

лении, согласно [2, 17], в иттербии происходят одновременно структурный и электронный фазовые переходы, в результате которых ионы Yb приобретают целочисленную валентность $3+$.

В заключение авторы хотели бы обратить внимание на следующее обстоятельство. Температурные зависимости R ОЦК-фазы Yb аналогичны таковым, наблюдаемым в сильно сжатых ($P > 10$ ГПа) SmS и SmB₆ [18, 19]. Возможное объяснение этого факта заключается в том, что в ОЦК-модификации Yb реализуется безщелевое состояние ПВ.

Список литературы

- [1] Тонков Е. Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении / Под ред. Е. Г. Понятовского. М., 1988. Т. 11. 360 с.
- [2] Syassen K., Wortmann G., Feldhaus J., Frank K. H., Kaindl G. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. N 8. P. 4745—4748.
- [3] Хомский Д. И. // УФН. 1979. Т. 129. № 3. С. 443—485.
- [4] Katzman H., Mydosh J. A. // Z. Physik. 1972. V. 256. N 4. P. 380—386.
- [5] Ramani G., Singh A. K. // Sol. St. Comm. 1979. V. 29. N 8. P. 583—584.
- [6] Jaccard D., Sierro J. // Valence Instabilities. Amsterdam; N. Y.; Oxford, 1982. P. 409—413.
- [7] Сидоров В. А., Смирнов И. А., Степанов Н. Н., Хвостанцев Л. Г., Циок О. Б., Голубков А. В. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 10. С. 3232—3235.
- [8] Сидоров В. А., Степанов Н. Н., Хвостанцев Л. Г., Циок О. Б., Голубков А. В., Оскотский В. С., Смирнов И. А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2616—2621.
- [9] Щенников В. В., Степанов Н. Н., Смирнов И. А., Голубков А. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 10. С. 3105—3110.
- [10] Khvostantsev L. G., Vereshchagin L. F., Novikov A. P. // High Temp.—High Press. 1977. V. 9. N 6. P. 637—639.
- [11] Onodera A. // High Temp.—High Press. 1987. V. 19. N 6. P. 579—609.
- [12] Николаев Н. А., Хвостанцев Л. Г. // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. № 1. С. 358—363.
- [13] Souers P. C., Jura G. // Science. 1963. V. 140. N 3566. P. 481—483.
- [14] Ramesh T. G., Shubha V., Ramaseshan S. // J. Phys. F. 1977. V. 7. N 6. P. 981—990.
- [15] McWhan D. B., Rice T. M., Schmidt P. H. // Phys. Rev. 1969. V. 177. N 3. P. 1063—1074.
- [16] Born H. J., Legwold S., Spedding F. H. // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. N 12. P. 2543—2549.
- [17] Grosshans W. A., Holtzapfel W. B. // J. Magn. Magn. Mater. 1985. V. 47—48. P. 295—296.
- [18] Holtzberg F., Wittig J. // Sol. St. Comm. 1981. V. 40. N 4. P. 315—319.
- [19] Beil J., Maple M. B., Wittig J., Fisk Z., DeLong L. E. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. N 12. P. 7397—7400.

Ленинградский филиал
Института машиноведения
им. А. А. Благонравова
АН СССР

Поступило в Редакцию
15 февраля 1990 г.

МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА

Г. С. Кринчик, Е. А. Ганьшина, А. Ю. Трифонов

При исследовании магнитооптических свойств манганитов [1, 2] было установлено, что магнитооптические эффекты в них связаны с переходами в октакомплексах, содержащих ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} . Кроме того, было обнаружено сильное влияние ионов Bi^{3+} на магнитооптическую активность этих соединений. Поэтому представляло интерес изучить магнитооптические свойства манганитов, содержащих только ионы Mn^{4+} в октакомплексе, и проследить за влиянием на их магнитооптические свойства различных редкоземельных и диамагнитных ионов.

В последнее время был синтезирован целый ряд новых соединений марганца с химической формулой $A_2^{3+}Mn_2^{4+}O_7$ [3]. Эти соединения имеют структуру пирохлора $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$ [4, 5] с пространственной группой $Fd3m$. Для этой структуры характерны искаженное октаэдрическое окружение ионов B^{4+} и искаженное кубическое окружение ионов A^{3+} , причем степень искажения определяется величинами ионных радиусов ионов A^{3+} и B^{4+} (уменьшение размеров A и увеличение размеров B приводят к усилению искажения октаэдров $(BO_6)^{8-}$ и уменьшению искажения кубов $(AO_8)^{13-}$).

В настоящей работе приведены результаты изучения магнитооптических свойств пирохлоров $A_2Mn_2O_7$, где $A=Lu, Yb, Tl$ и In . Образцы были получены методом твердофазных реакций при высоких давлениях и температурах. Измерения экваториального эффекта Керра (ЭЭК) были проведены на автоматизированной магнитооптической установке динамическим методом. Максимальная амплитуда переменного магнитного поля в зазоре электромагнита достигала 4 кЭ. Чувствительность установки 10^{-5} . Магнитооптические спектры измерялись в спектральном диапазоне 1.5—4.5 эВ при различных углах падения света в районе угла Брюстера. Для низкотемпера-

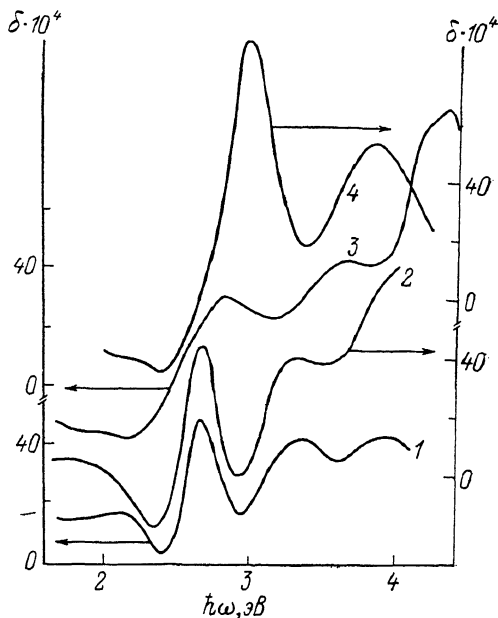


Рис. 1. Спектральная зависимость ЭЭК в пирохлорах $A_2Mn_2O_7$ при угле падения света $\varphi=67^\circ$ и магнитном поле $H=4$ кЭ.

1 — $Lu_2Mn_2O_7$, 10 К; 2 — $Yb_2Mn_2O_7$, 10 К; 3 — $Tl_2Mn_2O_7$, 50 К; 4 — $In_2Mn_2O_7$, 50 К.

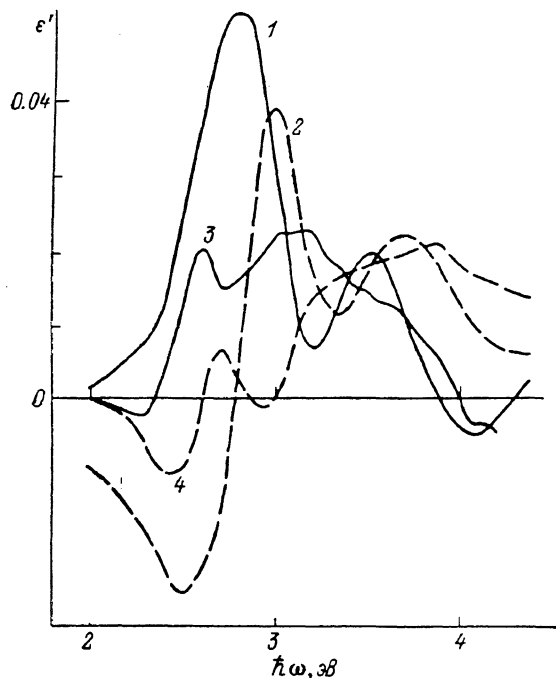
турных измерений применялся проточный гелиевый криостат, позволяющий проводить измерения в интервале от 7 К до комнатной температуры.

На рис. 1 приведены результаты измерений спектров ЭЭК для всех исследованных веществ при одном угле падения света и различных температурах. Из сравнения спектров $Lu_2Mn_2O_7$ и $Yb_2Mn_2O_7$ видно, что замена Yb на Lu не приводит к значительному изменению спектра ЭЭК, т. е. магнитооптическая активность этих соединений связана в основном с ионами Mn^{4+} . По спектрам ЭЭК в $Yb_2Mn_2O_7$ при различных углах падения света был рассчитан спектр недиагональной компоненты тензора диэлектрической проницаемости ϵ' (рис. 2). Необходимые для расчета компонент тензора оптические константы n, k были измерены с помощью эллипсометрического метода Битти—Кона. В спектре ϵ' можно выделить следующие особенности: диамагнитные переходы в районе 2.6 и 3.2 эВ, парамагнитный переход в районе 3.8 эВ. Замена ионов Lu и Yb на Tl и In приводит к изменению характера спектров ЭЭК.

Анализ спектров ЭЭК (рис. 1) и ϵ' (рис. 2) для $In_2Mn_2O_7$ показывает, что парамагнитный переход в районе 3.8 эВ остался почти без изменений, но вместо двух диамагнитных переходов при более низких энергиях появился диамагнитный переход с гораздо большей магнитооптической активностью. В спектре $Tl_2Mn_2O_7$ усиливается эффект в районе 4.3 эВ. Нами были также измерены температурные зависимости ЭЭК, из которых были определены температуры Кюри исследуемых веществ: $Lu_2Mn_2O_7$ — 20 К, $Yb_2Mn_2O_7$ — 45 К, $Tl_2Mn_2O_7$ — 117 К, $In_2Mn_2O_7$ — 132 К. Для объяснения столь высокой T_k в $In_2Mn_2O_7$ авторами [3] высказывалось пред-

положение о дополнительном ферромагнитном обмене между ионами Mn^{4+} через In^{3+} .

Анализ полученных спектров проведем, рассматривая возможные переходы в октаэдрическом комплексе $(MnO_6)^{8-}$. В ионе Mn^{4+} в октаэдрическом окружении есть только два спин-разрешенных перехода в кристаллическом поле $4A_{2g} \rightarrow 4T_{2g}$ и $4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g}$, энергии которых (определенные из спектров люминесценции [8]) составляют соответственно 2.6 и 3.1 эВ. По-видимому, этими же переходами объясняются магнитооптические особенности в спектрах пироксидов $Lu_2Mn_2O_7$ и $Yb_2Mn_2O_7$ в области энергий 2.6—3.1 эВ. Изменение характера спектра ЭЭК и ϵ' в $In_2Mn_2O_7$ в этой области может быть следствием дополнительного ферромагнитного обмена через ионы In^{3+} . Значительное перекрытие волновых функций ионов Mn^{4+} и In^{3+} в цепочке $Mn^{4+}-In^{3+}-Mn^{4+}$ должно приводить к изменению энергетического спектра $3d$ -электронов Mn^{4+} . Магнитооптическую активность пироксидов в области энергий 3.7—3.9 эВ можно связать с разрешенным одноэлектронным переходом $t_{2g}(3d) \rightarrow t_{1u}(4p)$. При спин-поляризованном



При спин-поляризованном

Рис. 2. Спектральная зависимость недиагональной компоненты тензора диэлектрической проницаемости ϵ' (сплошная линия — $Re(\epsilon')$, штриховая — $Im(\epsilon')$) для пироксидов $In_2Mn_2O_7$ (1, 2) и $Yb_2Mn_2O_7$ (3, 4).

расчете энергетических спектров октаэдрических комплексов $(VO_6)^{9-}$ в $LaVO_3$ ($V=Cr, Mn, Co$) [7] для иона Cr^{3+} , изоэлектронного Mn^{4+} , энергия этого перехода равнялась 4.3 эВ. Кроме того, в октаэдрическом комплексе $(MnO_6)^{8-}$ имеется разрешенный переход с переносом заряда ($6t_{1u} \rightarrow 2t_{2g}(3d)$) с ионов кислорода на ионы Mn^{4+} , который должен определять магнитооптическую активность пироксидов в области энергий выше 4 эВ. Особенно хорошо этот переход виден в спектре ЭЭК для $Tl_2Mn_2O_7$. Еще большее усиление этого перехода наблюдалось при добавлении ионов V^{3+} в марганцевых перовскитах [1, 2]. По-видимому, это связано с примешиванием к p -орбиталям ионов кислорода $6p$ -орбиталей V^{3+} и Ti^{3+} , имеющих большое спин-орбитальное расщепление (2.1 и 1 эВ соответственно [8]).

В заключение хотим выразить благодарность И. О. Троянчуку за предоставленные образцы.

Список литературы

- [1] Балыкина Е. А., Ганьшина Е. А., Кринчик Г. С., Троянчук И. О. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. С. 2215—2216.
- [2] Рорпа Т. J. A., Kamminga M. G. J. // Sol. St. Comm. 1975. V. 17. N 9. P. 1073—1075.
- [3] Троянчук И. О., Деркаченко В. Н. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 11. С. 3487—3489.
- [4] Вазуев Г. В., Швейкин Г. П. Сложные оксиды элементов с дотраивающими d - и f -оболочками. М.: Наука, 1985. 240 с.
- [5] Спиридонов Ф. М., Перова Е. Б. и др. // Научно-технические прогнозы в области синтеза сегнетоматериалов. М., НИИТЭХИМ, 1976. 77 с.
- [6] Paulusz A. G., Burrus H. L. // Chem. Phys. Lett. 1972. V. 17. P. 527—530.

[7] Lam D. J., Veal B. W., Ellis D. E. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. N 12. P. 5730—5739.

[8] Herman F., Skillman S. Atomic structure calculations. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. Y., 1963.

Московский
государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
16 февраля 1990 г.

УДК 538.945

© Физика твердого тела, том 32, № 8, 1990
Solid State Physics, vol. 32, N 8, 1990

МЕХАНОЭМИССИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

А. Г. Липсон, Д. М. Саков, В. А. Кузнецов, В. В. Громов

В процессе механического воздействия на твердые тела, сопровождающегося образованием свежей поверхности, может наблюдаться механоэмиссия электронов [1, 2]. Длительность существования тока механоэмиссии и ее интенсивность в общем случае определяются электропроводностью образцов и их кристаллической структурой. По этой причине механоэмиссия практически не наблюдается при разрушении металлов и низкоомных полупроводников в условиях значительной утечки заряда через объем и поверхность образцов. Кроме того, в некристаллических веществах — диэлектриках (стеклах) — длительность эмиссии лежит в микросекундных интервалах и для ее регистрации требуется специальная техника [3].

В данной работе с использованием обычной аппаратуры, применяемой для регистрации механоэмиссии [2], была обнаружена механоэмиссия сверхпроводящей керамики состава $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, обладающей в исходном состоянии при комнатной температуре удельным сопротивлением 1 мОм·см.

Исследовались образцы $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в виде таблеток диаметром 10 и толщиной 1 мм, с плотностью 5.4 г/см³, полученные методом твердофазного синтеза [4] и спрессованные при давлении 10 кбар. Образцы, не содержащие примесей посторонних фаз, кроме сверхпроводящей орторомбической (согласно данным рентгенофазового анализа), имели температуру сверхпроводящего перехода 91—92 К и металлический характер температурной зависимости электросопротивления в интервале 95—500 К. Часть образцов проходила отжиг в вакууме $\sim 10^{-6}$ Тор при температуре 623 К в течение 30 мин. Другая часть образцов была подвергнута γ -облучению на кобальтовой пушке (доза 10^6 рад). Скол образцов осуществлялся в вакууме $\sim 10^{-6}$ Тор таким образом, что образующаяся трещина и поверхность скола образца оказывались непосредственно на расстоянии ~ 2 см от входа детектора электронов ВЭУ-6. Поперечное сечение скола (эмиттирующая поверхность) было строго фиксированным и составляло 10×1 мм. Время пробега каретки электронного потенциометра КСП-4 (задержка регистрации) 0.5 с.

Полученные данные представлены на рисунке. Как видно, исходные (не подвергавшиеся отжигу) образцы демонстрируют малый выход электронов со свежесформированной поверхности скола, а длительность эмиссии составляет ~ 5 с (кривая 1). У образцов, подвергнутых отжигу в вакууме при 623 К, эмиссионная сумма процесса (площадь под кривой кинетики механоэмиссии) в несколько раз больше, чем у исходных, причем длительность механоэмиссии увеличивается в этом случае до 11 с (кривая 2).