

имеет тот же порядок величины, что и для образцов с хромом) или ее вообще нет.

Частотная зависимость внутреннего поля изучалась от 20 до 500 Гц, т. е. в интервале частот, где коэрцитивное поле номинально чистого кристалла ТГС увеличивается [11].

Нами показано, что для образцов кристаллов с указанными выше дефектами также наблюдается возрастание коэрцитивного поля (рис. 2). Внутреннее поле ведет себя иначе: для образцов с хромом с ростом частоты оно существенно уменьшается (рис. 2), для образцов с молекулами L , α -аланина оно уменьшается очень слабо.

Этот результат следует рассматривать как уменьшение поля $E_{см}$ и одновременное увеличение поля E_0 с ростом частоты внешнего электрического поля. С ростом частоты переключаемая часть объема кристалла уменьшается. Это уменьшение прежде всего происходит за счет выключения из процесса переполяризации той части объема кристалла, которая переключается в полях, больших, чем вся остальная часть объема, и которая несет ответственность за существование $E_{см}$. Благодаря этому разность полей E_+ и E_- становится меньше, а петля диэлектрического гистерезиса — более симметричной.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Müser H. E., Berndes G. // Proc. Int. Meet. Ferroelectr. Prague. 1966. V. 2. P. 149—154.
- [2] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М., 1981. 736 с.
- [3] Камышева Л. Н., Годованная О. А., Миловидова С. Д., Коваленко А. Н. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1975. Т. 39. № 4. С. 857—860.
- [4] Hilczar B., Pawlaczyk Cz. // Ferroelektrizität'86. 1986. Halle (Saale). S. 71—82.
- [5] Новик В. К., Гаврилова Н. Д., Галстян Г. Т. // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 6. С. 1165—1171.
- [6] Селюк Б. В., Новик В. К., Гаврилова Н. Д. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1975. Т. 39. № 5. С. 1052—1056.
- [7] Жаров С. Ю. и Рудяк В. М. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1984. Т. 48. № 6. С. 1221—1225.
- [8] Kamysheva L. N., Drozhdin S. N., Serdyuk O. M. // Phys. St. Sol. (a). 1986. V. 97. N 1. P. K29—K34.
- [9] Камышева Л. Н., Дрождин С. Н., Сердюк О. М. // Деп. в ВИНТИ. 1988. № 3043-B88. 42 с.
- [10] Сердюк О. М., Камышева Л. Н., Дрождин С. Н., Барбашина А. Б. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 2. С. 540—544.
- [11] Желудев И. С. Физика кристаллических диэлектриков. М., 1968. 463 с.

Воронежский государственный университет
им. Ленинского комсомола
Воронеж

Поступило в Редакцию
17 мая 1989 г.
В окончательной редакции
17 июля 1989 г.

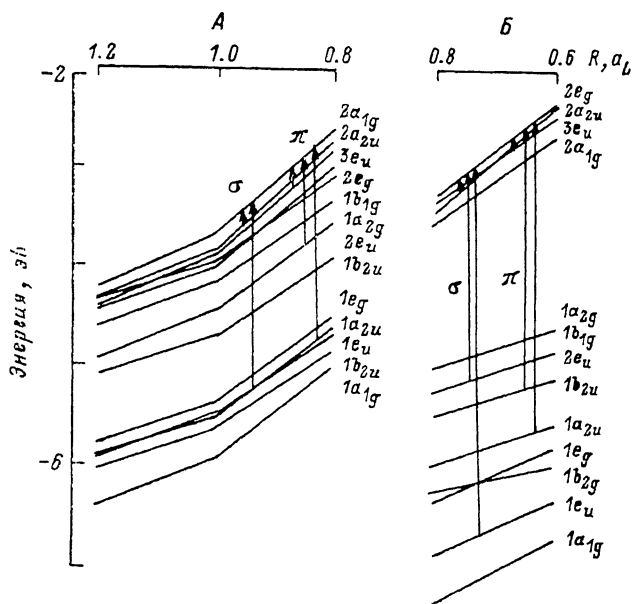
ЭЛЕКТРОННАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА РЕЛАКСИРОВАННОГО V^0 -ЦЕНТРА В MgO

А. В. Безель, В. А. Лобач

В отличие от электронных дефектов в щелочноземельных оксидах дырочные дефекты и, в частности, катионные вакансии с двумя захваченными дырками (V^0 -центры) на теоретическом уровне изучены значительно слабее [1]. В настоящем сообщении представлены результаты расчетов V^0 -центра в оксиде магния в приближении внедренного кластера с прямым учетом релаксации в окрестности дефекта [2].

Дефект моделировался кластером из шести ионов в симметрии D_{4h} , центрированным на катионной вакансии в позиции иона Mg совершенного MgO. Кластер погружался в решетку поляризующихся ионов, для которых использовалась стандартная оболочечная модель [2, 3]. Мы полагаем, что такая модель достаточно адекватна, несмотря на относительно небольшой размер собственного кластера. Действительно, из имеющихся экспериментальных и теоретических данных следует, что в основном состоянии обе дырки V^0 -центра локализуются на ближайших соседях [1, 4]. С другой стороны, эффекты кулоновского взаимодействия «дефектной области» с кристаллическим остатком надежно воспроизводятся в ОМ [3].

Электронная структура рассчитывалась методом многократного рассеяния, модифицированным введением приближения атомной сферы.



Зависимость энергетического спектра V^0 -центра в MgO от расстояния между аксиальными анионами.

При этом исчезает межсферная область объемного усреднения потенциала, имеющая место в стандартном «muffin-tin» приближении, хотя секулярное уравнение сохраняет свою форму [2]. В таком приближении обеспечивается воспроизведение потенциалов Маделунга в позициях ионов кластера, внедренного в решетку точечных зарядов. Радиусы магния и кислорода, полученные в самосогласованном расчете кластера MgO₆, из условия совпадения заряда в сфере с зарядом соответствующего точечного иона (± 2) и взятые равными 1.58 и 0.8 Å, в расчетах дефектов не менялись. Обменно-корреляционный потенциал вычислялся по интерполяционной формуле [5]. В расчетах искажения решетки параметризация оболочечной модели совпадала с использованной в работах [2, 3]; область оптимизации геометрии дефекта включала 80 ионов.

В наших расчетах предполагалось, что обе дырки локализованы на анионах, расположенных на оси Z («аксиальные»). Для оценки эффектов релаксации решетки мы проводим расчеты в два этапа. На первом вычислялась равновесная геометрия дефекта при фиксированном расстоянии R между аксиальными анионами и рассчитывался рельеф потенциальной ямы для кластера. На втором делался расчет электронной структуры и энергетического спектра кластера. При смещении аксиальных ионов внутрь более чем на 0.2 постоянной решетки a_L , удалялась центральная сфера, соответствующая катионной вакансии. Таким образом, расчеты проводились в двух моделях: с центральной сферой при $R=0.8-1.2 a_L$

Параметр *		Модель А			Модель Б	
		1.2	1.0	0.8	0.8	0.6
R, a_L						
Расстояние, Å	вак.	0	0	0	—	—
	O_{xy}	2.09	2.17	2.17	2.18	2.19
	O_x	2.25	2.11	1.68	1.68	1.26
Потенциал на ионе, Ry	вак.	0.40	0.50	0.74	—	—
	O_{xy}	-1.67	-1.66	-1.64	-1.65	-1.69
	O_x	-1.05	-0.98	-0.83	-1.93	-0.75
Заряд орбитали, эл.	вак.	0.00	0.00	0.01	—	—
	O_{xy}	0.27	0.25	0.20	0.25	0.18
	O_x	0.73	0.75	0.79	0.75	0.82
Полный заряд, эл.	вак.	0.06	0.07	0.06	—	—
	O_{xy}	9.87	9.88	9.92	9.86	9.91
	O_x	9.29	9.26	9.19	9.29	9.18

* Для совершенного кристалла межатомное расстояние 2.11 Å, потенциал Маделунга ± 1.7 Ry, заряд в сферах ≈ 10.0 эл.

(модель А) и без центральной сферы при $R=0.6-0.8 a_L$ (модель Б). Структурные константы рассчитывались для каждой из моделей один раз при значениях $R=1$ и $0.6 a_L$ соответственно. Результаты расчетов представлены на рисунке и в таблице.

В спектре дефекта выделяется группа состояний ($2a_{1g}, 2a_{2u}, 2e_g, 3e_u$), формирующая его высокоэнергетическую часть и имеющая основной вклад p -состояний аксиальных анионов. Следует отметить, что вклад экваториальных ионов не является малым и достигает 30—35 %. Энергии переходов внутри этой группы состояний составляют около 0.2 эВ, что не позволяет однозначно предсказать симметрию последнего состояния, на котором локализуются дырки. В модели А во всем диапазоне изменений геометрии дефекта верхним оказывается состояние $2a_{1g}$, что соответствует синглетному основному состоянию, тогда как в модели Б верхний уровень имеет симметрию e_g и предсказывает триплетное состояние V^0 -центра.

Симметрия последнего состояния определяет спектр возможного поглощения дефекта. В случае синглетного состояния (см. рисунок, А) переходы на верхний $2a_{1g}$ уровень возможны только с уровней с симметрией $2a_{2u}$ и e_u (σ - и π -поляризация соответственно). При этом переходы с уровней $1a_{2u}$ и $1e_u$ практически совпадают по энергии. В этом случае зависимость спектра поглощения от поляризации может не наблюдаться. В спектре поглощения V^0 -центра при температуре жидкого гелия наблюдается неполяризованная полоса с энергией 2.3 эВ. Интерпретация этой полосы опирается на предположение о значительном примешивании триплетного состояния к основному синглетному [4]. В наших расчетах триплетное основное состояние V^0 -центра реализуется в модели Б, т. е. когда геометрия кластера соответствует возникновению квазимолекулярного иона (см. таблицу). Расчеты показывают, что в этом случае появляется серия разрешенных в дипольном приближении переходов с энергиями от 2 до 3.5 эВ (см. рисунок, Б).

На основании представленных результатов можно предположить, что основным состоянием V^0 -центра в MgO является синглетное. Примешивание триплетной конфигурации возрастает при относительно больших смещениях аксиальных анионов, возникающих, например, при колебаниях решетки.

Список литературы

- [1] Эварестов Р. А., Котомин Е. А., Ермошкин А. Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Рига: Зинатне, 1983. 287 с.
 [2] Безель А. В., Лобач В. А. // ФТТ. 1989. Т. 31 № 5. С. 294—297.

- [3] Vail J. M., Harker A. H., Harding J. H. // J. Phys. C.: Sol. St. Phys. 1984. V. 17. N 19. P. 3401—3414.
 [4] Миронова Н. А., Улманис У. А. Радиационные дефекты и ионы металлов группы железа в оксидах. Рига: Зинатне, 1988. 202 с.
 [5] Vosko S. H., Wilk I., Nusar M. // Can. J. Phys. 1980. V. 58. P. 1200—1211.

Уральский политехнический институт
 им. С. М. Кирова
 Свердловск

Поступило в Редакцию
 28 апреля 1989 г.
 В окончательной редакции
 18 июля 1989 г.

УДК 537.226

© Физика твердого тела, том 32, в. 1, 1990
 Solid State Physics, vol. 32, N 1, 1990

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

А. С. Александров, П. Э. Корнилович, А. Д. Шевченко, А. А. Шульженко

Измерен коэффициент теплового расширения $\alpha(T)$ керамических образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в температурном интервале 78—300 К. Исследуемые образцы были получены спеканием порошков соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в условиях высокого давления (4 ГПа и 1223 К). Термобарическая обработка образцов проводилась с использованием гидравлического пресса

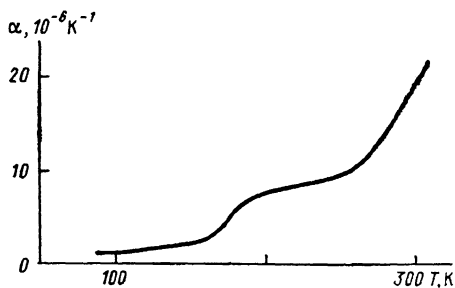


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения.

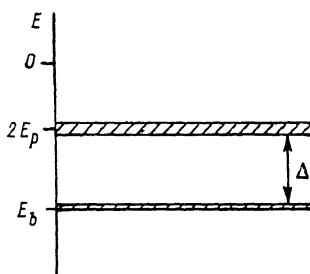


Рис. 2. Возможные значения суммарной энергии двух поляронов в биполяронном кристалле.

с усилием 600 тс и твердофазовых камер высокого давления. Потеря кислорода при термобарической обработке устранялась с помощью специальных технологических приемов, которые обеспечивали герметичность камеры высокого давления в течение всего периода обработки. Камера была заполнена газообразным кислородом под давлением 4 ГПа, в нее помещалась защитная среда с порошком $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Микроструктура и состав полученных образцов изучались на электронном сканирующем микроскопе с электронным микронзондом фирмы «Самscan». Рентгеноструктурный анализ образцов показал, что они имеют структуру типа 1—2—3.

Контроль температуры сверхпроводящего перехода T_c осуществлялся по измерению температурных зависимостей намагниченности. Величина $T_c = 92$ К. Диамагнитный отклик в образцах при $T < T_c$ составлял $\approx 100\%$.

Измерение коэффициента теплового расширения проводилось на установке фирмы «Du Pont». На рис. 1 приведены результаты измерений. Видно, что температурная зависимость $\alpha(T)$ характеризуется наличием инвариантного эффекта в интервале 78—130 К (α мало и практически не зависит от температуры) и особенностями при $T \approx 170$ К. Отметим, что подобные аномалии $\alpha(T)$ уже наблюдались в [1].