

никовый ход сопротивления, наблюдаются возвратные явления в проводимости. Это указывает на наличие в системе межзеренных связей $S-I-S$, которые обусловлены выпадением окисных (обычно La_2O_3) фаз при деградации материала.

Таким образом, сверхпроводящие металлооксидные соединения могут представлять собой в самом общем случае слабосвязанную среду, физические свойства которой многообразны и подобны свойствам известных гранулированных сверхпроводников.

Л и т е р а т у р а

- [1] Bednorz J. G., Müller K. A. Zs. Phys. B, 1986, vol. 64, N 2, p. 189—193.
- [2] Wu M. K., Ashburn J. R., Torng C. J., Hor P. H., Meng R. L., Gao L., Huang Z. J., Wang Y. Q., Chu C. W. Phys. Rev. Lett., 1987, vol. 58, N 9, p. 908—910.
- [3] Свистунов В. М., Ревенко Ю. Ф. Письма в ЖЭТФ, 1986, т. 44, № 6, с. 336—339.
- [4] Свистунов В. М., Ревенко Ю. Ф., Моисеев Д. П., Постников В. М. Письма в ЖТФ, 1986, т. 12, № 14, с. 845—848.
- [5] Асламазов Л. Г., Ларкин А. И. ФТТ, 1968, т. 10, № 4, с. 1104—1111.
- [6] Габович А. М., Моисеев Д. П. УФН, 1986, т. 150, № 4, с. 599—623.
- [7] Свистунов В. М., Ревенко Ю. Ф., Моисеев Д. П., Постников В. М., Гавескис А. Г. ФНТ, 1985, т. 11, № 11, с. 1133—1143.
- [8] Simanek E. Phys. Rev. B, 1982, vol. 25, N 1, p. 237—244.
- [9] Де Жен П. Сверхпроводимость металлов и сплавов. М.: Мир, 1968. 280 с.

Донецкий физико-технический институт
АН УССР
Донецк

Поступило в Редакцию
28 июля 1987 г.

УДК 539.219.3 539.143.43

Физика твердого тела, том 30, в. 2, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 2, 1988

НИЗКОЧАСТОТНОЕ ДВИЖЕНИЕ АТОМОВ ВОДОРОДА В МЕЖДОУЗЛИЯХ РЕШЕТКИ TaV_2 ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А. В. Скрипов, М. Ю. Беляев, С. В. Рычкова,
А. П. Степанов, Е. П. Романов

Измерения времени ядерной спин-решеточной релаксации T_1 в системах металл—водород позволяют получать микроскопическую информацию о подвижности атомов H [1]. Возбуждение диффузионного движения приводит к появлению максимума на температурной зависимости скорости релаксации T_1^{-1} при $\omega\tau_c \simeq 1$, где $\omega=2\pi\nu$, ν — частота, на которой наблюдается ядерный магнитный резонанс (ЯМР); τ_c — время корреляции, пропорциональное среднему времени жизни диффундирующих атомов в одном междоузлии. В настоящей работе сообщается о наблюдении дополнительного низкотемпературного максимума T_1^{-1} в системе TaV_2-H . Эта особенность может быть связана с низкочастотными колебаниями атомов H внутри междоузлий.

Интерметаллическое соединение TaV_2 имеет структуру типа C15. При поглощении водорода образуется непрерывный ряд однородных твердых растворов внедрения TaV_2H_x ($x \leq 1.8$) [2], причем атомы водорода занимают только тетраэдрические междоузлия g -типа, образованные двумя атомами V и двумя атомами Ta [3]. Рентгенографическое исследование образцов TaV_2H_x показало, что металлическая матрица сохраняет структуру C15 при понижении температуры до 80 К. Измерения времен спин-решеточной релаксации ядер ^{51}V и 1H в TaV_2H_x ($x=0.44, 0.53, 1.25$ и 1.47) проводились в интервале температур 10—440 К на

частотах 19.3 МГц (резонанс ^{51}V), 64 и 90 МГц (^1H). Методика измерений аналогична использованной в работах [4, 5].

На рис. 1 представлена температурная зависимость T_1^{-1} для ^1H в $\text{TaV}_2\text{H}_{0.53}$. Как видно из рисунка, наблюдаются два максимума скорости релаксации. Подобный вид имеют температурные зависимости T_1^{-1} для всех исследованных образцов TaV_2H_x . Высокотемпературный максимум связан с диффузионным движением атомов Н. На это указывает, в частности, характерная частотная зависимость T_1^{-1} и значительное сужение линии ЯМР ^1H выше 220 К. Вблизи низкотемпературного максимума скорость релаксации также обнаруживает частотную зависимость, характерную для движения атомов с частотами $1/\tau_c$, близкими к ω . Однако это движение нельзя отождествить с диффузией водорода по междоузлиям,

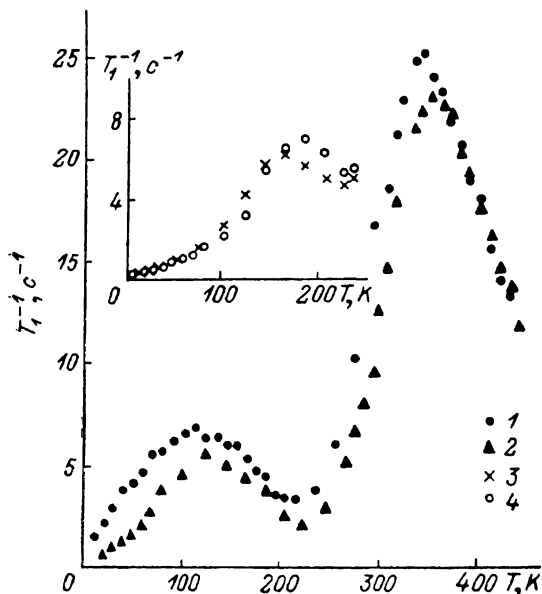


Рис. 1. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации ядер ^1H в $\text{TaV}_2\text{H}_{0.53}$ на частотах 64 МГц (1) и 90 МГц (2).

Врезка — низкотемпературная часть зависимости $T_1^{-1}(T)$ для ^1H в $\text{TaV}_2\text{H}_{1.26}$ (3) и $\text{TaV}_2\text{H}_{1.47}$ (4) на частоте 90 МГц.

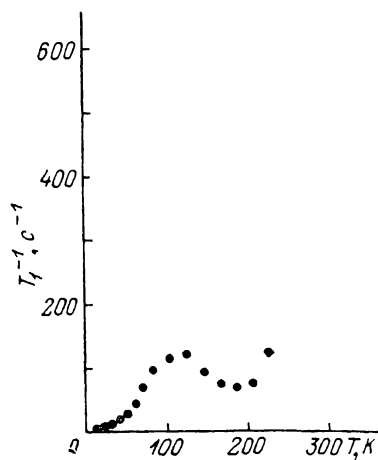


Рис. 2. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации ядер ^{51}V в $\text{TaV}_2\text{H}_{0.53}$.

поскольку величина T_1^{-1} в низкотемпературном максимуме значительно меньше соответствующей величины, оцененной по стандартным формулам [6] для модулированных диффузией диполь-дипольных взаимодействий Н—V и Н—Н. Кроме того, в данной области температур не наблюдалось существенного сужения линии ЯМР ^1H . Это означает, что движение, ответственное за возникновение низкотемпературного максимума T_1^{-1} , модулирует лишь небольшую часть дипольного взаимодействия в «жесткой решетке». Такая ситуация возможна, если атомы Н испытывают малые смещения внутри междоузлий. Следует подчеркнуть, что эти смещения нельзя отождествлять с тепловыми колебаниями атомов, поскольку характерная частота таких смещений ($\sim 10^8$ с $^{-1}$ при 100 К) значительно меньше фононных частот.

С картиной низкочастотных колебаний атомов Н внутри междоузлий согласуются также данные по скорости спин-решеточной релаксации ядер ^{51}V , приведенные на рис. 2. Основным механизмом, обеспечивающим высокие значения T_1^{-1} для ^{51}V , является модуляция квадрупольного взаимодействия за счет движения соседних атомов Н [4]. Резкий рост T_1^{-1} выше 220 К обусловлен возбуждением диффузии водорода, а низкотемпературный максимум T_1^{-1} может быть связан со смещениями атомов Н внутри междоузлий. Наблюдение низкотемпературного максимума T_1^{-1}

для ^{51}V позволяет исключить возможность того, что аномалия в T_1^{-1} для ^1H вблизи 100 К связана с взаимодействием ядер ^1H с парамагнитными примесями [7]. Увеличение концентрации водорода приводит к сдвигу максимумов T_1^{-1} для ^{51}V и ^1H в сторону высоких температур (см. врезку на рис. 1).

Как показали нейтронографические измерения [3], в $\text{TaV}_2\text{D}_{1.6}$ атом D смещен из геометрического центра g -междоузлия приблизительно на 0.1 Å. Из расчета второго момента M_2 линии ЯМР ^1H для диполь-дипольных взаимодействий H—V и H—H [6] следует, что при таком смещении величина M_2 для исследованных соединений изменяется на 20 %. Среднеквадратичные флуктуации величины M_2 в таких пределах должны давать максимум $(T_1^{-1})_{\text{H}}$, амплитуда которого составляет около 20 % амплитуды диффузионного максимума, что согласуется с экспериментальными данными (рис. 1). Таким образом, наблюдаемый низкотемпературный максимум $(T_1^{-1})_{\text{H}}$ в TaV_2H_x может быть объяснен в модели низкочастотных колебаний атомов H с амплитудой около 0.1 Å. Сильная частотная зависимость $(T_1^{-1})_{\text{H}}$ при низких температурах (рис. 1) указывает на то, что эти колебания не заморожены даже при $T < 40$ К. Возможным механизмом низкочастотного движения является туннелирование атомов H между двумя или несколькими неэквивалентными позициями внутри междоузлия. Подобный механизм рассматривался ранее при интерпретации данных по ядерной магнитной релаксации в LaD_3 [8], однако он проявлялся при $T > 200$ К, и второй максимум T_1^{-1} не наблюдался. Поскольку спин-решеточная релаксация во всех исследованных образцах TaV_2H_x является одноэкспоненциальной, существование низкотемпературных максимумов $(T_1^{-1})_{\text{H}}$ и $(T_1^{-1})_{\text{V}}$ вряд ли может быть объяснено захватом части атомов H внедренными примесями O и N [9]. В заключение заметим, что природу обнаруженного нами низкочастотного движения атомов H в TaV_2 могло бы прояснить исследование эффектов изотопического замещения. Результаты измерений скорости ядерной релаксации в TaV_2D_x будут опубликованы отдельно.

Л и т е р а т у р а

- [1] Коттс Р. В кн.: Водород в металлах. М.: Мир, 1981, т. 1, с. 274—320.
- [2] Lynch J. F. J. Phys. Chem. Sol., 1981, vol. 42, N 5, p. 411—419.
- [3] Somenkov V. A., Irodova A. V. J. Less-Common Met., 1984, vol. 101, N 1—2, p. 481—492.
- [4] Беляев М. Ю., Скрипов А. В., Кожанов В. Н., Степанов А. П. ФТТ, 1984, т. 26, № 7, с. 2120—2126.
- [5] Беляев М. Ю., Скрипов А. В., Степанов А. П., Кост М. Е., Падурец Л. Н. ФТТ, 1986, т. 28, № 9, с. 2747—2756.
- [6] Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: ИИЛ, 1963. 551 с.
- [7] Phua T. T., Beaudry B. J., Peterson D. T., Torgeson D. R., Barnes R. G., Belhoul M., Styles G. A., Seymour E. F. W. Phys. Rev. B, 1983, vol. 28, N 11, p. 6227—6250.
- [8] Borsa F., Barnes R. G., Beaudry B. J., Torgeson D. R. Phys. Rev. B, 1982, vol. 26, N 3, p. 1471—1474.
- [9] Messer R., Blessing A., Dais S., Höpfel D., Majer G., Schmidt C., Seeger A., Zag W. Z. Phys. Chem. N. F., 1986, Suppl., N. 2, p. 61—119.

Институт физики металлов
Уральского отделения АН СССР
Свердловск

Поступило в Редакцию
28 июля 1987 г.