

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ЯМР ^{119}Sn
В СОЕДИНЕНИИ $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$ *Н.Е.Алексеевский, Е.Г.Николаев*

Проведено исследование ядерного магнитного резонанса ^{119}Sn в сверхпроводящем соединении $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$ в диапазоне температур $15 \div 120$ К. Наблюдаемое изменение ширины линии ЯМР объясняется с помощью механизма диффузионного сужения. Обсуждается связь полученных результатов с возможностью структурного превращения в исследуемой системе.

Для сверхпроводников с высокими критическими параметрами характерно наличие решеточной неустойчивости, обычно проявляющейся как структурный переход в диапазоне $20 \div 150$ К. При этом, как правило, происходит смягчение фононных мод и возможно изменение константы электрон-фононного взаимодействия. Одним из примеров такой неустойчивости является мартенситное превращение в сверхпроводящих соединениях со структурой А-15. В некоторых сверхпроводящих фазах Швереля также наблюдаются структурные превращения. Например, в соединении $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Cu}_{1,8}$ при 269 К происходит переход от ромбоэдрической структуры выше T_m к триклинной при низких температурах [1].

Возможность структурного перехода неоднократно обсуждалась для соединения $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$. В результате рентгеновских исследований было установлено, что ромбоэдрическая структура в этой системе сохраняется вплоть до 4,2 К [2], хотя и наблюдается уширение отдельных дифракционных максимумов. Температурные зависимости электросопротивления, магнитной восприимчивости, теплоемкости также не проявляют аномалий, которые могли бы быть связаны со структурным превращением. Однако, исследование эффекта Мессбауэра на ядрах ^{119}Sn в $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$ показали, что в диапазоне температур $50 - 110$ К имеются особенности на температурных зависимостях изомерного сдвига и отношения интенсивностей квадрупольных компонент спектра [2]. В этой работе высказывалось предположение, что в системе может происходить переход, при котором изменяется взаимное расположение

атомов в элементарной ячейке. На возможность превращения указывают также результаты исследования неупругого рассеяния нейтронов в соединениях $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Pb}$ и $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$, при котором было обнаружено смягчение низкочастотных фононных мод в этих системах при понижении температуры [3].

В настоящей работе исследовалась температурная зависимость параметров линии поглощения ядерного магнитного резонанса ^{119}Sn в соединении $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$. Ранее нами отмечалось [4], что большая ширина резонансной линии олова (~ 60 Э) в этой системе при 15 К может быть частично связана с делокализацией атома Sn. В работе [5] указывалось на связь делокализации третьей компоненты в фазах Шевреля со структурной неустойчивостью этих систем. Поэтому представляло интерес исследовать, как проявятся эти эффекты на температурной зависимости параметров ЯМР ^{119}Sn .

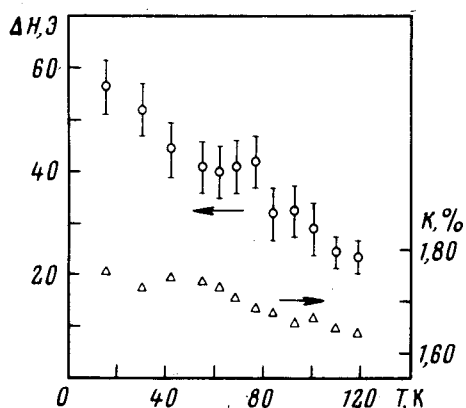


Рис.1. Температурные зависимости сдвига Найта (Δ) и ширины линии (o) ЯМР ^{119}Sn в соединении $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$. Измерения в поле 16,2 кЭ

Измерения проводились на стационарном ЯМР – спектрометре, использованном ранее в [4], в температурном интервале $15 \div 120$ К на образцах, содержащих олово, обогащенное изотопом ^{119}Sn . На рис.1 показаны температурные зависимости ширины и сдвига Найта линии олова в соединении $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$. Ширина линии определялась как расстояние между экстремумами производной линии поглощения, а для определения сдвига за центр линии принималась точка нуля производной. Из рисунка видно, что ширина резонансной линии значительно уменьшается при повышении температуры. Измерения при 295 К показали, что ширина резонансной линии при этой температуре составляет лишь 9 Э. Если предположить, что с повышением температуры атомы олова начинают мигрировать в решетке $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$, то наблюдаемое изменение ширины линии можно попытаться объяснить с помощью механизма диффузионного сужения [6]. Как известно, сужение линии ЯМР при возникновении диффузии происходит тогда, когда время пребывания атома в данном узле решетки τ_c становится меньше времени поперечной релаксации ядерных спинов. На рис.2 показана зависимость логарифма τ_c от обратной температуры для атома олова, рассчитанная из изменения ширины линии ЯМР в соответствии с результатами [6]. При температуре порядка 80 К происходит резкое изменение наклона зависимости $\lg \tau_c$, что в рамках принятого предположения можно рассматривать как наличие двух энергий активации для миграции олова. Как известно,

энергия активации E_a определяется из наклона зависимости $\lg \tau_c$ от обратной температуры в соответствии с выражением $\tau_c = \tau_{c0} \exp(E_a/kT)$. Полученные отсюда значения энергий активации составляют $(3 \pm 2) \cdot 10^{-3}$ эВ в диапазоне температур $15 \div 80$ К и $(2 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$ эВ для температур выше 80 К.

Возможность миграции атома олова в исследуемой системе определяется тем, что тройные халькогениды молибдена являются соединениями включения, в которых третья компонента располагается в каналах между кластерами Mo_6S_8 и относительно слабо связана с остальной решеткой. Ранее отмечалось [7], что на расстоянии порядка $0,1 \text{ \AA}$ (величина делокализации) от положения $(0, 0, 0)$ может существовать несколько эквивалентных позиций атома Sn аналогично тому, как это имеет место для атомов меди в системе $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Cu}_x$. Естественно предположить, что при повышении температуры сначала возникает миграция атомов олова по этим позициям и энергия активации, определенная в диапазоне температур $15 \div 80$ К, характеризует энергетический барьер между ними. В пользу такой возможности свидетельствует также большой ангармонизм колебаний атомов Sn, отмечавшийся в [2]. В свою очередь наличие большого ангармонизма может объяснить аномальный изотоп-эффект по олову в сверхпроводимости этой системы [8].

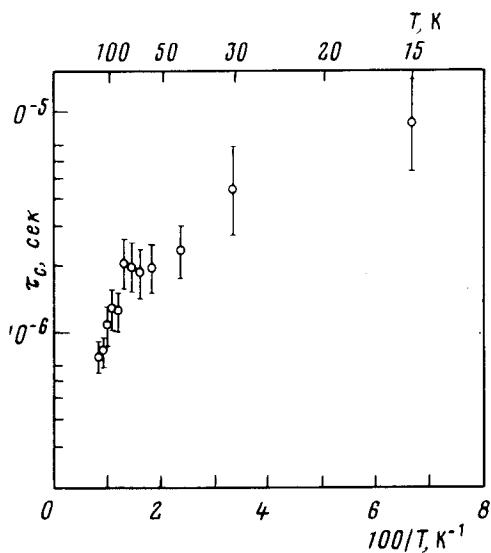


Рис.2. Зависимость логарифма τ_c для атомов олова от обратной температуры в соединении $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$

При температурах выше 80 К по-видимому становится возможным более значительное перемещение атомов олова, характеризующееся большей энергией активации. Это согласуется с уменьшением величины сдвига Найта в этой области температур. Если атом Sn часть времени находится в положениях вблизи $(1/2, 0, 0)$, то возможно увеличение перекрытия между электронами олова и d -орбиталями молибдена, что может приводить к отрицательному вкладу в сдвиг Найта. Вероятно, что при температурах порядка 80 К могут происходить смещения атомов молибдена и серы, не меняющие существенно параметров решетки, но приводя-

шие к изменению положения атомов олова и соответственно к изменению энергии активации. Например, это может быть увеличение разворота кластеров Mo_6S_8 вокруг оси третьего порядка или небольшое сжатие решетки вдоль этого направления [2]. Не исключено, что смещения атомов в решетке $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$ могут быть связаны с существованием волн зарядовой плотности ниже 80 К, которая также может приводить к изменению ширины линии ЯМР [9].

Нельзя исключить также и другие объяснения сужения линии при повышении температуры. Например, причиной этого может быть рассасывание небольших триклинных искажений в решетке. Можно допустить, что наблюдаемые особенности температурных зависимостей сдвига Найта и ширины линии ЯМР ^{119}Sn в соединении $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Sn}$ связаны с возможным превращением в этой системе.

Авторы благодарят А.Ф.Шевакина и В.О.Вольнова за проведение измерений ЯМР при комнатной температуре.

Институт физических проблем
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
21 июля 1981 г.

Литература

- [1] *Baillif R., Yvon K., Flukiger R., Muller J. J.* Low Temp. Phys., 1979, 37, 231.
- [2] *Bolz J., Hauck J., Pobell F.* Z. Phys., 1976, 25, 351.
- [3] *Bader S.D., Knapp G.S., Sinha S.K., Schweiss P., Renker B.* Phys. Rev. Lett., 1976, 37, 344.
- [4] *Алексеевский Н.Е., Николаев Е.Г.* Письма в ЖЭТФ, 1980, 31, 770.
- [5] *Yvon K.* Sol. State Comm., 1978, 25, 327.
- [6] *Kubo R., Tomito K.* J. Phys. Soc. Jap., 1954, 9, 888.
- [7] *Bader S.D., Sinha S.K.* Phys. Rev., 1978, B18, 3082.
- [8] *Алексеевский Н.Е., Нужанковский В.И.* Письма в ЖЭТФ, 1980, 31, 63.
- [9] *Dupree R., Warren W.W., DiSalvo F.J.* Phys. Rev., 1977, B16, 1001.