

Металлические свойства диоксида свинца. Зонная структура и ЯМР ^{207}Pb при низких температурах

Л. А. Боярский^{1,2}, С. П. Габуда^{1,2}, С. Г. Козлова¹, Р. Н. Плетнев³

¹*Институт неорганической химии СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: boy@casper.che.nsk.su*

²*Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, г. Новосибирск, 630090, Россия*

³*Институт химии твердого тела УрО РАН
ул. Первомайская, 91, г. Екатеринбург, 620219, Россия*

Статья поступила в редакцию 2 января 2002 г.

Методом ЯМР измерены локальные магнитные поля на ядрах ^{207}Pb в диоксиде свинца со структурой рутила ($\beta\text{-PbO}_2$) при температурах до 20 К. Показано, что величины локальных полей и характер их температурных зависимостей соответствуют найтовскому механизму сдвигов спектров ЯМР в металлах. Рассчитана также зонная структура указанного соединения с учетом релятивистских поправок. На основе полученных результатов высказано предположение о природе металлической проводимости этого окисла.

Методом ЯМР виміряно локальні магнітні поля на ядрах ^{207}Pb у діоксиді свинцю зі структурою рутила ($\beta\text{-PbO}_2$) при температурах до 20 К. Показано, що величини локальних полів та характер їх температурних залежностей відповідають найтівському механізму зсувів спектрів ЯМР у металах. Розраховано також зонну структуру вказаної сполуки з урахуванням релятивістських поправок. На основі отриманих результатів виказано припущення про природу металевої провідності цього окису.

PACS: 71.20.-b, 76.60.Cq

Введение

Предлагаемая работа связана с фундаментальными исследованиями свойств сильно коррелированных электронных систем (СКЭС). Решение задач СКЭС выходит на целый ряд важнейших физических проблем современной низкотемпературной физики конденсированного состояния, таких, например, как механизм высокотемпературной сверхпроводимости, свойства веществ с тяжелыми фермионами, новых веществ класса фуллеренов.

Особый интерес вызывают различные неоднородные состояния электронной подсистемы в таких веществах, как купратные ВТСП, перовскитные кристаллы, окислы тяжелых и переходных металлов. В литературе в последние годы широко обсуждаются различные проявления таких со-

стояний – появление псевдощелевой фазы в ВТСП, антиферромагнитные корреляции в недодопированных купратах, лестничные зарядовые структуры в окислах, допированных щелочными металлами, и т.п.

Следует перечислить, однако, вопросы, ответы на которые до сих пор не получены, несмотря на их важность для построения общей теории сильно коррелированных электронных систем. Это и природа возникновения псевдощелевой фазы в ВТСП, и структура антиферромагнитных образований в недодопированных ВТСП, и механизм возникновения неоднородных спиновых и зарядовых состояний в каком-то смысле модельных (для проблемы ВТСП) веществах – окислах тяжелых и переходных металлов. Возникает также ряд вопросов более общего характера. Например, почему окислы родственных металлов в одном

случае являются металлами, а в другом – диэлектриками. Почему в пределах одного и того же класса веществ в одном случае (станнид ниобия) стехиометрический состав вещества оказывается соответствующим глубокому минимуму потенциальной энергии, а в другом (германид ниобия) добиться полного соответствия синтезированного вещества стехиометрической формуле возможно только при наличии допирующей присадки алюминия. Эти результаты были получены еще в начале 70-х годов, в том числе с использованием методики синтеза в ударных волнах. Механизм образования целого ряда соединений, близких по составу к стехиометрическому, был предложен Хомским [1] (так называемый механизм внутреннего самодопирования), однако нет ясности в ответе на вопрос, почему такой механизм в одних случаях включается, а в других нет.

Поиск решения поставленных проблем требует комплексного подхода как к выбору объектов исследования, так и к подбору оптимальных методик. В рамках отдельной статьи мы намерены, однако, обсудить лишь одну частную проблему, а именно, сосредоточить внимание на свойствах окислов. Известно, что диоксиды ряда переходных металлов (VO_2 , NbO_2 , MoO_2 , WO_2 , TcO_2 , ReO_2) характеризуются металлическими свойствами [2–8]. В соответствии с моделью [1], высокая проводимость указанных соединений в определенной степени связана с частичным вкладом $2p$ -электронов O^{2-} в плотность состояний на уровне Ферми. Известно также, что при понижении температуры в окислах переходных металлов наблюдается фазовый переход металл–диэлектрик, сопровождаемый дисторсией кристаллической решетки и возникновением неоднородного распределения зарядовой плотности катионов [9].

Из высших оксидов p -элементов только оксиды p -элементов VI периода Периодической системы (Tl, Pb, Bi), в том числе диоксид свинца PbO_2 (платтнерит), потенциально могут относиться к металлам (или полуметаллам). Косвенными свидетельствами их металличности могут служить характерный коричнево-черный цвет этих оксидов, их склонность к образованию нестехиометрических соединений и легкость отщепления кислорода. Однако данные о зонной структуре и о низкотемпературных электронных свойствах платтнерита до сих пор не были получены. В настоящей работе приведены результаты анализа электронных свойств PbO_2 на основе измерения сдвигов ЯМР ^{207}Pb при низких температурах, а также данные расчета зонной структуры $\beta\text{-PbO}_2$.

Эксперимент

Для проведения измерений были синтезированы поликристаллические образцы PbO_2 . Их синтез проводили с использованием двух различных методик: окисления глета PbO (марки ч.д.а.) гипохлоритом или реакции взаимодействия сурика Pb_3O_4 (х.ч.) с концентрированной азотной кислотой. Полученные мелкокристаллические образцы коричнево-черного цвета, по данным рентгенофазового анализа, соответствуют $\beta\text{-PbO}_2$ со структурой рутила (платтнерита), примесные фазы не обнаружены.

Образцы $\beta\text{-PbO}_2$ характеризуются относительно высокой электропроводностью. Для проведения радиоспектроскопических измерений и повышения добротности радиочастотного контура образцы заливали расплавленным парафином, что позволяло резко уменьшить электрические контакты между кристалликами. Следует отметить, что исследуемые параметры образцов существенно не зависели от способа их синтеза. Предварительные результаты исследования спектров ЯМР были нами опубликованы ранее [10]. Обнаружено, что существует неоднородное распределение вакансий кислородных ионов в образцах, что приводит к наличию целого ряда окислов с близким составом, не равным стехиометрическому диоксиду.

Спектры ЯМР ^{207}Pb регистрировали с помощью спектрометра со сверхпроводящим соленоидом фирмы Bruker при температурах 290 и 20 К в поле $B_0 = 9,1$ Тл. Каждый спектр представлял собой сумму 15 подспектров, полученных на равноотстоящих частотах (шаг 80 кГц). Каждый из последних – преобразование Фурье от половины сигнала спинового эха. Время задержки между двумя импульсами, формирующими сигнал эха составляло 35 мкс, число накоплений – 20000, время повторения последовательности – 10 мс. Типичные спектры ЯМР ^{207}Pb в $\beta\text{-PbO}_2$ представлены на рис. 1.

Как видно на рис. 1, спектры ЯМР ^{207}Pb в $\beta\text{-PbO}_2$ смещены в сторону более низких магнитных полей B относительно значения поля B_0 , в котором наблюдается сигнал ЯМР ^{207}Pb в твердом нитрате свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, выбранном в качестве эталона. Величина смещения $(B - B_0)$ соответствует некоторому дополнительному магнитному полю, наводимому на ядрах ^{207}Pb в исследуемом образце. Локальное магнитное поле изменяется пропорционально приложенному внешнему полю B , поэтому его можно характеризовать значением относительной величины сдвига вершины сигнала ЯМР: $\sigma = (B - B_0)/B_0$. В ре-

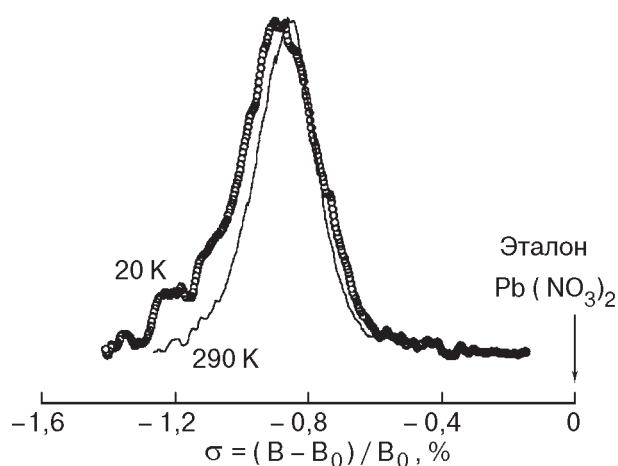


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{207}Pb в PbO_2 при различных температурах.

в результате измерений для полученных спектров ЯМР было найдено $\sigma = -(0,850 \pm 0,002)\%$ (при 290 К) и $\sigma = -(0,904 \pm 0,002)\%$ (при 20 К). Заметим, что рассчитанные значения сдвигов σ для $\beta\text{-PbO}_2$ заведомо находятся вне пределов шкалы химических сдвигов спектров ЯМР ^{207}Pb для ионов Pb^{4+} в соединениях свинца (IV), в том числе в диэлектрических оксидах Pb_3O_4 ($\sigma = -0,240\%$); Ba_2PbO_4 ($\sigma = -0,215\%$); Sr_2PbO_4 ($\sigma = -0,235\%$), для которых, кроме того, не обнаружено температурной зависимости сдвигов σ , выходящей за пределы ошибок измерений [11,12].

С другой стороны, полученные значения σ для $\beta\text{-PbO}_2$ близки к измеренной ранее величине $\sigma = -0,82\%$ для металлического перовскита BaPbO_3 , а также к значению $\sigma = -1,345\%$ (при 100 К), измеренному для перовскитоподобного сверхпроводника $\text{Ba}(\text{Pb}_{0,85}, \text{Bi}_{0,15})\text{O}_3$ с температурой перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 7$ К [13]. Таким образом, судя по величине сдвигов, бинарный диоксид свинца $\beta\text{-PbO}_2$ также относится к числу окислов с выраженными металлическими свойствами, для которых возникновение наведенных локальных магнитных полей и связанных с ними сдвигов спектров ЯМР определяется найтовским механизмом [13,14]. Особого внимания заслуживает резко выраженная температурная зависимость найтовского сдвига в $\beta\text{-PbO}_2$, связанная, по-видимому, с характерным для металлов нарастанием электропроводности при понижении температуры.

Расчеты зонной структуры

Расчет зонной структуры $\beta\text{-PbO}_2$ осуществляли с помощью компьютерной программы ADF-Band (Scientific Computing and Modelling,

Vrije University, the Netherlands), основанной на использовании теории функционала плотности [12,15]. Обменные и корреляционные взаимодействия в данных расчетах были аппроксимированы функционалом VWN, предложенным в работе [16]. Релятивистские эффекты (скалярные и спин-орбитальное взаимодействие) учитывали в приближении нулевого порядка ZORA (zero-order regular approximation)[17]. В качестве базисных волновых функций использовали слэтеровский тип орбиталей (релятивистский и нерелятивистский): атом Pb был представлен $5d$ -, $6s$ -, $6p$ - и $6d$ -орбиталями, атом O — $2s$ - и $2p$ -орбиталями.

В результате расчетов, в которых использованы нерелятивистские орбитали, была получена типичная для диэлектриков зонная структура с шириной запрещенной зоны, равной 2,72 эВ. При учете в расчетах релятивистских поправок (в рамках приближения ZORA) уровень Ферми оказался расположенным внутри заполненной зоны, сформированной в основном $2p$ -состояниями O^{2-} (рис. 2). При этом плотность состояний на уровне Ферми, ответственная за возникновение найтовского сдвига, создана главным образом $2p$ -состояниями анионов O^{2-} , что находится в полном согласии с моделью [1]. Таким образом, результаты расчета зонной структуры платнерита могут быть согласованы с данными измерений сдвигов спектров ЯМР ^{207}Pb только при учете релятивистских поправок нулевого приближения.

Анализ полученных результатов позволяет прояснить физический механизм возникновения металлических свойств в PbO_2 за счет учета релятивистских поправок. Основной вклад вносят релятивистские эффекты понижения энергии $6s$ -со-

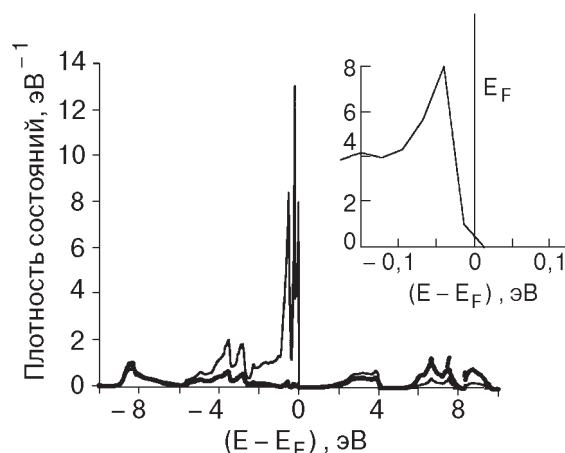


Рис. 2. Парциальные плотности состояний в PbO_2 (в расчете на одну формульную единицу): жирная линия — Pb ($5d$, $6s$, $6p$); тонкая линия — O ($2s$, $2p$); на вставке: плотность состояний PbO_2 вблизи энергии Ферми.

стояния иона Pb^{4+} (на 2,93 эВ) и повышения энергии уровней спин-орбитального дублета $5d$ -состояний: для $5d_{3/2}$ на 2,33 эВ и для $5d_{5/2}$ на 5,14 эВ. Следовательно, релятивистские поправки приводят к уменьшению (на 8 эВ) расщепления между заполненным $5d^{10}$ -состоянием ионов Pb^{4+} и ближайшим к нему незаполненным $6s$ -состоянием этого иона. В результате возникает слабое перекрывание $5d$ - и $6s$ -зон в кристалле PbO_2 , что сближает механизм появления металлических свойств в данной системе (характеризуемой четным числом электронов на ячейку) с механизмом возникновения этих свойств в щелочноземельных металлах.

Заключение

Обратившись к результатам эксперимента, заметим, что большая величина сдвига ЯМР ^{207}Pb в PbO_2 и его существенная температурная зависимость, по-видимому, могут быть объяснены в рамках модели сильного электронно-ядерного взаимодействия ядер ^{207}Pb с электронами проводимости в соединениях с металлическим характером связи [14,18], что подтверждает результаты расчета зонной структуры PbO_2 . Найденные значения сдвигов по порядку величины сопоставимы с найтовскими сдвигами ЯМР ^{207}Pb металлического свинца [19]: $\sigma_K = -1,465\%$ (290 К) и $\sigma_K = -1,400\%$ (экстраполяция данных, полученных в работе [19], к 20 К). Заметим, что металлический свинец и его диоксид PbO_2 характеризуются противоположными знаками коэффициентов температурных зависимостей их найтовских сдвигов: в Pb найтовский сдвиг при понижении температуры уменьшается, тогда как в PbO_2 увеличивается. Различие в характере температурных зависимостей найтовских сдвигов Pb и PbO_2 объясняется наличием у них двух слагаемых противоположного знака [18,20,21]. Первое слагаемое — это прямой контактный вклад, связанный с фермиевскими электронами в s -состояниях. Второй вклад (поляризационный) связан с обменным взаимодействием электронов незаполненных p -оболочек с электронами внутренних (заполненных) s -оболочек и их частичной поляризацией, приводящей к появлению дополнительного контактного сверхтонкого поля на ядре (с противоположным знаком).

Заметим, что в случае PbO_2 поляризационным вкладом в грубом приближении можно пренебречь, поскольку ионы Pb^{4+} и O^{2-} характеризуются замкнутыми оболочками, а наблюдаемый найтовский сдвиг определяется контактным взаимодействием ядер ^{207}Pb с электронами про-

водимости и ненулевой плотностью $2p$ -состояний ионов O^{2-} на уровне Ферми. В этом случае эффект увеличения найтовского сдвига ЯМР ^{207}Pb в PbO_2 при низких температурах может быть связан с уменьшением расстояний $Pb-O$ и с возрастанием прямого контактного вклада $2p$ -электронов кислорода в плотность состояний на уровне Ферми, что согласуется с данными зонных расчетов и моделью [1]. С другой стороны, для металлического свинца с его незаполненными $6p$ -оболочками необходимо учитывать как контактный, так и поляризационный вклады, характеризующиеся весьма сложными температурными зависимостями [20,21], расчет которых представляет самостоятельную задачу.

О природе металлической проводимости в диоксиде свинца, по-видимому, уместно будет высказать также и следующие соображения. Еще в 60-е годы, развивая теорию зонного магнетизма металлов, Жан Фридель ввел понятие о виртуальных уровнях, возникающих в зоне проводимости флуктуационным образом [22]. Особенности зонной структуры, равно как и неоднородное распределение зарядовой плотности в веществе, делают вполне вероятным возникновение подобных уровней в пустой зоне проводимости диоксида свинца. Резонансное размытие уровней в узкую полосу обеспечивает в случае нормального металла добавочную (а в случае диоксида свинца, основную) проводимость. Заметим также, что анализ экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что не только $6p$ -, но и $5d$ -электроны из заполненной оболочки свинца могут принимать участие в формировании виртуальных электронных уровней. Подобного рода флуктуационные явления встречаются в природе не так уж редко. Для примера напомним о существовании флуктуирующих антиферромагнитных корреляций в недодопированных высокотемпературных сверхпроводниках [23,24]. Хотя указанный эффект относится к иной области физики конденсированного состояния, общность механизмов не вызывает сомнения.

Авторы признательны С. В. Верховскому и А. И. Погудину за помощь в проведении измерений. Один из авторов (Л. А. Б.) выражает глубокую признательность Виктору Валентиновичу Еременко за неизменный и доброжелательный интерес к нашим изысканиям.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Интеграция» (грант 274), программы «Университеты России» (грант 1785) и РФФИ (грант 99-03-32477).

1. D. Khomskii, *cond-mat/0101164* (2001).
2. V. Eyert, *cond-mat/0106137* (2001).
3. D. Adler, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 714 (1968).
4. J. B. Goodenough, in: *Progress in Solid State Chemistry*, H. Reiss (ed.), Pergamon Press, Oxford (1971), p. 145.
5. A. Zylbersztein and N. F. Mott, *Phys. Rev.* **B11**, 4383 (1975).
6. R. M. Wentzcovitch, W. W. Schulz, and P. B. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3389 (1994); *ibid.* **73**, 3043 (1994).
7. T. M. Rice, H. Launois, and J. P. Pouget, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3042 (1994).
8. M. Imeda, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
9. Л. А. Боярский, С. П. Габуда, С. Г. Козлова, *ФНТ* **26**, 197 (2000).
10. Л. А. Боярский, С. В. Верховский, С. П. Габуда, С. Г. Козлова, И. В. Постнов, *Электронный журнал «Исследовано в России»* **599** (2001); <http://zhurnal.ape.relarn.ru/artiles/2001/053.pdf>.
11. S. P. Gabuda, S. G. Kozlova, V. V. Terskikh, C. Dubovski, G. Neue, and D. L. Perry, *Solid State NMR* **15**, 103 (1999).
12. С. Г. Козлова, *Корреляционные и обменные взаимодействия в оксидах и фторидах тяжелых металлов (ЯМР и квантово-химические расчеты)*, Дисс. ... док. физ.-мат. наук, Новосибирск, (2001).
13. N.F. Benschop, *Physica* **C235–240**, 2527 (1994).
14. Ч. Сликтер, *Основы теории магнитного резонанса*, Мир, Москва (1981).
15. *Amsterdam Density Functional (ADF) Program*, Release 2000.02; Vrije Universteit: Amsterdam, The Netherlands, (2000).
16. S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
17. C. Chang, M. Pelissier, and P. Durand, *Phys. Scr.* **34**, 394 (1986); J. L. Heully, I. Lindgren, E. Lindroth, S. Lundqvist, and A. M. Martensson-Pendril, *J. Phys.* **B19**, 2799 (1986).
18. С. П. Габуда, Р. Н. Плетнев, *Применения ЯМР в химии твердого тела*, Изд-во Екатеринбург, Екатеринбург (1996).
19. G. Neue, C. Dybovski, M. L. Smith, M. A. Hepp, and D. L. Perry, *Solid State NMR* **6**, 241 (1996).
20. W. E. Pickett, K. M. Ho, and M. L. Kohen. *Phys. Rev.* **B19**, 1734 (1979).
21. L. R. Testordi and L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1612 (1978).
22. J. Friedel, G. Leman, and S. Olzewski, *J. Appl. Phys.*, **32**, 325S (1961) (в сб.: *Теория ферромагнетизма металлов и сплавов*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963), с. 283).
23. J. Rossat-Mignod, L. P. Regnault, C. Vettier, P. Bourges, P. Burllet, J. Bossy, J. Y. Henry, and G. Lapertot, *Physica* **C185–189**, 86 (1991).
24. E. B. Amitin, A. G. Blinov, L. A. Boyarsky, V. Ya. Dikovskiy, K. R. Zhdanov, M. Yu. Kameneva, O. M. Kochergin, V. N. Naumov, and G. I. Frolova, *Phys. Rev.* **B51**, 15388 (1995).

Metallic properties of lead dioxide. The zone structure and ^{207}Pb NMR at the low temperatures

L. A. Boyarsky, S. P. Gabuda, S. G. Kozlova, and R. N. Pletnirov

The local magnetic fields on the ^{207}Pb nuclei have been measured by the NMR method on lead dioxide having the rutile structure ($\beta\text{-PbO}_2$) at temperatures down to 20 K. It is shown that the local fields and their temperature behavior correspond to the Knight mechanism of NMR spectra shifts in metals. The zone structure has also been calculated taking into consideration the relativistic correlations. The results obtained are used as a basis to hypothesize about the nature of metallic conductivity in the dioxide studied.