

Письма в ЖЭТФ, том 20, вып. 11, стр. 706 – 709 5 декабря 1974 г.

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ЗАМОРОЖЕННЫХ РАСТВОРАХ НАТРИЯ В АММИАКЕ

*О.Б.Виноградова, И.А.Гарифуллин, И.Г.Замалеев,
Б.М.Козырев, Э.Г.Харахашьян, Ф.Г.Черкасов*

Получены предварительные экспериментальные данные о g -факторе, ширине и степени асимметрии линии электронного парамагнитного резонанса быстрозамороженных металлоаммиачных растворов натрия в интервале температур $10 + 180\text{K}$ вблизи концентраций ~ 3 ат %. Высказаны предположения о возможной структуре исследованных систем.

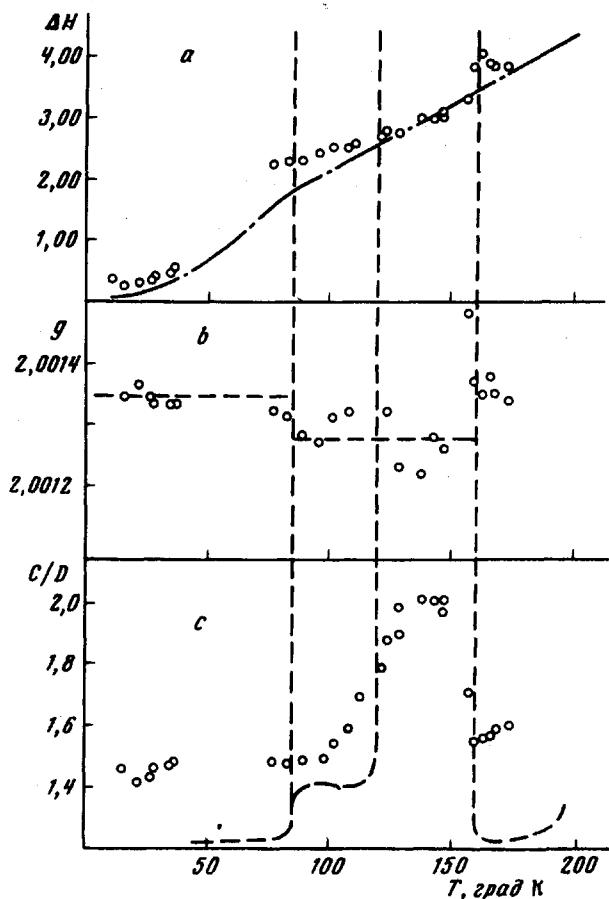
Последнее время в литературе возродился интерес к вопросу существования высокотемпературной сверхпроводимости в замороженных металлоаммиачных растворах натрия (МАРН) [1 – 4]. Хотя первые исследования в этом направлении были проведены Оггом еще в 1946 году [5], до настоящего времени отсутствуют надежные опытные данные о структуре этой системы, поскольку во всех проведенных экспериментах изучалась, главным образом, электропроводность образцов.

В настоящей работе мы поставили себе задачей структурное исследование МАРН методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), не обсуждая пока вопроса о физической природе аномальной электропроводности.

Измерения производились на стационарном модуляционном радиоспектрометре "B-ER 418s" в 3-см диапазоне длин волн. Для получения образцов использовался технический аммиак, который предварительно очищался с помощью приготовления промежуточных МАРН и последующего частичного испарения аммиака. Очищенный аммиак конденсировался в градуированной по объему стеклянной пробирке диаметром 3 мм, оканчивающейся измерительным капилляром, диаметром $\sim 0,5$ мм и длиной 30 мм. После конденсации в нее помещалась навеска натрия (паспортной чистоты 99,9 вес.%) для получения требуемой концентрации раствора. В данной работе исследованы концентрации в диапазоне 2,5 – 3,8 ат.%. Пробирка в верхней своей части заливалась пицеином для исключения непосредственного контакта образца с атмосферой. "Закалка" раствора производилась в жидким азоте, после чего образец быстро переносился в дьюаровскую трубку (внутрь измерительного резонатора радиоспектрометра), в которой продувкой паров гелия предварительно устанавливалась необходимая температура. Измерения ЭПР проводились вверх по температуре как с точки первой закалки (77К), так и от температуры повторной закалки в парах гелия (10К). Повторная закалка позволяет, на наш взгляд, остановить временную эволюцию системы и зафиксировать метастабильную структуру МАРН'а для исследования ее при более низких температурах. Временной интервал между моментом первой закалки и началом измерений ЭПР был менее трех минут. На ряде образцов были проведены контрольные измерения электропроводности потенциометрическим методом. Они оказались в качественном согласии с данными работы [1].

На рисунке приведены типичные результаты измерений ЭПР для одного из образцов МАРН с концентрацией 3,2 ат.%. Здесь же пунктиром обозначены данные работы [1] по электропроводности быстрозамороженных МАРН. Кривая "а" соответствует температурной зависимости ширины линии ЭПР. Штрих-пунктирной линией показаны литературные данные для металлического натрия [6, 7]. При повторном медленном охлаждении образцов обратный ход температурной зависимости ΔH совпадал с кривой для металлического натрия. Кривая "б" показывает зависимость g -фактора от температуры. Заметим, что имеющиеся литературные данные по g -фактору для металлического натрия свидетельствуют о независимости его от температуры. При этом численные значения g , полученные разными авторами, отличаются на величину $\sim 10^{-4}$ ($g = 2,0013$) [6]. "с" показывает температурную зависимость параметра асимметрии резонансной линии C/D , который характеризует объемную электропроводность образца и меняется от единицы до 2 при переходе от чистого металла к диэлектрику [8]. Обращает на себя внимание плавность перехода от проводящей области к диэлектрической на кривой по сравнению с [1]. Данные для проводящей области выше 160К в дальнейшем не обсуждаются, поскольку по диаграмме состояния при

$T > 160\text{K}$ в замороженном МАРН'е появляется высококонцентрированная жидкая компонента и система становится существенно двухфазной.



Температурная зависимость параметров линий ЭПР в МАРН'е с концентрацией 3,2 ат.%. Кружками показаны экспериментальные результаты, полученные в данной работе

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы: общий ход температурной зависимости параметров спектра ЭПР позволяет идентифицировать наблюдаемый сигнал с парамагнитным резонансным поглощением на электронах проводимости в металлическом натрии и свидетельствует о наличии в быстрозамороженном МАРН'е мелких частиц металла. Вместе с тем численные значения ΔH и $\partial \Delta H / \partial T$ несколько отличаются от соответствующих величин для натрия, а g -фактор на границе проводящей и диэлектрической областей испытывает скачок $\Delta g \approx 5 \cdot 10^{-5}$. Обе эти отличительные особенности поведения резонансной линии явно выходят за пределы ошибок эксперимента. Отклонение хода $\Delta H(T)$ можно понять, если учесть спиновую релаксацию электронов проводимости на поверхности металлической частицы. При этом необходимо считать, что до $\sim 80\text{K}$ неупругое рассеяние спина на поверхности дает независящий от температуры вклад в ΔH (поверхностная релаксация типа Дайсона), а уменьшение поверхностного вклада в ширину с ростом температуры выше 80K связано с переходом к другому типу релаксации ("диффузионная" поверхностная релаксация) [6]. Предложенная интерпретация позволяет дать грубую оценку среднего размера час-

тиц металла. Величины вкладов от двух типов поверхностной релаксации удается удовлетворительно согласовать при диаметре частицы $\approx 0,5 \text{ мк}$ и средней вероятности спиновой переориентации при столкновении электрона с поверхностью $\epsilon \approx 2 \cdot 10^{-6}$. Близкую величину $d \approx 0,2 \text{ мк}$ дает независимая оценка размера частиц по параметру C/D [8] в диэлектрической области с учетом величины скин-слоя для натрия на рабочей частоте $\sim 10^{10} \text{ Гц}$.

Таким образом, на основе полученных экспериментальных данных можно предположить, что структура рассматриваемой системы представляет собой мелкодисперсный металлический натрий со средним диаметром частиц $0,2 + 0,5 \text{ мк}$, погруженный в среду из твердого аммиака, либо МАРН'а с пониженной концентрацией.

Авторы выражают глубокую благодарность академику Е.К.Завойскому за предложенную тему исследований и ценные обсуждения.

Казанский
Физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
20 октября 1974 г.

Литература

- [1] И.М.Дмитриенко, И.С.Щеткин. Письма в ЖЭТФ, 18, 497, 1973.
 - [2] Н.Б.Брандт, В.В.Толмачев. Письма в ЖЭТФ, 19, 439, 1974.
 - [3] М.А.Кривоглаз, А.И.Карасевский. Письма в ЖЭТФ, 19, 454, 1974.
 - [4] I . M. Dmitrienko, I.O. Kulik. Phys. stat. sol. (b), 64, K13, 1974.
 - [5] R.A.Ogg. Phys. Rev., 69, 243, 544, 1946; 70, 93, 1946.
 - [6] Б.М.Хабибуллин, Э.Г.Харахашьян. УФН, 111, 483, 1973.
 - [7] W.Kolbe. Phys. Rev. B., 3, 320, 1971.
 - [8] И.Г.Замалеев, А.Р.Кессель, Г.Б.Тейтельбаум, Э.Г.Харахашьян.
ФММ, 34, 16, 1972.
-