

процессов составляет 2—3 мкВт. Анализ выражения (5), а также выражений для спектров ООМСВ при $qd \ll 1$ для первых двух мод

$$\omega \approx \omega_0 - \omega_0 \frac{qd}{2} \left(1 - \frac{\omega_H^2}{\omega_0^2} \right), \quad \omega \approx \omega_0 - \frac{(qd)^3}{12} \frac{\omega_H \omega_0}{\omega_0} \quad (7)$$

показывает, что трехмагنونные распадные процессы запрещены ($V=0$), когда все волновые векторы направлены вдоль поля. Минимальный порог достигается при максимуме V . Анализируя зависимость выражения (5) от углов φ и ψ , можно показать, что максимум V , в частности, может быть достигнут в случае, когда одна из рожденных волн распространяется перпендикулярно полю, а другая под углом 45° к полю. Таким образом, в данной работе рассчитаны и оптимизированы пороги наступления трехмагنونных распадных процессов для ООМСВ.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Звездин А. К., Попков А. Ф. // ЖЭТФ. 1983. Т. 84. № 2. С. 606—615.
- [2] Калиникос Б. А., Ковшиков Н. Г., Славин А. Н. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 2. С. 159—176.
- [3] De Gasperis P., Marcelli R., Micolli J. // J. Appl. Phys. 1988. V. 63. № 8. P. 4136—4140.
- [4] Зильберман П. Е., Никитов С. А., Темирязов А. Г. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 42. № 3. С. 92—94.
- [5] Гуляев Ю. В., Зильберман П. Е., Никитов С. А., Темирязов А. Г. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 6. С. 1794—1796.
- [6] Boardman A. D., Nikitov S. A. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 16. P. 11444—11451.
- [7] Дудко Г. М., Казаков Г. Т., Кожевников А. В., Филимонов Ю. А. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. № 12. С. 736—740.
- [8] Темирязов А. Г. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 2. С. 313—319.
- [9] Захаров В. Е., Львов В. С., Старобинец С. С. // ФТТ. 1969. Т. 11. № 10. С. 2922—2926.

Институт радиотехники и электроники
АН СССР
Фрязино
Московская область

Поступило в Редакцию
18 января 1990 г.
В окончательной редакции
16 апреля 1990 г.

УДК 538.945 : 539.166

© Физика твердого тела, том 32, № 10, 1990
Solid State Physics, vol. 32, N 10, 1990

ЦЕНТРЫ МЕДИ В ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ И СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ ФАЗАХ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

С. И. Бондаревский, В. Ф. Мастеров, П. П. Серегин

Проблема определения электронной структуры и параметров тензора градиента электрического поля (ГЭП) центров меди в полупроводниковой и сверхпроводящей модификациях $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ в настоящее время остается актуальной. Наиболее перспективными в этом отношении являются методы ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) [1, 2] и эффекта Мессбауэра на примесных атомах ^{57}Fe [3] и ^{119}Sn [4]. Однако указанные методы позволяют определить лишь значение постоянной квадрупольного взаимодействия e^2qQ для конкретных атомных центров в положении меди, но не позволяют извлечь информацию о величине $eq_{\text{кр}}$ в узле меди (здесь eQ — квадрупольный момент исследуемого ядра; eq — главная компонента тензора ГЭП на исследуемом ядре; $eq_{\text{кр}}$ — главная компонента тензора ГЭП, создаваемого ионами решетки в положении меди). Вследствие этого

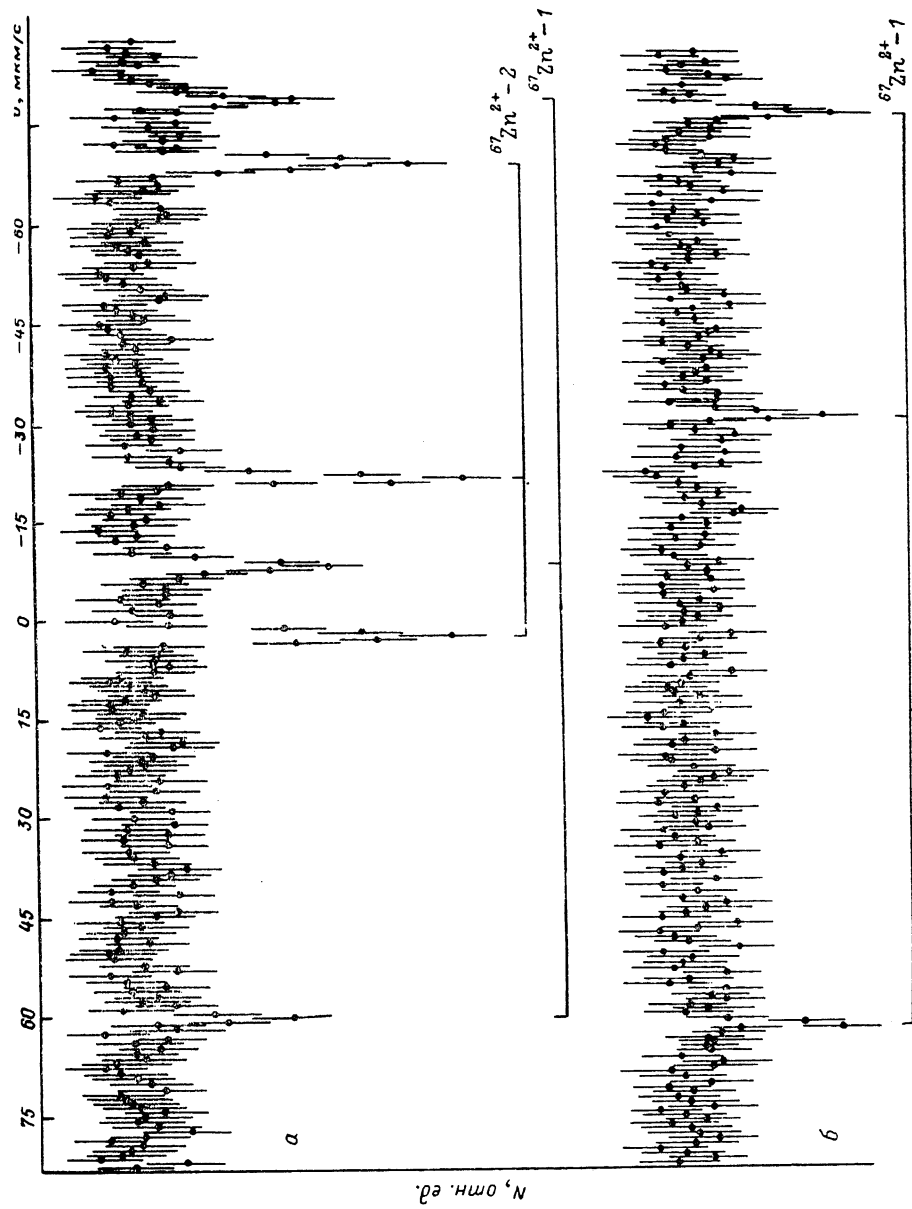


Рис. 1. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (а) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (б) при 4.2 К. Поглощенная часть ^{67}Zn н.с.

Для спектра а показано положение компонента квадрупольных триплетов, отсчитанных центром ^{67}Zn -1 и ^{67}Zn -2

отсутствует возможность сравнения экспериментально измеренных параметров тензора ГЭП с результатами их теоретического расчета.

В настоящей работе для определения параметров тензора ГЭП центров меди в $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ использован эмиссионный вариант спектроскопии на изотопе ^{67}Cu (^{67}Zn), а для идентификации электронной структуры центров меди — метод определения электронной плотности на ядрах меди $|\psi(0)|^2$ путем измерения постоянной радиоактивного распада ^{64}Cu .

Образцы $YBa_2Cu_3O_7$ имели орторомбическую структуру и $T_c \sim 85$ К, тогда как образцы $YBa_2Cu_3O_6$ имели тетрагональную структуру и оставались в полупроводниковом состоянии по крайней мере при $T \geq 4.2$ К.

Параметры тензора ГЭП для центров ^{67}Zn и ^{63}Cu в $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

Соединение	Центр	e^2qQ , МГц	η	$q_{кр}$
$YBa_2Cu_3O_7$	$^{67}Zn-1$	20.1 ± 0.5	0.95 ± 0.05	0.283
	$^{67}Zn-2$	11.8 ± 0.5	≤ 0.2	0.151
$YBa_2Cu_3O_6$	$^{67}Zn-1$	-23.5 ± 0.5	≤ 0.2	0.299

Продолжение

Соединение	Центр	e^2qQ , МГц	η	P
$YBa_2Cu_3O_7$	$^{63}Cu-1$	38.3	0.98	0.52
	$^{63}Cu-2$	62.8	0.14	0.19
$YBa_2Cu_3O_6$	$^{63}Cu-1$	60.1	0.0	0.39

Примечание. Данные для центров ^{63}Cu взяты из [1, 2]. Величины $q_{кр}$ приведены в единицах $e/\text{Å}^3$.

Как видно из рис. 1, а, месбауэровский спектр $YBa_2^{67}Cu_3O_7$ представляет собой наложение шести линий, которые могут быть сгруппированы в два спектра: 1) менее интенсивные линии, 2) более интенсивные линии. Из рентгеноструктурных данных известно, что в $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ атомы меди занимают два структурно-неэквивалентных положения Cu-1 и Cu-2, причем независимо от x заселенности этих положений относятся как 1 : 2 [5]. Исходя из этого, спектр 1 следует отнести к центрам ^{67}Zn в положениях Cu-1 (т. е. $^{67}Zn-1$), а спектр 2 — к центрам ^{67}Zn в положениях Cu-2 (т. е. $^{67}Zn-2$). Параметры тензора ГЭП для этих центров сведены в таблицу.

Для полупроводниковой модификации месбауэровский спектр представляет собой квадрупольный триплет, отвечающий единственному состоянию центров ^{67}Zn (рис. 1, б). Отсутствие второго триплета объясняется антиферромагнитным упорядочением подрешетки Cu-2 для составов $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ с $x > 0.6$ [6]. Таким образом, спектр $YBa_2^{67}Cu_3O_6$ следует отнести к центрам ^{67}Zn в положении Cu-1 (т. е. $^{67}Zn-1$). Параметры тензора ГЭП для этих центров сведены в таблицу.

В общем случае ГЭП на ядрах атомов в кристаллах создается окружающими ионами $q_{кр}$ и собственными несферическими валентными электронами атома $q_{вал}$: $q = (1-\gamma) q_{кр} + (1-R) q_{вал}$, где γ , R — коэффициенты Штернхеймера. Исходя из химического состава исследованных керамик, атомы цинка, образующиеся после бета-распада ^{70}Cu , могут стабилизироваться только в состоянии Zn^{2+} (электронная конфигурация $3d^{10}$). Следовательно, для центров ^{67}Zn $q = (1-\gamma) q_{кр}$, и это позволяет из экспериментальных значений e^2qQ рассчитать величину $q_{кр}$. Последние величины также приведены в таблице, и они могут быть сравнены с результатами теоретических расчетов $q_{кр}$, проведенных авторами [7]. Отметим, что общий результат теоретических расчетов для $YBa_2Cu_3O_7$ ($q_{кр1}/q_{кр2}$) = 1.6–2.0 подтверждается полученными нами результатами (см. таблицу), од-

нако абсолютные экспериментальные значения $q_{кр1}$ и $q_{кр2}$ существенно отличаются от расчетных (здесь $q_{кр1}$, $q_{кр2}$ — главные компоненты тензора ГЭП в положениях Cu-1 и Cu-2 соответственно). Переход от $YBa_2Cu_3O_7$ к $YBa_2Cu_3O_6$ сопровождается изменением e^2qQ и параметра асимметрии η . Качественно это согласуется с результатами теоретических расчетов. В согласии с этими расчетами оказывается и отношение $(q_{кр1})_0/(q_{кр1})_T = 1.17$ (теоретическое отношение лежит в пределах от 1.10 до 1.26 [7]), но, как и в случае $YBa_2Cu_3O_7$, отсутствует количественное согласие расчетных и экспериментальных значений $q_{кр}$ (здесь $(q_{кр1})_0$, $(q_{кр1})_T$ — главные компоненты тензора ГЭП в положении Cu-1 для орторомбической и тетрагональной модификаций $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ соответственно). Очевидно, эти расхождения свидетельствуют о несовершенстве исходных предпосылок по теоретическому расчету ГЭП.

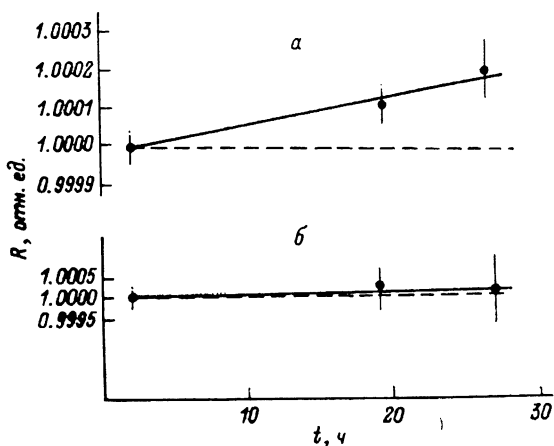


Рис. 2. Отношение скоростей счета в зависимости от времени для следующих пар источников излучения: $YBa_2^{64}CuO_7 - YBa_2^{64}Cu_3O_6$ (а), $YBa_2^{64}Cu_3O_7 - YBa_2^{64}Cu_3O_7$ (б).

Параметры тензора ГЭП для центров $^3Cu-1$ и $^3Cu-2$ в $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ были определены методом ЯКР [1, 2]. Сопоставление величин e^2qQ , полученных двумя методами, позволяет оценить электронную структуру центров меди. С этой целью мы провели сравнение расчетного отношения $P = (e^2qQ)_{Zn^{2+}} / (e^2qQ)_{Cu^{+}} = 0.59$ с экспериментальными отношениями P для положений Cu-1 и Cu-2 (см. таблицу). Значительное расхождение расчетных и экспериментальных значений P для положения Cu-2 свидетельствует о заметном вкладе в ГЭП на ядрах 3Cu от незаполненной $3d$ -оболочки меди, т. е. центры Cu-2 стабилизируются в виде $Cu^{2+} (3d^9)$. Для положения Cu-1 для обеих керамик расчетные и экспериментальные значения P близки (хотя и не совпадают). Это, очевидно, означает справедливость предположения о стабилизации меди в положении Cu-1 в виде Cu^+ (электронная конфигурация близка к $3d^{10}$). Однако однозначного вывода о возрастании или уменьшении заселенности $3d$ -оболочки меди в состоянии Cu-1 при изменении x сделать нельзя. Для решения этой проблемы мы измерили отношение скоростей процесса электронного захвата в ^{64}Cu для $YBa_2Cu_3O_7$ и $YBa_2Cu_3O_6$.

Из рис. 2 видно, что переход от $YBa_2Cu_3O_7$ к $YBa_2Cu_3O_6$ сопровождается уменьшением скорости электронного захвата. Поскольку вероятность процесса электронного захвата на ядрах ^{64}Cu пропорциональна $|\psi(0)|^2$, где $\psi(0)^2$ — электронная плотность на ядрах ^{64}Cu , то, следовательно, при переходе от сверхпроводящей к полупроводниковой модификации $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ электронная плотность на ядрах ^{64}Cu уменьшается. Иными словами, заселенность $3d$ -оболочки центров Cu-1 в $YBa_2Cu_3O_7$ оказывается меньше, чем в $YBa_2Cu_3O_6$. Конечно, это рассмотрение является справедливым, если заселенность $3d$ -оболочки центров Cu-2 при указанном переходе существенно не изменяется.

- [1] Brinkmann D. // *Physica C*. 1988. V. 153—155. P. 737—738.
 [2] Lippmaa E., Joon E., Heinmaa I., Miidel V., Miller A., Stern R., Furo I., Mihaly L., Banki P. // *Physica C*. 1988. V. 153—155. P. 91—94.
 [3] Bottyan L., Molnar B., Nagy D. L., Szucz I. S., Toth J., Dengler J., Ritter G., Schober J. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 38. N 16. P. 11373—11381.
 [4] Zhang H., Wang G. M., Zhang Q. R. // *Phys. Lett.* 1989. V. 138. N 9. P. 517—522.
 [5] Yvon K., Francois M. // *Z. Phys. B*. 1989. V. 76. N 4. P. 413—444.
 [6] Burlet P., Vettier C., Jurgens M., Henry J. Y., Rossat-Mignod J., Noel H., Potel M., Gougeon P., Levet J. C. // *Physica C*. 1988. V. 153—155. P. 1115—1120.
 [7] Lyubutin I. S., Terziev V. G., Dmitrieva T. V., Gor'kov V. P. // *Phys. Lett. A*. 1989. V. 137. N 3. P. 144—148.

Ленинградский государственный университет

Поступило в Редакцию
17 апреля 1990 г.

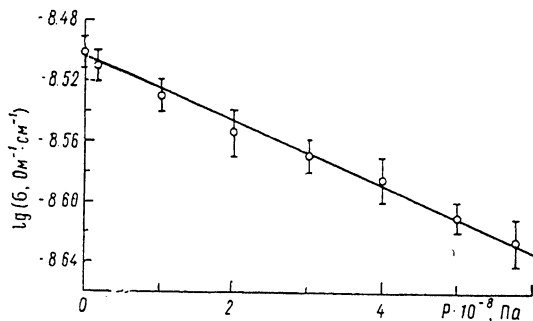
УДК 541.135.4

© Физика твердого тела, том 32, № 10, 1990
Solid State Physics, vol. 32, N 10, 1990

ПРОВОДИМОСТЬ СУПЕРИОННОГО КРИСТАЛЛА SrF_2 С 20 мол. % LaF_3 ПРИ ВЫСОКОМ ГИДРОСТАТИЧЕСКОМ ДАВЛЕНИИ

Н. И. Сорокин

Ранее нами было проведено систематическое экспериментальное исследование фтор-ионного переноса в монокристаллах нестехиометрических фторидных фаз со структурой флюорита [1—3]. Использование гидростатического давления в измерениях проводимости ионных кристаллов позволяет находить активационные объемы различных процессов, определяющих ионный транспорт (например, активационные объемы образования



и миграции дефектов, ассоциации примесей). До сих пор электропроводность щелочноземельных фторидов при гидростатическом давлении изучалась лишь в стехиометрических и слабеле-

Зависимость ионной проводимости от давления для монокристаллического раствора $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{F}_{2.2}$ при 294 К.

гированных (доли мол. % примесей) кристаллах [4, 5]. В настоящей работе приводятся результаты по исследованию влияния высокого гидростатического давления на ионный перенос в сильно нестехиометрическом (десятки мол. % примесей) фториде.

В качестве объекта исследований был выбран ранее нами использованный в измерениях температурной зависимости электропроводности [1, 6] монокристалл концентрированного твердого раствора SrF_2 с 20 мол. % LaF_3 , обладающий высокой величиной фтор-ионной проводимости, которая определяется миграцией «примесных» ионов фтора, образующихся в твердом растворе в результате изоморфных гетеровалентных катионных замещений ($\sigma \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $T = 500 \text{ К}$). Подробное описание экспериментальной установки приведено в [7]. Диапазон гидростатических давлений P составлял 10^5 — $6 \cdot 10^8$ Па. В качестве среды, передающей давление, использовали силиконовое масло. Величину ионной проводи-