

ЯДЕРНАЯ СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЯХ NbS_2 и $Al_{0.5}Nb_2S_4$

В. Л. Матухин, И. А. Сафин, В. Ф. Шамрай, Г. М. Лейтман

К настоящему времени получено большое число интеркалированных соединений дисульфида ниобия NbS_2 с органическими молекулами, аммиаком и металлами [1]. Для оценки переноса заряда, происходящего при интеркарировании, в [2] был использован метод ядерного квадрупольного резонанса — ЯКР ^{93}Nb .

В настоящем сообщении приведены результаты исследования импульсным методом ЯКР ^{93}Nb ядерных релаксационных взаимодействий в исходном соединении NbS_2 и в интеркалированном соединении $Al_{0.5}Nb_2S_4$. Образцы исследованных соединений представляли собой поликристаллические порошки с размером частиц менее 100 мкм. Рентгенографические исследования указывают на сохранение 2H-кристаллической модификации соединений. Измерения проводились на когерентном импульсном ЯКР релаксометре. Время спин-решеточной релаксации T_1 измерялось по восстановлению сигналов ЯКР эхо с использованием насыщающей последовательности радиочастотных импульсов $\pi/2 - \pi - \tau - \pi/2 - \pi$. Для увеличения отношения сигнал/шум использовалось накопление многократно повторяющихся сигналов. Кривые восстановления равновесного значения ядерной намагниченности получены на частотах, соответствующих ЯКР переходу $\pm 9/2 \leftrightarrow \pm 7/2$. Погрешность определения T_1 составляла $\pm 5\%$. Температура образца, помещенного в испарительный гелиевый криостат, контролировалась по германиевому термометру сопротивления, и ее стабильность за время измерения была не хуже 0.1 К. Критическая температура исходного соединения $2H-NbS_2$ ($T_k \approx 6$ К) измерялась по уменьшению сигнала ЯКР, связанному с расстройкой катушки ЯКР релаксометра. При интеркалировании наблюдалось уменьшение критической температуры; специальные измерения критической температуры в этом случае не проводились, однако в аналогичных образцах значение $T_k < 1.5$ К [3]. При температурах, соответствующих нормальному состоянию, скорость ядерной спин-решеточной релаксации $R = (T_1 T)^{-1}$ в $2H-NbS_2$ не изменяется, интеркалирование соединения алюминием существенно уменьшает значение R (см. таблицу).

В приближении сильной связи без учета вклада s -электронов и $s-d$ -смешивания скорость ядерной спин-решеточной релаксации R может быть записана в виде [4]

$$R = R_d + R_{orb} = 2h\gamma^2 k_B N_d^2 (E_F) [H_d^2 k_d + H_{orb}^2 k_{orb}]$$

Здесь H_d и H_{orb} — поляризацонное и орбитальное сверхтонкие поля; γ — ядерное гиромангнитное отношение; $N_d(E_F)$ — плотность электронных состояний на уровне Ферми; коэффициенты k_d и k_{orb} выражаются через относительные веса d -электронных состояний различной орбитальной симметрии на уровне Ферми. Пренебрежение вкладом s -электронов оправдано тем, что согласно расчетам зонной структуры, уровень Ферми в соединении $2H-NbS_2$ проходит вблизи пика $N(E_F)$, сформированного d -электронами [5]. Используя известные величины сверхтонких полей и коэффициентов k_d и k_{orb} [6], по экспериментальным значениям скорости

Скорость ядерной спин-решеточной релаксации (R) и плотность электронных состояний ($N_d(E_F)$) в соединениях $2H-NbS_2$ и $Al_{0.5}Nb_2S_4$

Соединения	R , с $^{-1}$ К $^{-1}$	$N_d(E_F)$ сост./эВ. ат. Nb сп.
$2H-NbS_2$	4.35	1.9
$Al_{0.5}Nb_2S_4$	1.75	1.2

ядерной спин-решеточной релаксации R были определены ненормированные плотности электронных состояний $N(E_F)$. Как видно, интеркалирование соединений $2H-NbS_2$ алюминием значительно уменьшает электронную плотность и в $Al_{0.5}Nb_2S_4$ ее значение на 35 % меньше, чем в исходном соединении (см. таблицу). Таким образом, происходящий при интеркаляции перенос заряда приводит к уменьшению плотности электронных состояний на уровне Ферми, что, по-видимому, является одним из факторов уменьшения значения критической температуры в системе $Al_{0.5}Nb_2S_4$.

Л и т е р а т у р а

- [1] Ehrenfreund E., Gossard A. C., Gamble F. R. Phys. Rev. B, 1972, vol. 5, N 5, p. 1708—1711.
- [2] Матухин В. Л., Сафин И. А., Шамрай В. Ф., Лейтис Г. М. ФТТ, 1985, т. 27, № 1, с. 200—202.
- [3] Karnezos N., Welsh L. B., Shafer M. W. Phys. Rev. B, 1975, vol. 11, N 5, p. 1808—1817.
- [4] Wada S. J. Phys. Soc. Japan, 1976, vol. 40, N 5, p. 1263—1270.
- [5] Mattheiss L. E., Phys. Rev. B, 1973, vol. 8, N 3, p. 3719—3724.
- [6] Nakamura S., Aoki R., Wada S. Synthetic Met., 1983, vol. 6, N 2—3, p. 193—200.

Казанский физико-технический
институт КФ АН СССР
Казань

Поступило в Редакцию
23 июля 1987 г.

АНИОННАЯ РАЗУПОРЯДОЧЕННОСТЬ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ CaF_2 И PbF_2

Р. А. Эварестов, И. В. Мурын, А. В. Петров

В настоящее время все большее внимание уделяется изучению механизмов ионного переноса в суперионных проводниках. Феномен суперионной проводимости качественно объясняется «плавлением» одной из подрешеток, характеризующий переход кристалла из диэлектрической фазы в электролитическую.

Кристалл с определенным количеством ионов, смещенных из своих регулярных узлов, претерпевая при этом структурное разупорядочение, обладает высокими значениями ионной проводимости. Представляет значительный интерес установить связь между суперионными свойствами кристалла и изменением его электронной структуры при переходе в электролитическую фазу. До настоящего времени эти вопросы практически не изучены.

Как правило, суперионные свойства присущи неметаллическим кристаллам. Известны и экспериментально изучены электрофизические свойства как катионпроводящих суперионных проводников, так и анионпроводящих. Для катионных проводников в [1] указывается на возможность появления локализованных состояний в зоне проводимости, как следствие разупорядоченности катионной подрешетки. В [1] также отмечено, что локализация состояний катионов, а значит, и увеличение суперионной проводимости стимулируются облучением кристаллов.

В [2] методом ППВ рассчитана зонная структура халькогенидов серебра — катионпроводящих суперионных проводников. На первом этапе в [2] рассчитывалась зонная структура халькогенов с постоянной решетки соответствующих солей серебра. Затем решетка чистого халькогена «запол-