

СДВИГ НАЙТА ^{119}Sn В СОЕДИНЕНИИ $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$

Н.Е.Алексеевский, Е.Г.Николаев

В работе приводятся результаты по исследованию зависимости сдвига Найта ^{119}Sn в соединении $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$ от температуры и давления. Обсуждается связь полученных результатов с температурной зависимостью магнитной восприимчивости этого соединения.

Ранее нами уже сообщалось об исследовании ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{119}Sn в халькогенидах молибдена со структурой фаз Шевреля 1,2 . В этих работах рассматривалась форма линии ЯМР в сульфидах и селенидах молибдена с оловом, а также исследовалась температурная зависимость ширины линии в соединении $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$. В данной работе проведено исследование температурной зависимости сдвига Найта ^{119}Sn в $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$ от 15 до 300 К, а также температурной зависимости восприимчивости этой системы. Приводятся также результаты по исследованию влияния давления на сдвиг Найта ^{119}Sn в этой системе, что представляет интерес в связи с сильной зависимостью от давления сверхпроводящих свойств фаз Шевреля 3 . Измерения ЯМР проводились на обогащенных изотопом ^{119}Sn образцах использованных ранее в 2 . Спектры регистрировались на стационарном автодинном ЯМР спектрометре со сверхпроводящим магнитом 4 с использованием накопления на многоканальном анализаторе. При измерениях ЯМР под давлением радиочастотный контур с образцом помещался внутри бомбы из бериллиевой бронзы, позволявшей получать давления до 10 кбар. Для определения сдвига Найта K в качестве репера использовался небольшой образец алюминия, помещавшийся в контур рядом с исследуемым образцом (сдвиг Найта ^{27}Al при давлении 5 кбар изменяется не более чем на 0,001%). Измерение восприимчивости проводилось по методу Фарадея на магнитных весах.

На рис. 1 показана зависимость сдвига Найта ^{119}Sn в соединении $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$ от температуры. Наиболее характерной чертой в этой зависимости является практически линейное уменьшение сдвига при температурах выше 50 К. В общем случае температурную зависимость сдвига Найта можно описать следующей формулой

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{(\partial \ln K / \partial p)_T (\partial \ln V / \partial T)_p}{(\partial \ln V / \partial p)_T} + (\partial \ln K / \partial T)_V. \quad (1)$$

Первый член в правой части уравнения (1) описывает температурное изменение сдвига Найта, определяемое тепловым расширением. Второй член определяет температурную зависимость при постоянном объеме. Проведенное измерение сдвига Найта ^{119}Sn в соединении $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$ под давлением при температурах 20, 77 и 86 К показало, что сдвиг при давлении 6 кбар изменяется не более чем на 0,02%. Таким образом величина $|(\partial \ln K / \partial p)_T|$ не превышает $2 \cdot 10^{-3}$ кбар $^{-1}$. В работе ⁵ для $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$ получено значение $(\partial \ln V / \partial p)_T$, равное $-2 \cdot 10^{-3}$ кбар $^{-1}$, а по данным ⁶ оно составляет $-3 \cdot 10^{-4}$ кбар $^{-1}$. Если для этой системы взять значение $(\partial \ln V / \partial T)_p = 1,4 \cdot 10^{-5}$ кбар $^{-1}$ в диапазоне температур от 50 до 100 К ⁷, то получается, что абсолютная величина первого члена в правой части уравнения (1) не превышает 10^{-4} кбар $^{-1}$. Значение $(\partial \ln K / \partial T)_p$, определенное из температурной зависимости сдвига Найта составляет $-1,0 \cdot 10^{-3}$ кбар $^{-1}$ в диапазоне температур от 50 до 100 К. Таким образом можно заключить, что основной вклад в температурную зависимость сдвига Найта дает второй член уравнения (1), характеризующий температурные изменения в электронной системе не связанные с изменением объема.

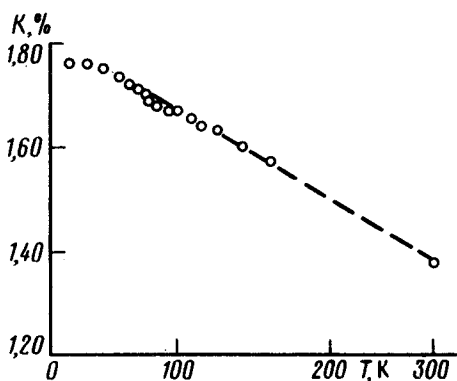


Рис. 1.

Рис. 1. Зависимость от температуры сдвига Найта ^{119}Sn в соединении $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$. Измерения в поле 11,7 кЭ

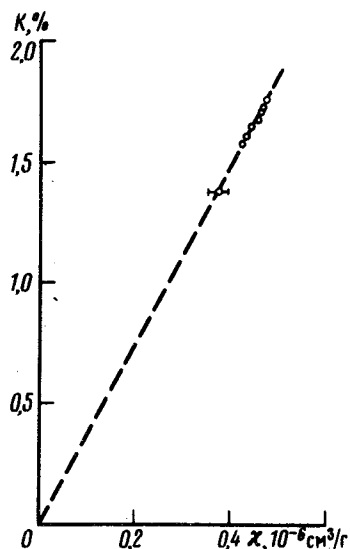


Рис. 2.

Рис. 2. Зависимость сдвига Найта ^{119}Sn от величины магнитной восприимчивости в соединении $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$

Магнитная восприимчивость соединения $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$ аналогично сдвигу Найта линейно зависит от температуры выше 50 К. Ниже 30 К имеется небольшой рост восприимчивости, связанный, по-видимому, с небольшим количеством магнитных примесей в образце ¹⁾. Из рис. 2, где изображена зависимость K от χ в диапазоне температур от 50 до 300 К, видно, что сдвиг примерно прямо пропорционален магнитной восприимчивости. В большинстве случаев сдвиг Найта линейно зависит от восприимчивости, однако прямой пропорциональности в системах с переходными металлами обычно не наблюдается ⁸. Существуют также примеры, когда зависимость между сдвигом Найта и восприимчивостью нелинейна ⁹. Восприимчивость соединения $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$ можно представить в виде

$$\chi = \chi_p + \chi_{uv} + \chi_{dia}, \quad (2)$$

¹⁾ Согласно данным активационного анализа содержание железа в исследованных образцах не превышало 0,01 ат.%.

где χ_p — паулевская восприимчивость электронов проводимости, χ_{vv} — орбитальная восприимчивость электронов проводимости, χ_{dia} — диамагнитная восприимчивость ионных остовов. Диамагнетизмом Ландау в случае переходных металлов и их соединений обычно можно пренебречь вследствие большой эффективной массы носителей тока. Аналогичные вклады имеются также и в сдвиге Найта. Однако диамагнитный вклад в большинстве случаев на два порядка меньше полной величины сдвига. Орбитальный вклад для непереходных элементов обычно также мал. Поэтому можно допустить, что для сдвига Найта ^{119}Sn в $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$ существенным является только вклад, определяемый χ_p . Принимая во внимание пропорциональность между сдвигом и восприимчивостью в нашем случае можно предположить, что для соединения $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$ последняя также в основном определяется паулевским вкладом. Возможно, что в данном случае χ_{vv} и χ_{dia} в значительной степени компенсируют друг друга в отличие от соединений А-15, где орбитальный вклад в восприимчивость значительно превосходит диамагнитный ⁸. Не исключено, что такая компенсация характерна для многих фаз Шевреля.

Используя соотношение $\chi_p = 2\mu_B^2 N(0)$ можно оценить величину плотности состояний для соединения $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$. При 50 К получается значение $N(0) = (1,1 \pm 0,4)$ (эВ · атом Мо · спин)⁻¹. Указанная величина ошибки в определении $N(0)$ связана с тем, что нельзя исключить слабого влияния на температурный ход восприимчивости небольшого количества магнитных примесей (см. выше). Если взять полученные в работе ¹⁰ для $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$ значение коэффициента электронной теплоемкости $\gamma = 84$ мдж · моль⁻¹ · К⁻² и константы электрон-фононного взаимодействия $\lambda = 1,44$, то получается $N(0) = 1,2$ (эВ · атом Мо · спин)⁻¹, что хорошо согласуется с полученным нами значением плотности состояний. Следует отметить, что в ¹⁰ из величины χ для $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$ было оценено значение γ_0 . Эта величина, умноженная на $(1 + \lambda)$ также находится в хорошем согласии с результатами измерения теплоемкости.

Линейный характер зависимости восприимчивости от температуры наблюдался и для других халькогенидов молибдена, имеющих высокие критические параметры, например $\text{Mo}_6\text{Se}_8\text{La}$ ¹¹. Подобное поведение, по-видимому, характерно для фаз Шевреля, имеющих большое значение плотности состояний на уровне Ферми. В заключение следует отметить, что полученная нами малая величина изменения сдвига Найта ^{119}Sn в $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$ с давлением не позволяет объяснить большое значение dT_c/dp этой системы изменением плотности состояний при всестороннем сжатии.

Авторы выражают благодарность А.Ф.Шевакину и В.О.Вольнову за проведение измерений ЯМР при комнатной температуре и В.Н.Самосюку за проведение активационного анализа образцов.

Литература

1. Алексеевский Н.Е., Николаев Е.Г. Письма в ЖЭТФ, 1980, 31, 770.
2. Алексеевский Н.Е., Николаев Е.Г. Письма в ЖЭТФ, 1981, 34, 350.
3. Алексеевский Н.Е., Добровольский Н.М., Нижанковский В.И., Цебро В.И. ЖЭТФ, 1975, 69, 662.
4. Алексеевский Н.Е., Красноперов Е.П. ДАН СССР, 1970, 190, 1325.
5. Webb A. W., Shelton R. N. J. Phys. F, 1978, 8, 261.
6. Alekseevskii N. E., Khlybov E. P., Novokshonov V. I., Evdokimova V. V., Kozintsev V. M., Mitin A. V. J. Low Temp. Phys., 1982, 47, 169.
7. Hauck J. Mat. Res. Bull., 1977, 12, 1015.
8. Красноперов Е.П. Кандидатская диссертация; Clogston A. M., Gossard A. C., Jaccarino V., Yafet Y. Rev. Mod. Phys., 1964, 36, 170.
9. Myers S. M., Narath A. Sol. State Comm., 1973, 12, 83.
10. Алексеевский Н.Е., Добровольский Н.М., Вольф Г., Хольфельд Х. ЖЭТФ, 1982, 83, 1500.
11. Johnston D. C., Shelton R. N. J. Low Temp. Phys., 1977, 26, 561.