

компенсированных образцах. Ранее исследованиями теплопроводности образцов p -Si<Ni> при сверхнизких температурах ($T < 10$ К) [5] нами было обнаружено образование «крупных» дефектов или скоплений примесных атомов никеля, геометрические размеры которых зависят от температуры диффузии или концентрации примесных атомов никеля. Как следует из [6], такие скопления представляют собой области, соответствующие минимуму крупномасштабного потенциального рельефа, в которых компенсирующие глубокие примесные центры (при $T > 60$ К) полностью ионизованы. При понижении температуры образца в его объеме будет увеличиваться напряженность электрического поля, создаваемого заряженными скоплениями, поскольку уменьшается концентрация экранирующих свободных носителей заряда. Увеличение энергии электрического поля приведет к дополнительной деформации образца вследствие электрострикции и переходу образца в электрически неоднородное состояние. Подобный переход «порядок—беспорядок» будет, видимо, сопровождаться появлением фазового перехода [7].

По поводу концентрационно-зависящих эффектов аномалии $C_p(T)$, видимо, можно сказать следующее. Электрострикционный механизм наблюдаемого фазового перехода, как было показано в [8], существенно зависит от концентрации примесей

$$\Delta q \sim \frac{DNd^2}{(kT)^2},$$

где Δq — константа электрострикции, N — концентрация примесей.

Таким образом, полученные нами первые экспериментальные данные обосновывают необходимость проведения прямых экспериментальных исследований возможных фазовых переходов в легированном кремнии.

Л и т е р а т у р а

- [1] Адилов К. А., Вахабов Д. А., Закиров А. С., Игамбердыев Х. Т., Мамадалимов А. Т., Турсунов Ш. О., Хабибуллаев П. К. ФТТ, 1986, т. 28, № 6, с. 1918—1920.
- [2] Игамбердыев Х. Т., Мамадалимов А. Т., Хабибуллаев П. К. Изв. АН УзССР, сер. физ.-мат. наук, 1983, № 2, с. 39—42.
- [3] Омеляновский Э. М., Фистуль В. И. Примеси переходных металлов в полупроводниках. М.: Металлургия, 1983. 192 с.
- [4] Бургуэн Ж., Ланно М. Точечные дефекты в полупроводниках. М.: Мир, 1986. 304 с.
- [5] Муминов Р. А., Джулиев Х. Х., Игамбердыев Х. Т., Мамадалимов А. Т. Изв. АН СССР, сер. Неорганич. материалы, 1985, т. 21, № 6, с. 1040—1041.
- [6] Карпов В. Г. ФТП, 1981, т. 15, № 2, с. 217—223.
- [7] Борисов В. С. Автореф. канд. дис. Воронеж, 1986.
- [8] Вугмейстер Б. Е., Глинчук М. Д. УФН, 1985, т. 146, № 3, с. 459—491.

Институт химии и физики
полимеров АН УзССР
Ташкент

Поступило в Редакцию
8 апреля 1987 г.
В окончательной редакции
10 ноября 1987 г.

ДИНАМИКА ПРИМЕСНОГО ЦЕНТРА Mn^{2+} В BaF_2 В УСЛОВИЯХ ЛОКАЛЬНОЙ КОНФИГУРАЦИОННОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ

В. С. Вихнин, А. А. Волков, Ю. Г. Гончаров, Г. В. Козлов

В последнее время в ряде работ при изучении спектров ЭПР в ионных примесных кристаллах KCl и BaF_2 [1-3] было наблюдеено расщепление линий магнитного резонанса примеси, происходящее при некоторой температуре T_x и сохраняющееся при дальнейшем охлаждении образца.

Это явление было связано с возникновением в кристалле локальной конфигурационной неустойчивости (ЛКН) — спонтанного понижения симметрии примесного центра.

ЛКН является структурным переходом, при котором происходит спонтанная перестройка решетки вокруг примесного центра. Поэтому в условиях ЛКН в колебательном спектре кристалла можно ожидать появления низкоэнергетических квазилокальных мод, ответственных за перестройку потенциала локального центра. Известны случаи [4, 5], когда ЛКН инициируется сегнетоэлектрической неустойчивостью исходной решетки. В кристаллах типа KCl и BaF_2 нет собственного механизма неустойчивости и ЛКН представляет собой более тонкое явление; до настоящего времени квазилокальная мода, индуцирующая ЛКН, в них не обнаружена.

Целью настоящей работы являлся поиск и исследование квазилокальной низкочастотной моды, связанной с ЛКН в системе $BaF_2 : Mn^{2+}$, где

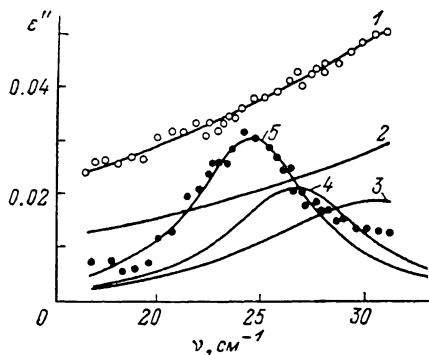


Рис. 1. Спектры мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon''(\nu)$ BaF_2 с примесью Mn^{2+} , концентрацией 0.4 %.
 T, K : 1 — 147, 2 — 100, 3 — 45.5, 4 — 24, 5 — 5.

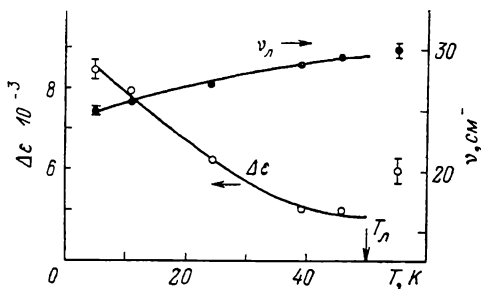


Рис. 2. Температурные зависимости частоты ν_n и диэлектрического вклада $\Delta\epsilon$ квазилокальной моды.

локальный параметр порядка обладает кубической (T_d) симметрией и при ЛКН происходит искажение окружающей примесный ион решетки без смещения примеси [2].

В качестве экспериментального метода нами использовалась диэлектрическая спектроскопия в диапазоне субмиллиметровых волн [6]. Измерения спектров производились на ЛОВ спектрометре¹ «Эпсилон» [7]. Исследовались монокристаллы BaF_2 с примесью Mn^{2+} , концентрацией 0.4 %. Существование ЛКН в образце при $T \sim 50 K$ было обнаружено ранее радиоспектроскопическими методами [2].

Результаты измерений в виде спектров поглощения $\epsilon''(\nu)$ для нескольких температур приведены на рис. 1. При комнатной температуре диэлектрические параметры образца совпадают с соответствующими величинами для чистого кристалла BaF_2 [8]. Монотонный рост ϵ'' с частотой — это крыло линии поглощения, лежащей за высокочастотной границей рабочего диапазона.

При понижении температуры диэлектрические потери в образце падают, при этом в области температур, превосходящих T_n , субмиллиметровые спектры $\epsilon''(\nu)$ не содержат никаких особенностей. Ситуация существенно меняется при приближении к точке ЛКН $T_n = 50 K$. В спектре $\epsilon''(\nu)$ при $T \approx 55 K$ появляется слабая низкочастотная мода. С понижением температуры она обсуждается, растет по интенсивности и слегка сдвигается в низкочастотную область. Параметры моды — частота ν_n и диэлектрический вклад $\Delta\epsilon$ — приведены на рис. 2.

¹ ЛОВ — лампа обратной волны.

Появление низкочастотной моды вблизи особой температурной точки позволяет предположить, что мы имеем дело с квазилокальной модой, связанной с ЛКН решетки вблизи примеси Mn^{2+} . Для интерпретации полученных результатов мы предполагаем, что потенциал локального центра Mn^{2+} в BaF_2 является ангармоническим и уже в высокотемпературной фазе одновременно с абсолютными минимумами O_h -симметрии существуют два относительных минимума симметрии низкотемпературной фазы — T_d (рис. 3). С понижением температуры глубина последних увеличивается и в тот момент (при $T=T_x$), когда она совпадает с глубиной минимумов O_h -симметрии, в системе происходит ЛКН. В низкотемпературной фазе минимумы T_d -симметрии становятся абсолютными. Эта ситуация соответствует ЛКН 1-го рода.

В рамках такого представления наблюдаемую при низких температурах линию поглощения мы связываем с движением иона Mn^{2+} в многоминимумном потенциале. При $T < 50$ К она формируется в основном за счет движения ионов Mn^{2+} в минимумах T_d -симметрии. Рост интенсивности моды при понижении температуры определяется ростом заселенности этих минимумов по мере их углубления. Судя по тому, что квазилокальная мода появляется в спектрах $\epsilon''(\nu)$ несколько выше T_x , заселение относительных T_d -минимумов имеет место уже в высокотемпературной O_h -фазе. В отличие от обычного случая структурных фазовых переходов 1-го рода

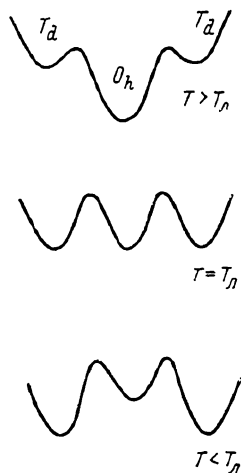


Рис. 3. Схема изменения с температурой потенциала локального центра Mn^{2+} в BaF_2 .

ненулевое значение параметра порядка $\eta(T)$ теперь, как видно, возникает уже при $T > T_x$ и изменяется в соответствии с равновесным температурным заселением низкосимметричных минимумов потенциала, существующих в высокотемпературной фазе. Какой бы то ни было скачок на зависимости $\eta(T)$ при $T=T_x$ отсутствует, температурная зависимость оказывается более плавной, чем при обычных структурных фазовых переходах 1-го рода. Такое поведение $\eta(T)$ можно объяснить тем, что в условиях ЛКН 1-го рода достаточно быстрые туннельные переходы локального центра между различными ямами потенциала возможны и при несовпадении этих энергий благодаря фононно-индуцированному туннелированию [9]. В результате перераспределение населенностей различных ям имеет место в некоторой окрестности T_x , а не только при $T=T_x$. Сужение линии обусловлено уменьшением скорости ион-решеточной релаксации квазилокальных колебательных состояний.

Нетривиальной особенностью наблюдаемой моды является то, что при $T < T_x$ $\nu_x = \nu_0 + \alpha T$, где $\alpha > 0$, тогда как для обычных мягких мод $\alpha < 0$ при $T < T_c$. Это обстоятельство в условиях ЛКН 1-го рода находит объяснение, если эффективный потенциал дефекта характеризовать не только температурно-зависящим коэффициентом упругости активного колебания, но и температурно-зависящим коэффициентом ангармонизма. Последний обусловлен взаимодействием низкочастотной квазилокальной моды (медленная подсистема) и высокочастотных резонансных колебаний локального центра (быстрая подсистема) [1-3, 10].

Л и т е р а т у р

- [1] Бадалян А. Г., Баранов П. Г., Вишник В. С., Петросян М. М., Храмов В. А. ЖЭТФ, 1985, т. 88, № 4, с. 1359—1368.
- [2] Бадалян А. Г., Баранов П. Г., Вишник В. С., Храмов В. А. Письма в ЖЭТФ, 1986, т. 44, № 2, с. 87—89.
- [3] Бадалян А. Г., Баранов П. Г., Вишник В. С., Петросян М. М., Храмов В. А. ФТТ, 1987, т. 29, № 2, с. 472—479.

- [4] Müller K. A., Dalal N. S., Berlinger W. Phys. Rev. Lett., 1976, vol. 36, N 25, p. 1504—1507.
 [5] Blinc R. Ferroelectrics, 1977, vol. 16, p. 33.
 [6] Козлов Г. В. Изв. АН СССР, сер. физич., 1983, т. 47, № 3, с. 587—592.
 [7] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В., Лебедев С. П., Мальцев В. И. Электронная техника, сер. 1, 1984, № 11, с. 38—42.
 [8] Быстров В. П., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В., Куприяненко А. Ф. ЖТФ, 1986, т. 56, № 10, с. 2016—2018.
 [9] Sander L. M., Shore H. B. Phys. Rev. B., 1971, vol. 3, N 4, p. 1472—1482.
 [10] Визгин В. С. Письма в ЖТФ, 1986, т. 12, № 10, с. 586—590.

Институт общей физики АН СССР
 Москва

Поступило в Редакцию
 10 ноября 1987 г.

УДК 538.945

Физика твердого тела, том 30, в. 4, 1988
 Solid State Physics, vol. 30, № 4, 1988

ЭПР И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (R=Ho, Sm, Eu, Y)

Н. Б. Брандт, В. В. Моцалков, А. А. Гиппиус, А. Н. Тихонов,
 И. Э. Грабой, А. Р. Кауль, Ю. Д. Третьяков

Исследование спектров ЭПР высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) могут иметь важное значение для выяснения электронной структуры ВТСП и механизма их сверхпроводимости. С этой целью нами были изучены спектры ЭПР образцов сверхпроводящей керамики $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, где R=Ho, Sm, Eu, Y.

Использованы поликристаллические образцы, приготовленные методом криохимической технологии. Она включает в себя быстрое замораживание водного раствора солей керамикообразующих компонентов, сублимационное удаление льда, термическое расширение при 800 °С и спекание таблеток при 950 °С в атмосфере кислорода. Все образцы являются однофазными соединениями типа 1: 2 : 3; однофазность образцов контролировалась с помощью рентгенофазового анализа.

Образец	Относительная концентрация парамагнитных центров, %	Расстояние ΔH между пиками, Θ
$\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	0.15	250—300
$\text{Ho}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	0.39	270
$\text{Sm}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	1.33	270
$\text{Eu}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	2.32	270
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100	270
$\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$	~100	600

Температура перехода в сверхпроводящее состояние у исследованных образцов керамики $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (R=Ho, Sm, Eu, Y), определенная по середине резистивного сверхпроводящего перехода, находится в диапазоне 91—97 К. Такие же значения T_c дает оценка по началу диамагнитного перехода магнитной восприимчивости, измеренной на вибрационном магнитометре. При этом степень экранировки магнитного поля у всех образцов при $T=4.2$ К составляет 80—90 % от идеального диамагнетизма. Для уменьшения влияния скин-эффекта на точность измерения концентрации парамагнитных центров образцы предварительно измельчались до размеров частиц порошка ~10 мкм. Эта величина сравнима с толщиной скин-слоя, которая на рабочей частоте спектрометра 10 ГГц (ЭПР спектрометры E-4 и E-104A фирмы «Вариан», США) для образца с удельным сопротивлением 1000 мОм·см составляет ~16 мкм. Важно подчеркнуть, что полученные после измельчения частицы порошка не являются однородными, а представляют собой сложную неоднозначную область,