ВРВО $\Delta K_s / \langle K_s \rangle \approx 0.7$ [23]). Существенный рост ΔK_s свидетельствует о формировании

неоднородного состояния электронной системы в зоне проводимости сверхпроводящих составов ВРВО. Ранее было установлено, что в оксидах ВРВО аномальный рост коротковолновых вкладов в χ_s происходит в микрообластях кристалла, содержащих Bi [20, 25]. Для того чтобы выяснить, развивается ли подобное неоднородное состояние электронной системы в оксидах ВРВО также вблизи ионов Sb^{5+} , мы планируем выполнить эксперименты по двойному ядерно-ядерному резонансу с использованием в качестве ядер-зондов ^{207}Pb и ^{121}Sb .

Изменения с концентрацией x среднего сдвига Найта $\langle ^{207}K_s \rangle$ при температуре $T = 20 \text{ К}$ и соответствующей одночастичной плотности электронных состояний $N(E_F) = \chi_s(q=0)/2\mu_B^2 = \langle ^{207}K_s \rangle / ^{207}H_{FC} 2\mu_B$ приведены на рис.2. Величина $N(E_F)$ достигает максимума $N(E_F)_{\text{max}} \approx$

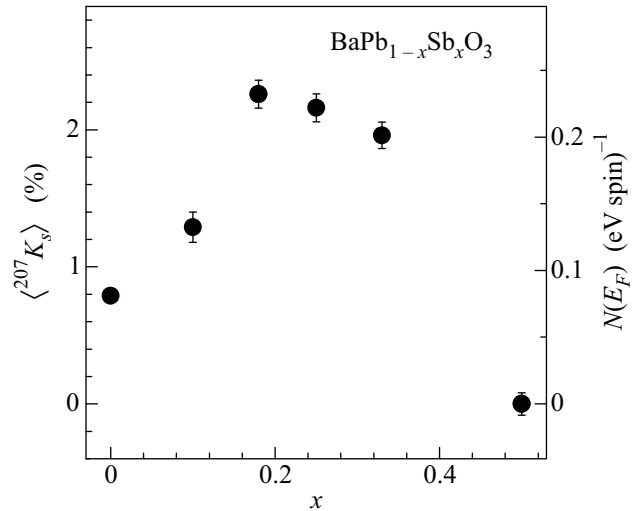


Рис.2. Зависимости от концентрации x среднего сдвига Найта $\langle ^{207}K_s \rangle$ и плотности состояний на уровне Ферми $\langle N(E_F) \rangle$

$\approx 0.22 \text{ (эВ} \cdot \text{спин)}^{-1}$ в составах $x \approx (0.18-0.25)$, которые имеют максимальные значения 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 (где J – обменный интеграл, учитывающий электрон-электронное взаимодействие). Неожиданной является близость ЯМР оценок плотности состояний на уровне Ферми в оптимально допированных сверхпроводящих составах $\text{BaPb}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_3$ ($T_c \approx 3.4 \text{ К}$) и $\text{BaPb}_{0.79}\text{Bi}_{0.21}\text{O}_3$ ($N(E_F)_{\text{max}} \approx 0.18 \text{ (эВ} \cdot \text{спин)}^{-1}$; $T_c \approx 12 \text{ К}$) [23, 25],

разительно отличающихся величиной критической температуры. Наши данные подтверждают выводы ранних работ об аномально малых значениях $N(E_F)$ в ВРВО и ВРСО и неплохо согласуются с количественными оценками $N(E_F)$, полученными из измерений электронного вклада в теплоемкость $(0.09 \text{ (эВ}\cdot\text{спин)}^{-1})$ [5] и в зонных расчетах $(0.3 \text{ (эВ}\cdot\text{спин)}^{-1})$ [11].

Результаты измерений скорости спин-решеточной релаксации ядерной намагниченности $M_z = \gamma_{\text{Pb}} \hbar \langle I_z(t) \rangle$ ионов свинца в оксидах ВРСО представлены на рис.3. Спин-решеточная релаксация

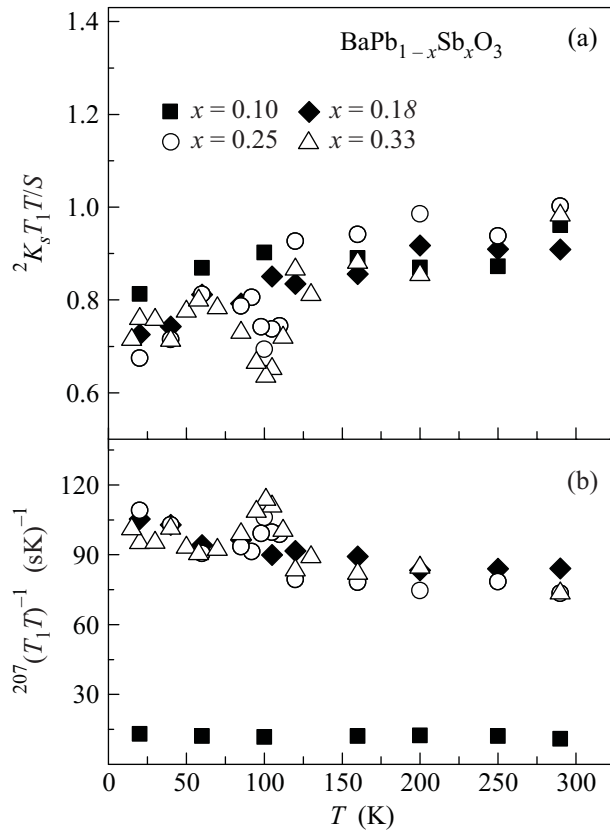


Рис.3. Температурные зависимости величин $K_s^2 T_1 T / S$ – (а) и $(T_1 T)^{-1}$ – (б) в оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($x = 0.1; 0.18; 0.25; 0.33$)

магнитного момента M_z к термодинамически равновесному значению происходит за характерное время T_1 . В приближении свободного электронного газа в металлах величина сдвига Найта K_s не зависит от температуры, а величина T_1^{-1} растет пропорционально температуре. При этом выполняется так называемое соотношение Корринги:

$$K_s^2 T_1 T = \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_n} \right)^2 \frac{\hbar}{4\pi k_B} \equiv S, \quad (3)$$

где γ_e и γ_n – электронное и ядерное гиромагнитные отношения. Данное соотношение является следствием того, что релаксация и сдвиг в металле определяются соответственно флуктуирующей и статической частями локального поля $\chi_s H_{FC}$, обусловленного сверхтонким взаимодействием (обычно контактным), связанным с плотностью состояний на уровне Ферми, $N(E_F) = \chi_s / 2\mu_B^2$. На рис.3б показаны температурные зависимости величины $(T_1 T)^{-1}$ для разных составов ВРСО, которые пропорциональны квадрату локального сдвига Найта K_s той части спектра, на которой производилось измерение T_1^{-1} : $(T_1 T)^{-1} \propto (\chi_{\text{loc}} \cdot H_{FC})^2 \propto K_s^2$. На рис.3а представлены температурные зависимости отношений $K_s^2 T_1 T / S$ в диапазоне температур 20–300 К. Для ^{207}Pb величина $S = 5.8 \cdot 10^{-6} \text{ с}\cdot\text{К}$. Поскольку соотношение Корринги получено в приближении свободного электронного газа, близость для всех образцов величины $K_s^2 T_1 T / S$ к единице и ее слабое изменение с температурой свидетельствуют о том, что все исследованные составы ВРСО находятся в металлической фазе, в которой ферми-жидкостные эффекты, приводящие к обменному усилению спиновой восприимчивости, являются достаточно слабыми. Небольшое отклонение $K_s^2 T_1 T / S$ от единицы может быть связано с $6p$ -зоной Pb, имеющей, по данным зонных расчетов [11], ненулевую плотность состояний на уровне Ферми, вклад от которой в скорость спин-решеточной релаксации и сдвиг Найта не подчиняется соотношению Корринги.

Для получения дополнительной информации об особенностях неоднородного состояния электронной системы в зоне проводимости оксидов ВРСО нами были выполнены измерения затухания амплитуды спинового эха ядер свинца $^{207}\text{E}(2t)$, а также определены константы косвенного гомоядерного спин-спинового взаимодействия $^{207}\text{Pb}-^{207}\text{Pb} J$ в оксиде $\text{BaPb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$.

Спин-спиновое взаимодействие ядер тяжелых атомов свинца ($z = 82$) определяется, в основном, скалярным косвенным взаимодействием через электроны проводимости $H_{\text{ind},ij} = \hbar \Sigma^{\text{Pb}-\text{Pb}} J_{ij}(\mathbf{I}_i \mathbf{I}_j)$, которое существенно превышает по интенсивности дипольное взаимодействие магнитных моментов ядер свинца [22]. Когда в системе имеется микроскопически неоднородное распределение локальных магнитных полей, и разность частот прецессии соседних взаимодействующих ядерных спинов $|(\Delta\nu_i - \Delta\nu_j)| \gg \gg |^{207}\text{Pb}-^{207}\text{Pb} J|$, слагаемыми $I_{ix} I_{jx}, I_{iy} I_{jy}$ в гамильтониане $H_{\text{ind},ij}$ можно пренебречь [27]. В этом случае косвенное взаимодействие двух ядерных спинов $\mathbf{I}_i(\mathbf{r}_i)$ и $\mathbf{I}_j(\mathbf{r}_j)$ одного сорта, удаленных друг от друга на рас-

стояние $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, определяется секулярной частью гамильтониана и имеет вид

$$H_{\text{ind},ij} = \hbar^{\text{Pb}-\text{Pb}} J_{ij} I_{iz} I_{jz} = \gamma_n^2 \hbar^2 H_{FC}^2 \chi'_s(\mathbf{R}_{ij}) I_{iz} I_{jz}, \quad (4)$$

где $\chi'_s(\mathbf{R})$ – действительная часть нелокальной спиновой восприимчивости.

Если затухание сигнала спинового эха $E(2t)$ определяется лишь секулярной частью гамильтониана косвенного взаимодействия, то величина $E(2t)$ имеет вид произведения [28, 29]:

$$E(2t) = \exp\left(-\frac{2t}{T_2^*}\right) \prod_{n=1}^N A_n \cos(\text{Pb}-\text{Pb} J_n t), \quad (5)$$

где N – число ближайших соседей, A_n – амплитуда колебаний, T_2^* – характерное время затухания сигнала $E(2t)$, обусловленное другими механизмами спин-спиновой и спин-решеточной релаксации. В случае BPSO оксидов, представляющих собой разбавленную систему ядерных магнитных моментов с малой концентрацией в образце ЯМР изотопа ^{207}Pb ($^{207}c = 0.226$), выполняется условие $N \approx 1$. Тогда для изолированной пары ^{207}Pb - ^{207}Pb выражение (5) принимает наиболее простой вид:

$$E(2t) = A \exp\left(-\frac{2t}{T_2^*}\right) \cos(\text{Pb}-\text{Pb} J_1 t). \quad (6)$$

На рис. 4а представлены кривые затухания амплитуды спинового эха ядер свинца $^{207}E(2t)$ 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 $^{207}K_s = 1.66\%$. Зависимости $E(2t)$ имеют выраженный осциллирующий характер и удовлетворительно аппроксимируются выражением (6) со следующими значениями T_2^* и $\text{Pb}-\text{Pb} J$: $T_2^* = 80(5)$ мкс, $\text{Pb}-\text{Pb} J = 95(5) \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ для $^{207}K_s = 0.78\%$ и $T_2^* = 35(3)$ мкс, $\text{Pb}-\text{Pb} J = 196(5) \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ для $^{207}K_s = 1.66\%$. Напомним, что для появления осцилляций необходимо, чтобы имело место различие резонансных частот $\Delta\nu_i, \Delta\nu_j$ возбуждаемой радиочастотным импульсом пары “одинаковых” соседних спинов $\mathbf{I}_i, \mathbf{I}_j$: $|(\Delta\nu_i - \Delta\nu_j)| \gg |\text{Pb}-\text{Pb} J|$. Это различие обусловлено изменением локальной спиновой восприимчивости электронов зоны проводимости оксида $\Delta\chi_{s,\text{loc}} = |(\Delta\nu_i - \Delta\nu_j)|/H_{FC}\nu_0$. Ее относительное изменение $|\Delta\chi_{s,\text{loc}}/\chi_s(q=0)|$ на расстоянии порядка межатомного

$$\frac{|\Delta\chi_{s,\text{loc}}|}{\chi_s(q=0)} = \frac{|(\Delta\nu_i - \Delta\nu_j)|}{\langle K_s \rangle \nu_0} \gg \frac{|\text{Pb}-\text{Pb} J|}{\langle K_s \rangle \nu_0} \approx 0.07$$

является оценкой снизу характерных микронеоднородностей распределения локальной спиновой плотности в оксиде $\text{BaPb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$.

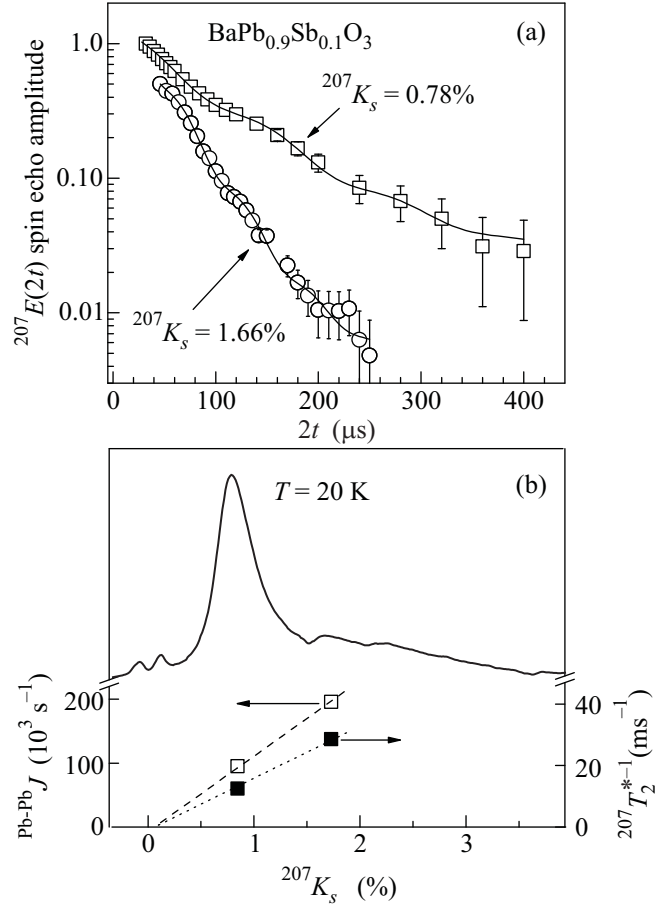


Рис. 4. (а) Затухание амплитуды спинового эха ядер свинца $^{207}E(2t)$ в оксиде $\text{BaPb}_{0.90}\text{Sb}_{0.10}\text{O}_3$ с ростом интервала времени задержки t в импульсной последовательности $\pi/2 - t - \pi$, измеренные в двух частотных диапазонах, соответствующих сдвигам Найта $^{207}K_s = 0.78\%$ и $^{207}K_s = 1.66\%$. Сплошные кривые – результат аппроксимации данных $^{207}E(2t)$ выражением (6). (б) Константа косвенного гомоядерного взаимодействия между ближайшими соседними ядрами свинца ^{207}Pb , $\text{Pb}-\text{Pb} J$, и скорость необратимого затухания спинового эха $^{207}T_2^{*-1}$ в зависимости от сдвига Найта $^{207}K_s$ в $\text{BaPb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$. Данные соответствуют участкам $^{207}K_s$ неоднородно уширенной линии ЯМР ^{207}Pb , приведенной в верхней части рисунка

Кроме того, константа косвенного взаимодействия соседних ядер свинца $\text{Pb}-\text{Pb} J$ возрастает пропорционально сдвигу Найта и удовлетворительно описывается линейной зависимостью вида $\text{Pb}-\text{Pb} J = 120(5) ^{207}K_s(\%) \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ (см. рис. 4б). Тогда, согласно (1) и (4), нелокальная спиновая восприимчивость $\chi'_s(\mathbf{R}_{ij}) \propto N(E_F)$, что характерно только для нормальных изотропных металлов с поверхностью Ферми, близкой к сферической [30, 31].

Таким образом, в данной работе выполнены комплексные измерения спектров ЯМР ^{207}Pb , сдвигов Найта $^{207}K_s$, скорости спин-решеточной релаксации $^{207}T_1^{-1}$ и затухания амплитуды спинового эха ядер свинца $^{207}E(2t)$ в сверхпроводящих оксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$. Обнаружено, что переход от исходного BaPbO_3 к сверхпроводящим составам BPSO при замещении свинца сурьмой сопровождается как увеличением среднего сдвига Найта, $\langle K_s \rangle \propto \chi_s$ ($q = 0$), так и ростом ширины распределения сдвигов ΔK_s , достигающей величины самого сдвига $\Delta K_s / \langle K_s \rangle \approx 0.9$. Это свидетельствует о формировании неоднородного состояния электронной системы в зоне проводимости сверхпроводящих оксидов BPSO. Установлено, что величина среднего сдвига $\langle K_s \rangle$, пропорциональная плотности состояний вблизи энергии Ферми, достигает максимума в составах с $x = (0.18-0.25)$, имеющих максимальные значения T_c . Определено, что в исследованных составах BPSO выполняется соотношение Корринги, свидетельствуя о том, что все они находятся в металлической фазе. Измерения затухания амплитуды спинового эха ядер свинца $^{207}E(2t)$ и оценки констант косвенного взаимодействия ядер ближайших соседей, атомов Pb, дают убедительные свидетельства в пользу развития микроскопически неоднородного по кристаллу состояния электронной системы в оксидах BPSO.

Авторы благодарны А.Ю. Якубовскому за обогащение образцов изотопом кислорода ^{17}O . Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 08-02-00789-а) и молодежного проекта УрО РАН.

1. A. W. Sleight, J. L. Gilson, and P. E. Bierstadt, *Solid State Commun.* **17**, 27 (1975).
2. R. J. Cava, B. Batlogg, G. P. Espinosa et al., *Nature (London)* **339**, 291 (1989).
3. T. Itoh, K. Kitazawa, and S. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 2668 (1984).
4. B. Batlogg, R. J. Cava, L. Rapp Jr. et al., *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1670 (1988).
5. B. Batlogg, R. J. Cava, L. Rapp Jr. et al., *Physica C* **162-164**, 1393 (1989).
6. K. Kitazawa, A. Katsui, A. Toriumi, and S. Tanaka, *Solid State Commun.* **52**, 459 (1984).
7. M. Itoh, T. Sawada, I.-S. Kim et al., *Physica C* **204**, 194 (1992).
8. M. Yasukawa, A. Kadota, M. Maruta et al., *Solid State Commun.* **124**, 49 (2002).
9. H. Namatame, A. Fujimori, H. Takagi et al., *Phys. Rev. B* **48**, 16917 (1993).
10. L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **28**, 4227 (1983).
11. J. P. Julien, D. A. Papaconstantopoulos, F. Cyrot-Lackmann et al., *Phys. Rev. B* **43**, 2903 (1991).
12. D. T. Marx, P. G. Radaelli, J. D. Jorgensen et al., *Phys. Rev. B* **46**, 1144 (1992).
13. A. P. Menushenkov, S. Benazeth, J. Purans et al., *Physica C* **277**, 257 (1997).
14. C. C. Chancey, R. Ramakumar, K. P. Jain et al., *Phys. Rev. B* **48**, 13098 (1993).
15. S. Tajima, S. Uchida, A. Masaki et al., *Phys. Rev. B* **32**, 6302 (1985).
16. M. Eibschutz, W. M. Reiff, R. J. Cava et al., *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2339 (1990).
17. F. M. Mulder and R. C. Thiel, *Physica C* **201**, 80 (1992).
18. W. T. Fu, R. J. Drost, *Physica C* **304**, 51 (1998).
19. F. J. M. Benschop, H. B. Brom, H. W. Zandbergen, and R. J. Cava, *Physica C* **235-240**, 2527 (1994).
20. Yu. Piskunov, A. Gerashenko, A. Pogudin et al., *Phys. Rev. B* **65**, 134518 (2002).
21. A. Trokner, Yu. Piskunov, A. Gerashenko et al., *Physica C* **408-410**, 824 (2004).
22. А. В. Погудин, В. В. Оглобличев, Ю. В. Пискунов и др., *Письма в ЖЭТФ* **80**, 124 (2004).
23. В. В. Оглобличев, А. В. Погудин, Ю. В. Пискунов и др., *Письма в ЖЭТФ* **82**, 86 (2005).
24. В. В. Оглобличев, Ю. В. Пискунов, А. П. Геращенко и др., *ФММ* **108**, 249 (2009).
25. В. В. Оглобличев, Дис. канд. физ.-мат. наук, Екатеринбург, ИФМ, 2007.
26. Ю. В. Пискунов и др., *XXXI Собрание по физике низких температур*, НТ-31: Тез. докл. Москва, Россия, 1998, с. 262.
27. С. П. Сlichter, *Principles of Magnetic Resonance*, New York: Springer-Verlag, 1990.
28. M. Emswiler, E. L. Hahn, and D. Kaplan, *Phys. Rev.* **118**, 414 (1960).
29. С. Н. Пенningтон, S. Yu, K. R. Gorny et al., *Phys. Rev. B* **63**, 054513 (2001).
30. M. A. Ruderman and C. Kittel, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954).
31. Ж. Винтер, *Магнитный резонанс в металлах*, М.: Мир, 1976, (J. Winter, *Magnetic Resonance in Metals*, Oxford Clarendon Press, 1971).