

на порядок больше, что приводит к «размыванию» сверхтонкой структуры. Наблюдаемые переходы хорошо описываются аксиально-симметричным спиновым гамильтонианом вида

$$\mathcal{H} = D [S_z^2 - \frac{1}{2}S(S+1)] + g_{\parallel}\beta B_z S_z + g_{\perp}\beta (B_x S_x + B_y S_y) + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y),$$

где обозначения общепринятые, а ось квантования  $z$  совпадает с кристаллографическим направлением [111] граната. Используя экспериментальные данные, на основе аналитических решений гамильтониана при ориентациях  $\Theta=0$  и  $90^\circ$  с помощью ЭВМ были определены следующие значения параметров:  $g_{\parallel}=g_{\perp}=1.98 \pm 0.01$ ,  $D=6.25 \pm 0.10$  ГГц,  $A_{\parallel}=0.225 \pm 0.005$  ГГц,  $A_{\perp}=0.180 \pm 0.010$  ГГц. Отметим, что величина аксиального параметра  $D$  близка к его значению для изоэлектронного иона  $\text{Cr}^{3+}$  ( $3d^3$ ) в том же кристалле [4], а положительный знак выбран по аналогии с ионами  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{3+}$  ( $4d^3$ ) в  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Из расчетов следует, что неэквивалентность интервалов СТС в  $X$ -диапазоне обусловлена близкими значениями аксиального параметра и зеемановского расщепления, что приводит к сильному взаимодействию уровней  $| -1/2 \rangle$  и  $| -3/2 \rangle$ . По этой же причине в спектре наблюдаются «запрещенные» сверхтонкие переходы с  $|\Delta m|=1$ , интенсивность которых быстро возрастает при отклонении ориентации кристалла от  $\Theta=0^\circ$ . Подробные результаты теоретических расчетов будут опубликованы.

Как видно из рисунка, на внутридублетном переходе наблюдается значительная асимметрия линий ЭПР, что можно объяснить разбросом величины ромбического параметра спинового гамильтониана вблизи его нулевого значения [5]. На наш взгляд, большая ширина междублетных переходов обусловлена локальным механизмом компенсации заряда ионов  $\text{V}^{2+}$ , приводящим к искажению ближайшего окружения и разбросу значения аксиального параметра.

#### Список литературы

- [1] Weber M. J., Rieseberg L. A. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 5. P. 2032–2038.
- [2] Карпов И. И., Гречушкин Б. Н., Корягин В. Ф., Кеворков А. М., Фам За Нгы. // ДАН СССР. 1979. Т. 244. № 1. С. 74–77.
- [3] Kocharyan K. N., Mirzakhanyan A. A. // Изв. АН Арм. ССР, сер. физ. 1976. т. 11. № 6. С. 484–488.
- [4] Альтшуллер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.
- [5] Евланова Н. Ф., Корниенко Л. С., Рыбалтовский А. О. // ЖЭТФ. 1977. Т. 53. № 6. С. 1920–1925.

Институт физических исследований  
АН АрмССР  
Аштарак

Поступило в Редакцию  
22 ноября 1988 г.

УДК 537.311.33

Физика твердого тела, том 31, выпуск 5, 1989  
*Solid State Physics, vol. 31, № 5, 1989*

#### ПЛЕНКИ $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ , ПРИГОТОВЛЕННЫЕ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Ю. А. Бойков, М. П. Волков, В. А. Данилов, Б. Т. Мелех, Ю. Н. Филип

Тонкие пленки  $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$  являются интересным объектом исследования как с точки зрения изучения фундаментальных физических свойств нового класса сверхпроводящих материалов, так и в связи с перспективностью их широкого практического использования [1, 2].

В работе получены данные об особенностях распыления с помощью импульсов лазера ГОР-100М мишеней, подготовленных из оксидов Bi—Sr—Ca—Cu при соотношении компонент (2 : 2 : 1 : 2) и (1 : 2 : 1 : 2), и формировании на поликристаллических подложках пленок соответствующих составов.

Мишень представляла собой часть массивного слитка, полученного методом прямого индукционного плавления в холодном тигле [3]. Использовались исходные материалы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  марки «осч». Использование этого метода позволяет получать сплавы, не загрязненные материалом тигля. Полученные слитки отжигались при температурах 1070—1100 К в атмосфере воздуха в течение 10 ч. На вырезанных из слитков образцах были проведены электрические и магнитные измерения. Температурная зависимость электросопротивления имела металлический

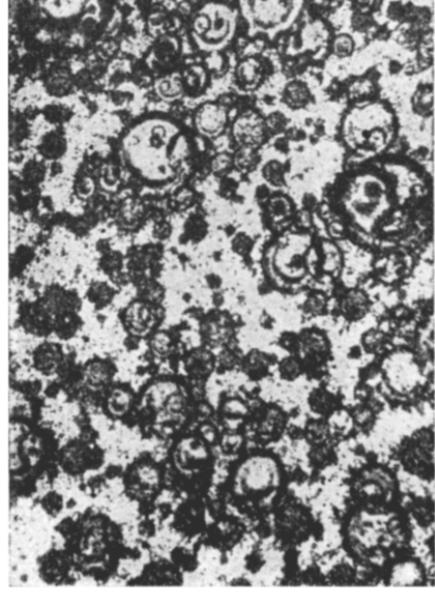


Рис. 1. Снимки поверхности подложки из  $\text{MgO}$  на начальной стадии формирования пленки  $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ ,  $\times 1500$  (а) и поверхности пленки  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_{1.9}\text{O}_x$  на (100)  $\text{MgO}$  после термообработки в атмосфере воздуха при  $T_0=1090$  К,  $\times 1500$  (б).

характер, переход в сверхпроводящее состояние наблюдался при  $T_c = 93 \div 95$  К (середина перехода),  $\Delta T_c \approx 10$  К, объемная доля сверхпроводящей фазы при 77 К составляла около 40 %.

Мощность лазерного излучения, падающего на поверхность мишени варьировалась в пределах  $P=10^5 \div 10^7$  Вт·см $^{-2}$ , длительность импульсов  $10^{-3}$  с, длина волны излучения  $\lambda=0.694$  мкм. При  $P=10^7$  Вт·см $^{-2}$  площадь пятна на поверхности мишени составляла  $2 \cdot 10^{-2}$  см $^2$ . Формирование пленок проводилось в вакууме  $1 \cdot 10^{-6}$  Тор, в качестве подложек использовались сколы (100)  $\text{MgO}$  и шлифованные пластины керамики  $\text{BeO}$ .

Температура подложек при конденсации  $T_n$  имела значения 620 К, при  $T_n > 770$  К заметно уменьшалась скорость роста конденсатов, происходило их обеднение висмутом. В зависимости от состава и структуры исходной мишени за один импульс при  $P=10^7$  Вт·см $^{-2}$  на подложку наносился слой распыляемого материала толщиной 50—200 Å. Были сформированы и исследованы пленки с толщинами 0.2—4.0 мкм. После завершения процесса конденсации полученные слои отжигались в течение 3 ч в атмосфере воздуха.

Исследование поверхности приготовленных пленок показало, что при  $P=10^7$  Вт·см $^{-2}$  значительная доля исходного материала распылялась в виде микрокапель. На рис. 1, а хорошо видны круглые плоские участки пленки, образовавшиеся в результате конденсации микрокапель распы-

ляемого материала. Микрокапли имели размеры 50—300 Å. С увеличением плотности мишеней средние размеры микрокапель уменьшались, при распылении наиболее пористых мишеней величина максимальных из них достигала 500 Å. При  $P=10^6$  Вт·см $^{-2}$  наряду с ионами отдельных компонент в паровой фазе присутствовали кластеры с размерами до 200 Å. При  $P=10^5$  Вт·см $^{-2}$  присутствия микрокапель и кластеров в паровой фазе не наблюдалось.

Состав полученных конденсатов после процесса термообработки контролировался с помощью рентгеновского микроанализатора MS-46. Наилучшее соответствие между составом полученных пленок и составом исходных мишеней достигалось в условиях кластерного и микрокапельного роста пленок. При составе исходной мишени Bi—Sr—Ca—Cu (2:2:1:2) и  $P=10^7$  Вт·см $^{-2}$  состав полученных пленок характеризовался отноше-

нием 2:2.2:1:1.9, при  $P=10^5$  Вт·см $^{-2}$  — 1.2:2:1:1.9.

Свежеприготовленные пленки имели аморфную структуру, высокое удельное сопротивление  $\rho$ . Перехода в сверхпроводящее состояние при  $T > 4.2$  К не наблюдалось. В процессе термообработки происходит рекристаллизация пленок и насыщение их кислородом [4],

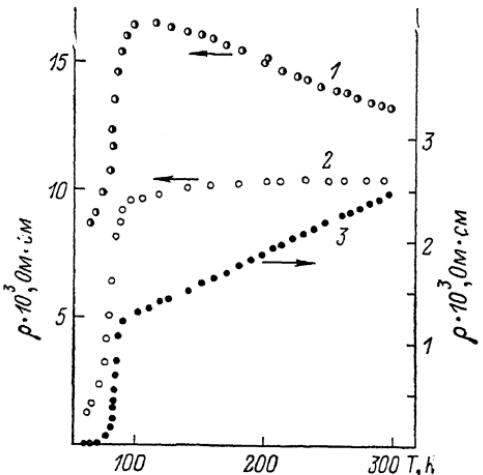


Рис. 2. Изменение с температурой электросопротивления  $\rho$  пленок  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2.2}\text{CaCu}_{1.9}\text{O}_x$ , сконденсированных на подложке из  $\text{BeO}$  (1, 2) и  $\text{MgO}$  (3) и подвергнутых термообработке при  $T_0=970$  (1) и  $1090$  К (2, 3).

удельное сопротивление уменьшалось в  $10^6$ — $10^7$  раз. Как видно из рис. 1, б, после термообработки пленки становятся поликристаллическими. Средние размеры кристаллитов в пленках, сформированных на монокристаллах  $\text{MgO}$  (100), в 2—3 раза превышали соответствующие данные для пленок на керамике из  $\text{BeO}$ .

Скачок в электросопротивлении пленок при  $T=80$ — $90$  К, обусловленный появлением в их объеме включений сверхпроводящей фазы, появляется после термообработки при  $T_0 \approx 970$  К. Зависимость  $\rho(T)$  при температурах выше  $T_c$  в таких пленках имеет полупроводниковый характер (рис. 2). По мере увеличения  $T_0$  в интервале 970—1070 К абсолютные значения  $\rho$  и  $\partial\rho/\partial T$  уменьшаются. При последовательных измерениях  $\rho(T)$  с отогревом пленок до комнатной температуры скачок происходит при одной и той же температуре, однако его относительная величина уменьшается. Уменьшается она и при увеличении измерительного тока. Такое поведение электросопротивления пленок, термообработанных вышеуказанным способом, указывает на то, что сверхпроводящая фаза в них появляется в первую очередь на границах кристаллитов, а при термоциклировании за счет механических напряжений происходит разрыв некоторых путей протекания тока по участкам сверхпроводящей фазы с высоким  $T_c$ .

После термообработки пленок  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2.2}\text{CaCu}_{1.9}\text{O}$  на  $\text{MgO}$  при  $1090$  К температурная зависимость электросопротивления имела металлический характер,  $\rho(300)/\rho(100) \approx 2.0$ , абсолютные значения  $\rho(300)$  близки к соответствующим данным для пленок  $\text{Bi—Sr—Ca—Cu—O}$ , полученным другими методами [5, 6]. Изменение электросопротивления пленки  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2.2}\text{CaCu}_{1.9}\text{O}_x$  на  $\text{MgO}$  после термообработки в атмосфере воздуха при  $T_0=1090$  К показано на рис. 2. Скачок в электросопротивлении наблюдался при  $T_c=85$  К, нулевое сопротивление — при  $65$  К. Для термооб

работанных при  $T_0=1090$  К пленок  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2.2}\text{CaCu}_{1.9}\text{O}$  на керамике  $\text{BeO}$  при  $T > T_c$   $\partial\rho/dT \approx 0$ , скачок в электросопротивлении наблюдается при температурах, близких к  $T_c$  для соответствующих пленок на  $\text{MgO}$ , однако нулевое сопротивление достигается при  $T < 63$  К.

Таким образом, пленки  $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$  на поликристаллических подложках, приготовленные методом лазерного распыления, имеют близкие значения  $T_c$ . Различия в структуре пленок сказываются на ширине сверхпроводящего перехода и характере температурной зависимости  $\rho$  при  $T > T_c$ .

### Список литературы

- [1] Akon H., Shinoki F., Takashi M., Takada S. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 4. P. L519—L521.
- [2] Lahopoulos C., Kennedy W. L., Sridhar S. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. N 25. P. 2168—2170.
- [3] Волков М. П., Карченко Н. Ф., Филин Ю. Н., Мелех Б. Т., Машовец Д. В., Смирнов Д. В., Андреев А. А. // Тез. докл. XXV Всес. совещ. по физике низких температур. Л., 1988. С. 237—238.
- [4] Komuro S., Aoagi Y., Morikawa T., Namba S. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 1. P. L34—L36.
- [5] Furcone S. L., Chiang Y. M. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. N 25. P. 2180—2182.
- [6] Nakao M., Kuwahara H., Yuasa R., Mukaida H., Mizukami A. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 3. P. L378—L380.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
22 ноября 1988 г.

УДК 539.37 : 539.389

Физика твердого тела, том 31, в. 5, 1989  
*Solid State Physics, vol. 31, № 5, 1989*

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЛАСТИЧНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ $\text{KCl}-\text{NaCl}$

С. Н. Балыкин, В. Н. Ерофеев

Хлориды калия и натрия при высокой температуре обладают полной взаимной растворимостью, кристаллизуясь в виде твердого раствора во всем диапазоне концентраций. Однако при более низких температурах существует область расслоения с максимумом при  $500$  °C, где твердый раствор распадается на фазы, близкие по составу к чистым  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$ . По внешнему виду распавшийся кристалл  $\text{KCl}-\text{NaCl}$  становится пепрозрачным, молочно-белого цвета. Такое расслоение приводит к новому структурному состоянию — поликристаллическому (размер зерна  $0.5-5$  мкм). Следствием изменения структурного состояния являются качественно новые физико-химические характеристики. Данная работа посвящена изучению механических свойств расслоившихся твердых растворов  $\text{KCl}-\text{NaCl}$  в температурном диапазоне от комнатной до  $550$  °C.

Кристаллы твердого раствора, близкого к эквимолярному, выращивались методом Чохральского на ориентированную затравку. В качестве сырья использовали соли  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$  марки «осч». После выращивания кристалл медленно охлаждался в ростовой печи. Из полученной поликристаллической були для испытаний вырезались образцы размером  $3 \times 3 \times 8$  мм таким образом, чтобы длинная ось образца совпадала с осью роста кристалла, а боковые грани соответствовали исходной ориентации затравки {100}. Испытания образцов проводили на машине «Инстрон» при сжатии со скоростью  $\dot{\epsilon} \sim 2 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup> при комнатной температуре и выше, начиная со  $100$  до  $550$  °C, с интервалом  $50$  °C. Кроме того, были