

ОБНАРУЖЕНИЕ АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ ПРИ МАЛОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ В СИСТЕМЕ Na_xWO_3

И.А.Гарифуллин, Н.Н.Гарифьянов, В.Ю.Марамзин, Г.Г.Халиуллин

*Физико-технический институт
420029, г. Казань.*

Поступила в редакцию 23 августа 1991 г.

Исследован ЭПР ионов Gd^{3+} в образцах $\text{Na}_x\text{WO}_3 : \text{Gd}$. Обнаружено возникновение сильных короткодействующих обменных взаимодействий между примесями гадолиния при уменьшении концентрации натрия в образцах от $x = 0,9$ до $x = 0,25$. Обсуждаются возможные причины образования обменных кластеров.

Вольфрамовые бронзы со структурной формулой M_xWO_3 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) были объектами интенсивных исследований в течение нескольких десятилетий (см., например, ¹). Анализ полученных результатов показывает, что изменение свойств этих систем с концентрацией щелочного металла сильно напоминает эволюцию свойств металлоксидов, обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью, при изменении концентрации допанта. В связи с этим можно ожидать, что исследование таких модельных систем как вольфрамовые бронзы позволит прояснить ряд свойств ВТСП соединений. Целью данных исследований являлось изучение эволюции свойств одного из представителей семейства вольфрамовых бронз - натрий-вольфрамовой бронзы Na_xWO_3 с изменением концентрации натрия.

В данной работе сообщаются предварительные результаты исследований ЭПР в образцах Na_xWO_3 , в которых порядка 1% ионов натрия было замещено на гадолиний. Измерения были проведены на радиоспектрометре BER-418^o фирмы Брукер в температурном диапазоне 4,2 - 100 К. Монокристаллические образцы готовились методом электролиза расплавленной смеси Na_2WO_4 и WO_3 ². Было исследовано три партии образцов с различными концентрациями натрия. Образцы с высоким содержанием натрия ($x \approx 0,9$ и $x \approx 0,5$) имели кубическую огранку и соответственно желтый и темно-красный цвета. Огранка темно-синих образцов с $x \approx 0,25$ соответствовала тетрагональной структуре. Удельное электросопротивление образцов при комнатной температуре $\rho(300 \text{ K})$ увеличивалось с уменьшением содержания натрия в образцах и составляло соответственно 15, 100 1000 мкОм · см. Температурный ход $\rho(T)$ в образцах с $x \approx 0,9$ $x \approx 0,5$ оказался металлическим. В тетрагональных образцах при понижении температуры от комнатной ρ слегка увеличивалось до $T \approx 100 \text{ K}$, а затем, пройдя широкий максимум, начинало уменьшаться.

Записи спектров ЭПР исследованных образцов на частоте $\nu = 9400 \text{ МГц}$ в одной из ориентаций кристаллографических осей кристалла относительно направления внешнего магнитного поля показаны на рис. 1. В образцах без примеси гадолиния сигнал ЭПР не наблюдался.

Ион Gd^{3+} со спином $S = 7/2$ находится в S -состоянии. Тем не менее, в кристаллическом поле зеемановское расщепление для этого иона оказывается неэквидистантным из-за примеси в волновой функции основного состояния вышележащих состояний с ненулевым орбитальным моментом. Эта неэквидистантность приводит к нескольким линиям, соответствующим переходам между различными проекциями спина. Возникает "тонкая структура"

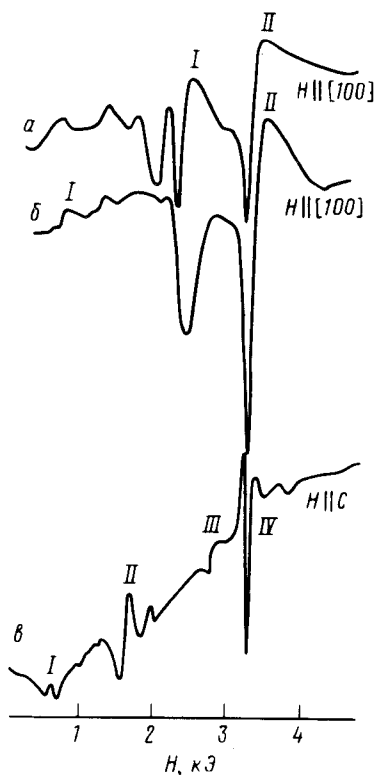


Рис. 1. Спектры ЭПР ионов Gd^{3+} в образцах $Na_xWO_3 : Gd$ при температуре 4,2K: а) $x \approx 0,9$, б) $x \approx 0,5$, в) $x \approx 0,25$. Цифрами на спектрах помечены компоненты ТС, параметры которых анализируются.

(ТС) спектра ЭПР, которая, очевидно, и наблюдается нами в исследованных образцах.

Для анализа температурного поведения спектра были выбраны компоненты ТС, отстоящие достаточно далеко от других линий с тем, чтобы избежать их взаимного влияния. На рис. 2 и 3 представлены температурные зависимости ширины ΔH и интегральных интенсивностей I этих компонент. Анализ полученных результатов показал следующее: $Na_{0,9}WO_3 : Gd$. Ширина компонент ТС приблизительно линейно увеличивается с ростом температуры с температурным наклоном $d(\Delta H)/dT \approx 2$ Э/К. Интегральная интенсивность этих линий I , пропорциональная магнитной восприимчивости спин-системы, обуславливающей сигнал ЭПР, следует закону Кюри: $I \sim c/T$.

$Na_{0,5}WO_3 : Gd$. Ширина линий с температурой не изменяется в пределах экспериментальных ошибок. Интегральная интенсивность компонент ТС так же, как и в желтом образце, подчиняется закону Кюри.

$Na_{0,25}WO_3 : Gd$. Температурная зависимость ΔH не обнаруживается. Отличительной особенностью образцов этого состава является поведение интегральной интенсивности компонент ТС; она следует закону Кюри-Вейсса: $I \sim c/(T - \vartheta)$ с $\vartheta \approx -20$ К.

Кратко обсудим полученные результаты. Хорошо известно, что в металлических образцах одним из основных вкладов в ширину линии ЭПР локализованных магнитных моментов является корринговский вклад, обусловленный тепловыми флуктуациями обменных взаимодействий между локализованными моментами и электронами проводимости:

$$\Delta H_{\text{корр}} = \frac{\pi}{g\mu_B} [J\rho(\epsilon_f)]^2 k_B T.$$

Здесь J - интеграл обменного взаимодействия локализованных моментов с

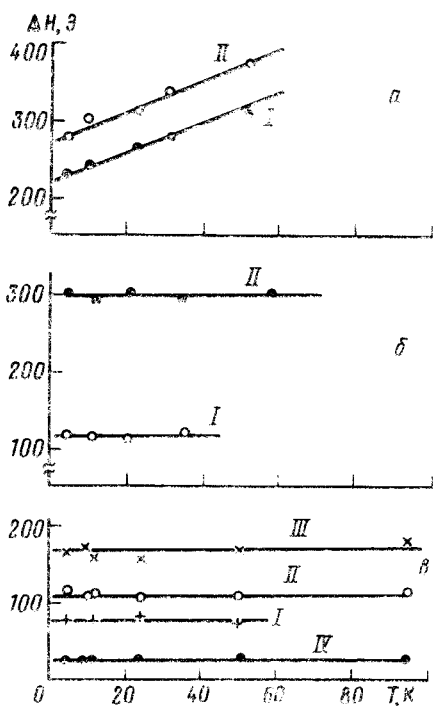


Рис. 2

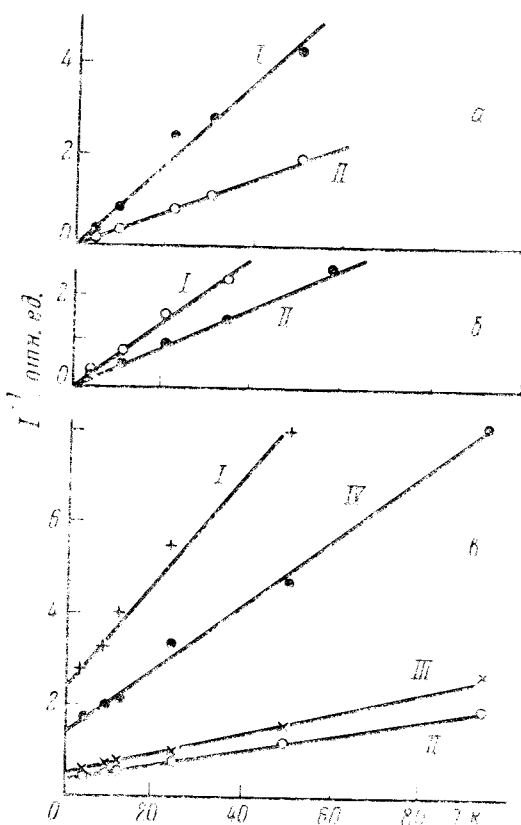


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости ширины компонент ТС, помеченных на спектрах (рис. 1), от температуры: а) $x \approx 0,9$, б) $x \approx 0,5$, в) $x \approx 0,25$

Рис.3. Зависимости интегральных интенсивностей компонент ТС от температуры. Обозначения те же, что и на рис. 2. На рис. 3б масштаб для компоненты I(O) уменьшен в 10 раз.

электронами проводимости, а $\rho(\epsilon_f)$ - плотность состояний электронов проводимости на уровне Ферми. Имея в виду, что носители тока в исследованной системе имеют, по-видимому, в основном d - и p -характер³, можно ожидать, что обменное взаимодействие f -электронов Gd^{3+} с носителями тока мало. В связи с этим сравнительно малое значение корринговского наклона в образце с $x \approx 0,9$ не вызывает удивления так же, как и его уменьшение (исчезновение) с уменьшением концентрации носителей в образцах с меньшим содержанием натрия.

Наиболее интересной особенностью полученных результатов является резкое изменение поведения интегральной интенсивности компонент ТС при переходе от металлических образцов ($x \approx 0,9$ и $x \approx 0,5$) к образцам с $x \approx 0,25$, которые, согласно данным⁴, являются сверхпроводниками. Закон Кюри, наблюдаемый в образцах с большим содержанием натрия, свидетельствует о слабости обменных взаимодействий между ионами Gd^{3+} . В тетрагональном же образце поведение $I(T)$ явно указывает на наличие сильного антиферромагнитного (АФМ) обмена между ионами Gd^{3+} . В то же время сам факт наблюдения ТС и отсутствие каких-либо признаков возникновения магнитоупорядоченного состояния при низких температурах в спектре ЭПР ионов Gd^{3+} свидетельствуют о том, что мы имеем дело с короткодействующим обменом, который не распространяется до средних расстояний между магнитными примесями.

Можно думать, что в исследованной системе основным механизмом обмена между ионами Gd^{3+} оказывается косвенное взаимодействие через гиб-

ридизированные $d-p$ -зоны. Увеличение этого взаимодействия с уменьшением содержания натрия означает рост нелокальной спиновой восприимчивости $\chi(q)$ $d-p$ -зоны. Имея в виду экспериментальный факт, что при этом однородная статическая восприимчивость $\chi(q=0)$ уменьшается ⁴, мы приходим к выводу, что с уменьшением количества допанта возникают достаточно сильные АФМ корреляции в d -зоне, увеличивающие спиновую восприимчивость $\chi(q)$ на больших волновых векторах $q \simeq \pi a^{-1}$ (a - параметр решетки). Это должно приводить к усилению косвенного обмена и на ближайших между ионами Gd^{3+} -расстояниях. Таким образом, метод ЭПР позволяет зафиксировать появление сильных АФМ корреляций в d -зоне Na_xWO_3 при составах, соответствующих сверхпроводящим. Можно ожидать, что подробные исследования на образцах с различными концентрациями натрия и гадолиния позволят выяснить зависимости спиновой восприимчивости $\chi(q)$ от концентрации носителей и волнового вектора.

Существует, по-видимому, аналогия со свойствами ВТСП систем, в которых АФМ спиновые корреляции в $d-p$ -зоне плоскостей CuO_2 приводят, с одной стороны, к косвенному взаимодействию между спинами ядер меди ⁵, с другой - к усилению скорости их спин-решеточной релаксации ⁶.

Необходимо в заключение отметить, что предложенная интерпретация пригодна лишь при стохастическом распределении примеси гадолиния в образце. Вместе с тем, нельзя полностью исключить возможность того, что в тетрагональной фазе ионы гадолиния по какой-либо причине распределяются по образцу неоднородно, образуя структурные кластеры небольших размеров.

-
1. Webman I., Jortner J., Cohen H. Phys. Rev. B, 1976, 13, 713.
 2. Shanks M.R. J. Crystal Growth, 1972, 13 - 14, 433.
 3. Fromhold A.T., Narath A. Phys. Rev. A, 1964, 136, 487.
 4. Shanks H.R. Sol. St. Comm., 1974, 15, 753.
 5. Pennington C.H., Durand P.J., Slichter C.P. et al. Phys. Rev. B, 1989, 39, 274.
 6. Mila F., Rice T.M. Phys. Rev. B, 1989, 40, 11382.