

ЯДЕРНАЯ СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В МЕТАЛЛОКСИДНОЙ СИСТЕМЕ Na_xWO_3

*Е.Л.Вавилова, И.А.Гарифуллин, Н.Н.Гарифьянов, В.Ю.Марамзин,
Г.Б.Тейтельбаум, Г.Г.Халиуллин*

*Казанский физико-технический институт КНЦ РАН
420029 Казань, Россия*

Поступила в редакцию 5 августа 1993 г.

После переработки 13 сентября 1993 г.

Обнаружено качественно различное температурное поведение скорости спиновой релаксации ядер натрия для образцов Na_xWO_3 сверхпроводящего ($x = 0, 2$) и несверхпроводящего ($x = 0, 4$) составов. Эффект связывается с наличием антиферромагнитных корреляций в зоне проводимости образцов сверхпроводящего состава.

В результате исследований ВТСП-систем появилась необходимость переосмысления свойств ранее синтезированных сверхпроводящих оксидов, в частности, натрий-вольфрамовых бронз. Давние предположения (см., например [1]) о возникновении сверхпроводимости в бронзах вследствие решеточной неустойчивости пришли в противоречие с полученными недавно экспериментальными данными по измерениям ЭПР [2] и магнитной восприимчивости [3]. В работах [2,3] высказано предположение о том, что в натрий-вольфрамовых бронзах, как и в ВТСП-системах, антиферромагнитные флуктуации играют важную роль в возникновении сверхпроводимости. Поэтому естественным шагом в изучении этой системы является ЯМР-анализ, который в применении к ВТСП-системам показал себя исключительно чувствительным детектором магнитных флуктуаций. Так как в решетке исследованного соединения ионы натрия занимают две неэквивалентные позиции с симметричным и несимметричным окружением ионами вольфрама, то наличие двух типов релаксации позволило бы сделать однозначный вывод о характере магнитных корреляций в d -зоне вольфрама. В данной работе представлены предварительные результаты исследования спин-решеточной релаксации ядер ^{23}Na на образцах Na_xWO_3 сверхпроводящего ($x = 0, 2$) и несверхпроводящего ($x = 0, 4$) составов.

Образцы для исследований были приготовлены методом твердофазного синтеза [4], при котором вольфрамат натрия Na_2WO_4 , трехокись вольфрама WO_3 и мелкий порошок металлического вольфрама смешивались и тщательно перетирались. Полученная смесь нагревалась при $T = 800^\circ\text{C}$ в течение 48 час в инертной среде. Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал, что они являются однофазными и имеют тетрагональную структуру с параметрами решетки $a = b = 1,25\text{ нм}$, $c = 0,4\text{ нм}$. Измерения температуры сверхпроводящего перехода, проведенные методом высокочастотной магнитной восприимчивости, показали, что образец с $x = 0,2$ имеет $T_c = 2,5\text{ К}$, а в образце с $x = 0,4$ никаких признаков сверхпроводимости обнаружено не было вплоть до $1,3\text{ К}$.

Измерения скорости спин-решеточной релаксации проводились на ЯМР-спектрометре СХР-100 фирмы Брукер в диапазоне температур от 20 до 100 К на частоте 16,05 МГц. Образцы для измерений ЯМР представляли собой порошок, который был зафиксирован в парафине. Средний размер кристаллитов

не превышал 50 мкс. Время спин-решеточной релаксации определялось методом стимулированного эха и по восстановлению сигнала спинового эха после трехимпульсной последовательности $180^\circ - 90^\circ - 180^\circ$. Зависимость амплитуды сигнала эха от времени раздвижки между импульсами для образца с $x = 0,2$ при температуре 20 К представлена на рис.1. Эту зависимость не удается описать с помощью одноэкспоненциального закона. В то же время для обоих образцов при этой и других температурах экспериментальные результаты неплохо описываются суперпозицией двух экспонент с временами, существенно отличающимися друг от друга. При этом соотношение веса экспонент с коротким и длинным временами релаксации были соответственно близки к 2:1. На рис.2 представлена температурная зависимость полученных таким разделением скоростей релаксации T_1^{-1} быстрорелаксирующих центров для образцов с концентрацией натрия $x = 0,2$ и $x = 0,4$. Для образца с $x = 0,2$ скорость спин-решеточной релаксации возрастает с температурой в диапазоне от 20 до 40 К и при более высоких температурах практически не меняется. Для образца с $x = 0,4$ при температурах более 25 К наблюдается монотонное увеличение скорости спин-решеточной релаксации T_1^{-1} вплоть до самых высоких температур. Скорость релаксации медленно релаксирующих центров оказалась порядка 1 с^{-1} для обоих образцов. Измерения времени спин-спиновой релаксации T_2 дали значения порядка 1 мс.

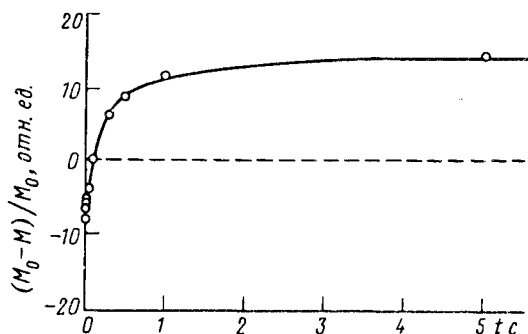


Рис.1. Изменение амплитуды сигнала эха в зависимости от времени раздвижки между импульсами для образца с $x = 0,2$ при температуре 20 К. Сплошная линия соответствует двухэкспоненциальному закону: $(M_0 - M)/M_0 = 14,8 - 15 \exp(-t/0,15) - 7,5 \exp(-t/1,3)$ (время указано в секундах)

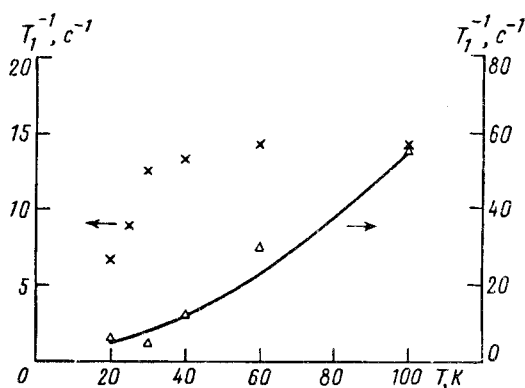


Рис.2. Зависимость скорости релаксации быстрорелаксирующих центров от температуры для образцов с $x = 0,2$ (x) и $x = 0,4$ (Δ). Сплошная линия - расчет с модельной плотностью состояний (1)

В кристаллической решетке тетрагональной фазы натрий-вольфрамовой бронзы ионы натрия занимают две различные кристаллографические позиции [5] (см. рис.3). В первой из них они находятся в пятиугольных каналах, обра-

зованных кислородом, и имеют несимметричное окружение ионами вольфрама. Во второй позиции ионы натрия находятся в четырехугольных кислородных каналах и окружены ионами вольфрама симметричным образом. Соотношение числа возможных мест для ионов натрия в одном и другом каналах – 2:1. Это соотношение, а также соотношение весов экспонент, полученное при анализе временной зависимости амплитуды сигнала эхо, наводит на мысль, что короткие времена релаксации относятся к ядрам, находящимся в пятиугольном канале, а длинные – к ядрам, находящимся в четырехугольном канале. Возможность существования двух независимо релаксирующих ядерных систем обеспечивается, по-видимому, довольно длинными временами релаксации T_2 в исследуемом соединении.

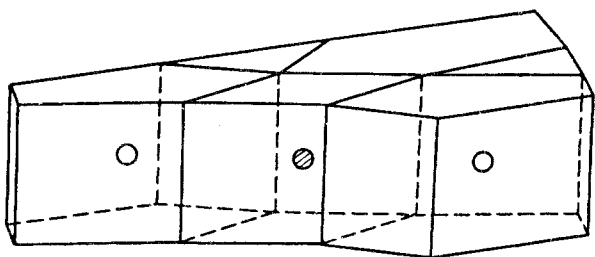


Рис.3. Фрагмент структуры тетрагональной натрий-вольфрамовой бронзы. Ионы натрия \circ – в пятиугольных каналах, \otimes – в четырехугольных каналах. Вершины заняты ионами вольфрама, а на серединах всех ребер расположены ионы кислорода

Спиновые флуктуации в $5d$ -зоне вольфрама являются скорее всего основным каналом спин-решеточной релаксации. Можно думать также, что флуктуации на соседних ионах скоррелированы антиферромагнитным образом, из-за эффектов $d-p$ -гибридизации. Тогда сравнительно длинные времена $T_1 \sim 1$ с для ядер во второй позиции легко объясняются взаимной компенсацией проникающей в них $5d$ -спиновой плотности от симметрично расположенных ионов вольфрама. Подобная компенсация отсутствует для ядер в первой позиции с короткими временами релаксации. Тот факт, что в образце с $x = 0,2$ скорость релаксации для этих ядер насыщается уже при температурах порядка 40 К (рис.2), означает, что основной спектральный вес антиферромагнитных флуктуаций в образце сверхпроводящего состава сосредоточен на низких энергиях. Уместно заметить, что температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации T_1^{-1} для образца с $x = 0,2$ напоминает аналогичную зависимость для ВТСП-систем, например, на ядрах меди в лантан-стронциевой керамике [6]. Что касается температурной зависимости T_1^{-1} для образца с $x = 0,4$, то она также отличается от закона Корринги (рис.2), хотя это несоответствие не является столь сильным, как в образце с $x = 0,2$. Скорость релаксации T_1^{-1} ($x = 0,4$) остается растущей функцией от температуры вплоть до 100 К. В принципе некоторое непостоянство наклона dT_1^{-1}/dT наблюдалось в металлах и ранее, в частности в системах со структурой A-15 [7], и это обычно связывалось с наличием тонкой структуры в плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми. На рис.2 сплошной линией представлены результаты расчета скорости корринговской релаксации с модельной плотностью состояний с локальным провалом шириной $2\Delta = 300$ К в окрестности фермиевского уровня:

$$N(\epsilon) = \begin{cases} N_0 & \text{при } |\epsilon| > \Delta \\ N_0/2 & \text{при } |\epsilon| < \Delta \end{cases} \quad (1)$$

Разумеется, этот расчет является лишь иллюстрацией того, что нелинейность $T_1^{-1}(T)$ в образце с $x = 0,4$ в принципе может быть обусловлена вариацией плотности состояний в энергетическом интервале порядка $0,03$ эВ. В то же время очевидно, что аналогичная подгонка результатов для $T_1^{-1}(T)$ в сверхпроводящем образце с $x = 0,2$ совершенно лишена смысла, так как при этом пришлось бы допустить нереальные вариации плотности состояний в очень узком интервале энергий порядка 10^{-3} эВ, чтобы описать насыщение скорости релаксации уже при 50 К. Поэтому anomальное поведение $T_1^{-1}(T)$ в образце с $x = 0,2$ скорее всего имеет многочастичную корреляционную природу, как обсуждалось выше.

Таким образом, представленные данные свидетельствуют о наличии в образце Na_xWO_3 сверхпроводящего состава низкочастотных спиновых флуктуаций антиферромагнитного характера, которые, по-видимому, являются характерным атрибутом оксидных сверхпроводников. В этом смысле натрий-вольфрамовые бронзы могут быть отнесены к классу ВТСП-систем. Поскольку локальный момент на ионах вольфрама отсутствует, то в рассматриваемой системе эффективное межэлектронное отталкивание, ответственное за усиление антиферромагнитных корреляций, имеет, по-видимому, промежуточную величину по сравнению с шириной зоны. Вопрос о том, почему низкочастотные спиновые флуктуации усилены именно в области концентраций натрия $x \sim 0,2$, остается открытым. Возможно, это связано с тенденцией носителей тока к локализации при уменьшении содержания натрия [8]; при этом естественно ожидать усиления межэлектронных корреляций.

-
1. H.R.Shanks, Sol. St. Comm. **15**, 753 (1974).
 2. И.А.Гарифуллин, Н.И.Гарифьянов, В.Ю.Марамзин, Г.Г.Халиуллин, Письма в ЖЭТФ **54**, 380 (1991).
 3. I.A.Garifullin, N.N.Garif'yanov, V.Yu.Maramzin, and G.G.Khaliullin, Sol. St. Comm. **85**, 1001 (1993).
 4. T.A.Ramanarayanan, and W.L.Worrell, J.Electrochem. Soc. Solid State and Technology **121**, 1530 (1974).
 5. A Magneli, Ark. Kem. **1**, 213 (1949).
 6. Y.Kitaoka et al. Proc. of the 19-th Intern. Conf. on Low Temperature Physics, Brighton, UK (1990).
 7. M.Veger, and I.Goldberg, Sol. St. Phys. **28**, 2 (1973).
 8. N.F.Mott, Philos Mag. **35**, 111 (1977).