

ЭЛЕКТРОННЫЙ СПИНОВОЙ РЕЗОНАНС И ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС МАКРОСТРУКТУР НАТРИЯ В СИЛЬНО ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ NaCl-K: ПРОЯВЛЕНИЕ КВАЗИОДНОМЕРНОГО ПОВЕДЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ

Ф.Г.Черкасов¹⁾, Р.Г.Муштафин, С.Г.Львов, Г.А.Денисенко⁺, Х. ден Хартог^{*2)},
Д.И.Вайнштейн^{*2)}

Казанский физико-технический институт РАН
420029 Казань, Россия

⁺ Институт кристаллографии РАН, 117333 Москва, Россия

^{*} University of Groningen, 9747 AG Groningen, the Netherlands

Поступила в редакцию 15 декабря 1997 г.

При исследовании электронного спинового и ядерного магнитного резонансов сильно облученных электронами кристаллов NaCl-K (~ 1 моль.%) получены данные, свидетельствующие о наблюдении перехода металл – изолятор при понижении температуры и проявлении квазиодномерного характера движения электронов в макроструктурах натрия.

PACS: 71.30.+h, 71.45.Lr, 76.30.-v, 76.60.-k

Квазиодномерные неорганические проводники сложной кристаллической структурой и необычными свойствами – пайерлсовской неустойчивостью, образованием волны зарядовой плотности (ВЗП) при низких температурах, нелинейным и анизотропным поведением проводимости и т.д. Свойства проводников с ВЗП изучены еще недостаточно полно, особенно при низких температурах [1]. Сложность вопросов и необходимость их выяснения на более совершенных кристаллах являются постоянным стимулом как к расширению исследуемых структур, так и к поиску и получению новых соединений одномерного типа. Очевидно, заслуживает рассмотрения предположение [2] о том, что проводящие каналы из квазиодномерного щелочного металла могут образоваться в простых структурах типа NaCl при их облучении высокоэнергетическими электронами. Экспериментальному выяснению этого вопроса и посвящена настоящая работа. В качестве методов исследования были использованы электронный спиновый резонанс (ЭСР) и ядерный магнитный резонанс (ЯМР), с помощью которых надежно идентифицируется природа микро- и макродефектов в облученных структурах [3].

Эксперименты с ЭСР и ЯМР проводились на монокристаллических образцах NaCl-KCl (1 моль.%) размером 3 × 3 × 1 мм. Образцы были облучены на линейном ускорителе с энергией электронов ~ 3.5 МэВ. Общая поглощенная доза достигала 150 Град на образец, температура облучения составляла 100 – 110°С. Сигналы ЭСР и ЯМР измерялись на частотах 9.4 ГГц и 10–105 МГц, соответственно, и их поведение изучалось в температурном интервале 8–450 К. Одновременно исследовалась магнитная спиновая восприимчивость, пропорциональная интегральной интенсивности линии ЭСР.

¹⁾ e-mail: fred@dionis.kfti.kcn.ru

²⁾ H.W. den Hartog, D.I.Vainshtein

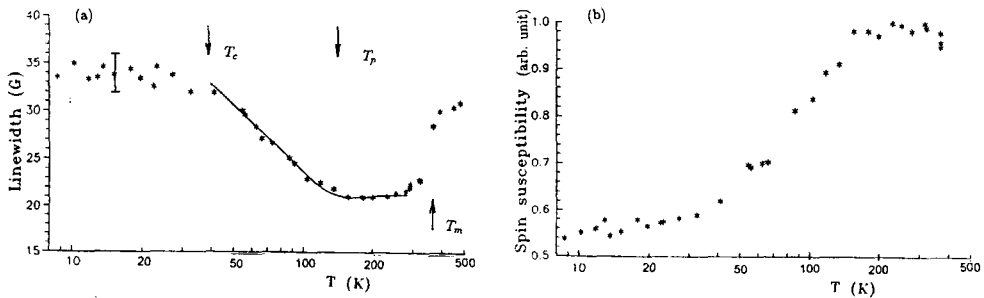


Рис.1. Температурные зависимости ширины линии ЭСР (а) и спиновой восприимчивости (б) в облученном кристалле NaCl-K. Сплошная линия рассчитана по формуле (1)

Зависимости ширины линии ЭСР δH и спиновой восприимчивости χ от температуры в облученном NaCl-K показаны на рис.1. На рис.2 приведена температурная зависимость интенсивности I сигнала ЯМР от металлических ядер ^{23}Na в том же образце (здесь для удобства описания данных характерные области температур отделены друг от друга стрелками). При температурах выше $T_p \sim 160$ K поведение целого ряда измеренных параметров было типичным для металлического натрия. Здесь наблюдалась близкая к лоренцевой симметричная форма линии ЭСР и отклонение g -фактора сигнала $\Delta g = g - g_0 = (-9 \pm 2) \cdot 10^{-4}$ от его значения для свободного электрона ($g_0 = 2.0023$). Из рис.1 видно, что зависимость $\delta H(T)$ является линейной с наклоном $\sim 2 \cdot 10^{-2}$ Гс·К $^{-1}$, а в точке $T_m \approx 370$ K, которая близка к температуре плавления натрия, δH испытывает увеличение на ~ 5.5 Гс. При этом χ образца ведет себя подобно паулиевской восприимчивости электронов проводимости. Наблюдались две линии ЯМР от яде ^{23}Na : широкая, соответствующая ядрам ионной решетки NaCl (и не представляющая поэтому интереса), и узкая, возникающая при более высокой частоте из-за наличия подвижных электронов, соответствующая ядрам металлического натрия. Эта линия характеризуется обычным для ядер температурным поведением (интенсивность обратно пропорциональна температуре, рис.2), малой шириной ~ 0.5 КГц и значением сдвига Найта $K(300 \text{ K}) = 0.108\%$, которое почти не зависело от температуры. Полученные данные (кроме значения δH) находятся в хорошем согласии с соответствующими литературными данными для натрия (например, [3,4]), что подтверждает образование металлической фазы в образце. Измеренное значение $\delta H(300 \text{ K}) = 22 \pm 2$ Гс приблизительно в три раза превышает электрон-фононную ширину линии в массивном натрии (~ 6 Гс) [4], что может быть следствием дополнительного эффективного взаимодействия электронов в системе.

При уменьшении температуры наблюдался плавный переход к свойствам диэлектрика. Сигнал ЭСР видоизменялся, и ниже точки $T_c \sim 40$ K представлял собой суперпозицию лоренцевых линий, что указывало на появление в системе небольшого разброса g -факторов. В интервале 8–30 K удалось измерить сдвиг сигнала ЭСР от его положения при высоких температурах. Сдвиг составил значение $\Delta g = (-12 \pm 3) \cdot 10^{-4}$. Из рис.1 видно, что δH растет с понижением температуры и достигает значения 34 ± 2 Гс, в то время как χ едет себя необычно – она уменьшается и стремится к величине $\chi(300 \text{ K})/2$ (ниже T_c в обеих зависимостях видно "плато"). Вблизи $T_p \sim 160$ K ширина линии ЯМР увеличивалась до ~ 3 КГц и ниже этой температуры оставалась

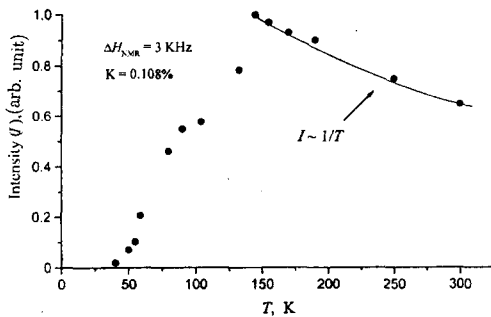


Рис.2. Температурная зависимость интенсивности сигнала ЯМР от ядер металлического натрия в NaCl-K

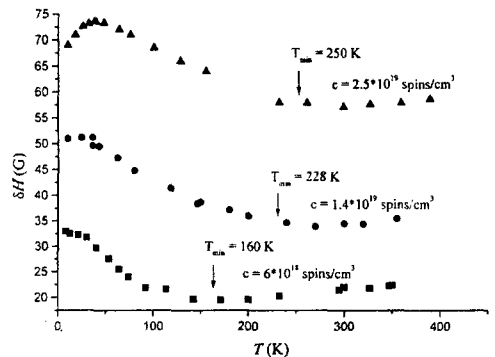


Рис.3. Минимум ширины линии ЭСР у образцов NaCl-K с различной концентрацией локализованных примесей (F -центров). Положение минимума зависит от концентрации

постоянной, в то время как интенсивность $I(T)$ плавно уменьшалась до нуля, и в интервале 8–38 К сигнал не обнаруживался (рис.2).

Наблюдаемые эффекты - исчезновение сигнала ЯМР вблизи T_c и уменьшение до нуля намагниченности электронов проводимости $\chi_e(T)$ в системе являются прямым следствием электронной локализации, которая имеет место в области $T_p \rightarrow T_c$. Ниже T_c "металлические" сигналы ЭСР и ЯМР не детектируются - возникает диэлектрическое состояние системы, а наблюдаемая в диэлектрической фазе линия ЭСР, по-видимому, обязана каким-то другим (непроводящим) электронам, доля намагниченности которых приблизительно равна $\chi/2$. Такими электронами, на наш взгляд, являются электроны F -центров по следующим соображениям. Облученные щелочно-галогенидные кристаллы - это системы с хорошо контролируруемыми парамагнитными дефектами. В сильно облученном NaCl-K основными дефектами являются обменно-связанные F -центры (скопления), а при появлении новой фазы³⁾ - макроструктуры натрия (частиц или, вероятнее всего, цепочек металла) эти центры становятся основным типом дефектов в решетке металла. От F -центров и металла наблюдаются сигналы ЭСР с близкими значениями g -факторов. Появление в спектре ЭСР сигналов от других электронных состояний представляется нам маловероятным. В процессе облучения концентрация и, соответственно, интенсивность линии ЭСР от электронов проводимости растут и спектр видоизменяется [5,6]. Когда обменное взаимодействие между F -центрами становится сильным, а это происходит при сближении центров на расстояние порядка 2–3 постоянных решетки, резонансная линия F -центров сужается до 30–35 Гс; при этом форма линии похожа на суперпозицию линий от различных скоплений F -центров, а ее интегральная интенсивность (восприимчивость) почти не зависит от температуры. Взаимодействие с электронами проводимости приводит к еще большему сужению линии от F -центров, а быстрое диффузионное движение электронов проводимости усредняет имеющееся в системе распределение значений g -факторов. В результате узкие линии от электронов F -центров и от электронов проводимости становятся неразличимыми, и при высоких температурах может иметь

³⁾ Неравновесный рост электронной структуры из F -центров и образование на ее основе металлической решетки происходят при повышенных температурах облучения и при участии примесей, таких как К, OH^- или F . В чистых кристаллах NaCl металлическая фаза не возникает [5, 6].

место совместный резонанс обеих электронных систем. Поскольку при понижении температуры в системе происходит переход металл – изолятор, диэлектрической фазе будет соответствовать резонансная линия, характеризующаяся параметрами ЭСР только F -центров, как и было предположено выше.

В измерениях ЭСР был получен интересный результат: при понижении температуры, начиная с $T_p \sim 160$ К, ширина резонансной линии δH растет обратно пропорционально χ (рис.1). Этот факт может прояснить особенности перехода металл – изолятор в системе и позволяет описать наблюдаемое поведение $\delta H(T)$. Вернемся к нашему предположению, что в NaCl–K на металлической стороне перехода имеются как спины электронов проводимости (обозначим их индексом e) так и локализованные спины электронов F -центров (s). При наличии двух спиновых подсистем в NaCl–K реализуется режим "узкого горла" (совместный резонанс e - и s -электронов), поскольку g -факторы обеих подсистем равны $g_e = g_s$ и $1/T_{sL} > 1/T_{eL}$, где T_{sL} и T_{eL} – времена спин-решеточной релаксации s - и e -электронов, соответственно. Модель ЭСР локализованных спинов в металле предложена в [7]. В случае узкого горла ширина резонансной линии $\delta H \approx (\chi_s T_{sL}^{-1} + \chi_e T_{eL}^{-1}) / (\chi_s + \chi_e)$, то есть доля намагниченности, приходящейся на каждую из подсистем, умножается на скорость спин-решеточной релаксации в этой подсистеме. При понижении температуры восприимчивость системы $\chi = \chi_s + \chi_e$ падает за счет уменьшения χ_e (на $\sim 50\%$), и вследствие этого χ_s – вклад от локализованных спинов – должен значительно превышать паулиевскую восприимчивость электронов проводимости χ_e . Из этого следует, что $\delta H \approx 1/T_{sL}$. Поскольку время спин-решеточной релаксации контролируется взаимодействием с электронами проводимости, то $1/T_{sL} \approx (1/2)\omega_{hf}^2 T_{se}$, где ω_{hf} – постоянная сверхтонкой структуры и T_{se} – время перекрестной релаксации электронов F -центров к электронам проводимости. С учетом уравнения баланса $T_{se}/T_{es} = \chi_s/\chi_e$, где T_{es} – время перекрестной релаксации электронов проводимости к электронам F -центров, приходим к желаемому результату [7]:

$$\delta H \sim (\chi_s/\chi_e)T_{es}, \quad (1)$$

где χ_e с понижением температуры уменьшается, χ_s от температуры почти не зависит, а $1/T_{es} = 2\pi c\rho J^2$ (c – концентрация локализованных спинов, ρ – плотность состояний на поверхности Ферми и J – константа обменного взаимодействия s - и e -электронов). Поведение $\delta H(T)$ описывается с помощью данной модели двух сортов электронов [7] при значениях $\rho = 30 \text{ эВ}^{-1}$ (из приближения свободных электронов), $J \approx 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ эВ}$, $\omega_{hf} = 9 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ и концентрации $c \cong 6 \cdot 10^{18} \text{ спинов/см}^3$, которая была найдена из измерений ЭСР. Для получения согласия с экспериментом нужно к (1) добавить зависящую от T "собственную" (электрон-фононную) ширину линии в натрия, которая при 300 К равна $\sim 6 \text{ Гс}$ [8].

Далее из рис.1а следует, что ширина линии растет с понижением температуры по логарифмическому закону $\delta H \sim \ln(1/T)$. Подобное поведение подтверждается измерениями ЭСР на образцах с большей концентрацией локализованных примесей (F -центров). Одновременный учет такого вклада и фононного вклада в δH , уменьшающегося с температурой, объясняет наличие минимума в наблюдаемой зависимости $\delta H(T)$. На рис. 3 показан минимум ширины резонансной линии у трех образцов NaCl–K с различными концентрациями локализованных спинов. Согласно [4, 8], температурно-зависящая часть ширины линии ЭСР в щелочных металлах изменяется как температурно-зависящая часть электросопротивления. В результате

мы имеем картину поведения минимума ширины линии (рис.3), которая аналогична поведению минимума сопротивления у разбавленных сплавов с магнитными примесями (эффект Кондо⁴). В пределах точности измерений концентрации с температура минимума T_{min} изменяется как $\sim c^{1/5}$ (см., например, [9]). Измерения переменной проводимости на частотах 400 Гц – 20 КГц в таких же образцах показали четкий пик вблизи T_{min} (см. [2]). Кроме того, проявление при низких температурах максимума в $\delta H(T)$ (вместо "плато") на некоторых образцах также предсказывалось теорией [9]. Обменное взаимодействие между электронами проводимости и локальным моментом соответствует процессу рассеяния, при котором спин электрона проводимости может перевернуться с одновременным изменением ориентации спина примеси [9, 10]. Последний факт мог бы быть использован для выяснения мест локализации электронов проводимости в образце, а для этого необходим детальный учет вклада локализованных примесей в ширину линии на основе строгой модели.

Из полученных данных следует, что в NaCl-K в области перехода (40–160 К) происходит электронная локализация и металлические резонансы затухают. Такое поведение типично для квазиодномерных систем и во многих случаях является следствием пайерлсовского перехода при температуре T_p , которая обычно лежит в интервале 100–200 К. Ниже этой температуры возникают искажения решетки, что приводит к появлению щели на поверхности Ферми, понижению энергии электронов и к их локализации. Наиболее существенные изменения в системе происходят при температуре $\sim T_p/4$ (переход в диэлектрическое состояние, наблюдение сверхструктуры – ВЗП с периодом $2k_F$ и т.д.). Гипотезу о пайерлсовском характере перехода в NaCl-K можно подтвердить или опровергнуть рентгеновскими наблюдениями сверхструктуры при температурах ниже 40 К.

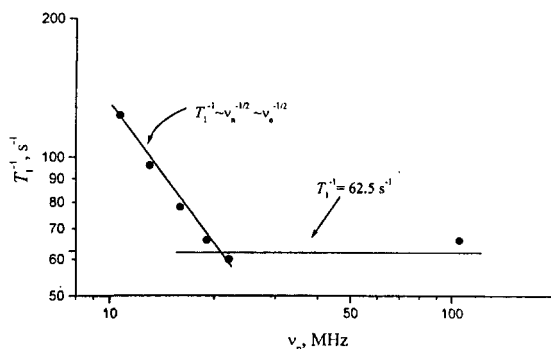


Рис.4. Частотная зависимость скорости спин-решеточной релаксации T_1^{-1} металлических ядер в кристалле NaCl-K при комнатной температуре (ν_e (ГГц) = $2.486\nu_n$ (МГц))

Прямой проверкой квазиодномерного характера движения электронов проводимости является наблюдение частотной зависимости скорости спин-решеточной релаксации металлических ядер T_1^{-1} . Подобные измерения проводились в различных органических проводниках [11]. На рис. 4 показана частотная зависимость скорости релаксации T_1^{-1} металлических ядер ^{23}Na в кристалле NaCl-K при ком-

⁴) Как известно [9, 10], в выражении для энергии взаимодействия электрона с атомами примеси имеется член $J(sS)$ (где s – спин электрона, а S – спин примеси), который в высших порядках теории возмущений приводит к появлению спин-зависящего вклада в электронное рассеяние и, следовательно, в сопротивление. Кондо объяснил рост сопротивления с понижением температуры и эффект минимума сопротивления, положение которого зависит от концентрации магнитных примесей.

натной температуре. Можно видеть, что скорость релаксации изменяется как $T_1^{-1} \sim \nu_n^{-1/2} \sim \nu_e^{-1/2} \sim H_0^{-1/2}$ в магнитных полях $50 \text{ Гс} < H_0 < 5 \text{ КГс}$, где ν_e – электронная ларморовская частота, а ν_n – ядерная ларморовская частота. На рисунке приведено также частотно-независимое значение скорости ядерной релаксации в массивном натрии $T_1^{-1} = 62.5 \text{ с}^{-1}$, измеренное в высоких полях ($H_0 \gg 5 \text{ КГс}$). Диффузионное поведение электронов начинает проявляться на частотах $\omega_e < \omega_c \approx (1/\tau)/N$, где ω_e – электронная частота, $\tau \cong \lambda/\nu_F$, λ – длина свободного пробега электрона (350 \AA при 300 К), ν_F – скорость Ферми, а параметр $N \cong (d/a)^2$ учитывает геометрию проводника (a – постоянная решетки, d – поперечный размер цепочки). При $\omega_e < \omega_c$ в течение периода $2\pi/\omega_e$ электрон имеет большую вероятность повторного взаимодействия с тем же ядром, что в отличие от трехмерного случая приводит к частотной зависимости скорости релаксации [11]:

$$(T_1 T)^{-1} = C_1 g(\omega_e) + C_2, \quad (2)$$

где

$$g(\omega_e) = \{[1 + (1 + k)^{1/2}]/2(1 + k)\}^{1/2}, \quad k = \omega_e^2 \tau_e^2,$$

τ_e – характерное время жизни электрона на данной цепочке с данным направлением спина, а параметры C_1 и C_2 не зависят от ω_e . Из (2) следует, что в случае $k \gg 1$, когда можно не учитывать релаксацию электронного спина и перескоки между цепочками, должна наблюдаться корневая частотная зависимость $g(\omega_e) = (1/\omega_e)^{1/2}$. Из рис. 4 видно, что при $\omega_e > \omega_c \approx 2 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ скорость ядерной релаксации перестает зависеть от частоты, а наблюдаемая величина $(T_1 T)^{-1} = 0.2(\text{сК})^{-1}$ близка к значению для массивного натрия. Отсюда можно оценить средний поперечный размер проводящих каналов $d \cong a(\nu_F/2\pi\lambda\nu_c)^{1/2} \cong 12a$, то есть квазиодномерное поведение электронов может проявляться при комнатных температурах.

Авторы признательны К.М.Салихову, Г.Б.Тейтельбауму, Ю.В.Яблокову, Б.П.Водопьянову, Р.И.Хайбуллину за полезные обсуждения. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 96-02-18255).

-
1. С.Н.Артеменко, А.Ф.Волков, С.В.Зайцев-Зотов, УФН **166**, 434 (1996).
 2. D.I.Vainshtein, H.P.denHartog, H.W.den Hartog et al., *13-th Int. Conf. on Defects in Insulating Materials*, Wake Forest Univ., Winston-Salem, NC USA, 1996, p.16; F.G.Cherkasov, R.G.Mustafin, S.G.L'vov et al., *Int. Conf. on Magnetism*, Austr. Inst. of Physics, Australia, 1997, p. K3-30.
 3. A.E.Hughes and S.C.Jain, *Adv. Phys.* **28**, No. 6, 717 (1976).
 4. Y.Yafet, *Sol. State Phys.* **14**, 1 (1963).
 5. D.I.Vainshtein and H.W.denHartog, *Radiat. Eff. Def. Solids* **137**, 73 (1995).
 6. S.G.L'vov, F.G.Cherkasov, A.Ya.Vitols et al., *Appl. Radiat. Isot.* **47**, 1615 (1996).
 7. А.М.Финкельштейн, Письма в ЖЭТФ **46**, 407 (1987).
 8. Б.М.Хабибуллин, Э.Г.Харахашьян, УФН **111**, 483 (1973).
 9. А.А.Абрикосов, *Введение в теорию нормальных металлов*, М.: Наука, 1972.
 10. S.E.Barnes, *Adv. Phys.* **30**, 801 (1981).
 11. D.Jerome and H.J.Schulz, *Adv. Phys.* **31**, 299 (1982).