

- [10] Ishikawa M., Nakazawa Y., Takabatake T. et al. // Sol. St. Comm. 1988. V. 66. N 2. P. 201–209.  
[11] Mattheiss L. F., Gyorgy E. M., Johnson D. W. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 7. P. 3745–3750.

Ленинградский  
государственный университет  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
9 декабря 1988 г.  
В окончательной редакции  
21 февраля 1989 г.

УДК 539.143.44

Физика твердого тела, том 31, в. 9, 1989  
Solid State Physics, vol. 31, N 9, 1989

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ И ОРИЕНТАЦИИ ВНУТРЕННЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ МЕТОДОМ ЯКР В МЕТАЛЛООКСИДНОЙ КЕРАМИКЕ $\text{La}_2\text{CuO}_4$

H. E. Айнбендер

Открытие высокотемпературных сверхпроводников [1] типа  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  стимулировало широкомасштабные исследования этих керамических соединений. Одними из наиболее эффективных физических методов оказались методы радиоспектроскопии и особенно метод ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) [2–9]. Изучение спектров ЯКР ядер  $^{139}\text{La}$  показало, что как в исходном соединении  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , так и в легированном Sr (а также Ba, Ca) веществах при достаточно малых значениях  $x$  и не слишком высоких температурах проявляются антиферромагнитные свойства, характеризуемые внутренним магнитным полем  $\sim 1000$  Э, исчезающим либо с повышением температуры ( $>250$  К), либо с увеличением  $x$ , начиная с некоторого значения ( $\sim 0.2$ ), при котором проявляются сверхпроводящие свойства. Взаимосвязь магнитных и сверхпроводящих свойств соединений является предметом интенсивного изучения.

В работах [5–7] на основе данных ЯКР проведена оценка величины и ориентации внутреннего магнитного поля  $\mathbf{H}$ . Однако, поскольку она проводилась с использованием тех или иных приближений, полученные результаты оказались неточными и противоречивыми. Целью настоящей работы является более точное определение величины и ориентации  $\mathbf{H}$  путем использования уравнений, описывающих эффект Зеемана в ЯКР при отклонении симметрии градиента электрического поля (ГЭП) от аксиальной.

Теория эффекта Зеемана в ЯКР, когда на спин-систему квадрупольных ядер со спином  $J > 3/2$  накладывается внешнее магнитное поле, в результате чего происходит расщепление дважды вырожденных уровней энергии квадрупольного взаимодействия, хорошо известна [10, 11]. При этом, поскольку ориентация внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}_0$  известна, основной целью исследований является определение асимметрии ГЭП и ориентации осей ГЭП (в монокристаллах). В случае наличия внутренних магнитных полей целью изучения зееман-эффекта в ЯКР становится определение величины и ориентации  $\mathbf{H}$ , а также параметра асимметрии ГЭП  $\eta$  по тем расщеплениям энергетических уровней  $\Delta \nu_i$ , которые могут быть легко определены из наблюдаемого спектра ЯКР в поле  $\mathbf{H}$ .

Для ситуации в купрате лантана  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , характеризуемой слабой асимметрией ГЭП ( $\eta \ll 0.1$ ) и слабым внутренним полем ( $\gamma H \ll eQq_{zz}$  — константа квадрупольного взаимодействия), получена система уравнений, описывающих поведение расщеплений  $\Delta \nu_i$  от величин  $\eta$

$$\nu_1 = (\gamma/2\pi) H_1, \quad \nu_\perp = (\gamma/2\pi) H_\perp,$$

где  $H_{\parallel} = H \cos \theta$ ,  $H_{\perp} = \sin \theta$  — параллельная и перпендикулярная оси  $z$  ГЭП компоненты суммарного вектора поля  $\mathbf{H}$  в системе главных осей ГЭП. В случае  $J=7/2$  (ядра  $^{139}\text{La}$ ) расщепления  $\Delta v_i$  описываются следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned}\Delta v_1^2 &= \left(1 - \frac{110}{9} \eta^2 + 80\eta \cos 2\varphi\right) v_{\parallel}^2 + 16 \left(1 + \frac{155}{36} \eta^2\right) v_{\perp}^2, \\ \Delta v_2^2 &= 9 \left(1 - \frac{986}{225} \eta^2\right) v_{\parallel}^2 + 100\eta^2 v_{\perp}^2, \\ \Delta v_3^2 &= 25 \left(1 - \frac{2}{9} \eta^2\right) v_{\parallel}^2, \quad \Delta v_4^2 = 49 \left(1 - \frac{2}{75} \eta^2\right) v_{\parallel}^2.\end{aligned}\quad (1)$$

Здесь  $\Delta v_1 \equiv \Delta v_{\pm 1/2}$ ,  $\Delta v_2 \equiv \Delta v_{\pm 3/2}$ ,  $\Delta v_3 \equiv \Delta v_{\pm 5/2}$ ,  $\Delta v_4 \equiv \Delta v_{\pm 7/2}$ , где  $\Delta v_{\pm m}$  легко определяются из частот экспериментально наблюдаемого спектра ЯКР.

Решение этой системы с учетом существенности вклада тех или иных параметров в расщепление  $\Delta v_i$  можно представить в виде следующих аналитических выражений:

$$\begin{aligned}\eta^2 &= \frac{100\Delta v_3^2 - 36\Delta v_3^2}{625\Delta v_1^2 - 80\Delta v_4^2}, \quad \cos 2\varphi = -\frac{62v_{\perp}^2 - 11v_{\parallel}^2}{72v_{\parallel}^2} \eta, \\ v_{\perp}^2 &= \frac{9\Delta v_1^2 - \Delta v_2^2}{144}, \quad v_{\parallel}^2 = \frac{22\Delta v_3^2 - \Delta v_4^2}{25(49\Delta v_3^2 - 3\Delta v_4^2)}.\end{aligned}\quad (2)$$

Величину поля  $H$  и азимутальный угол  $\varphi$  легко получить из соотношений

$$v_0 = (\gamma/2\pi) H = \sqrt{v_{\parallel}^2 + v_{\perp}^2}, \quad \cos \theta = v_{\parallel}/\sqrt{v_{\parallel}^2 + v_{\perp}^2}.$$

Система уравнений (1) и ее решение (2) применены для анализа экспериментальных данных ЯКР  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  трех групп исследователей [5-7]. В таблице приведено сравнение найденных авторами указанных исследований параметров  $\eta$ ,  $H$ ,  $H_{\parallel}$ ,  $H_{\perp}$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$ , а также  $eQq_{zz}$ ,  $v_Q = eQq_{zz}/2J$  ( $2J = 1$ ),  $v_1^Q = v_{1/2, 3/2}^Q$ ,  $v_2^Q = v_{3/2, 5/2}^Q$ ,  $v_3^Q = v_{5/2, 7/2}^Q$  (частоты чистого ЯКР) с параметрами, полученными с использованием выражений (2). Кроме того, в таблице дано сравнение экспериментальных значений  $\Delta v_i$  и расчетных, найденных по уравнениям (1) с учетом полученных параметров. Из таблицы видно

Данные исследований методом ЯКР в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$

Параметр	[5]	Наст. раб.	[6]	Наст. раб.	[7]	Наст. раб.
$T$ , К	1.3		4.2		1.3	
$\Delta v_1$ , МГц	2.38	2.380	2.4 *	2.400	2.38	2.380
$\Delta v_2$ , МГц	0.375	0.379	0.37	0.373	0.35	0.354
$\Delta v_3$ , МГц	0.605	0.612	0.61	0.623	0.58	0.586
$\Delta v_4$ , МГц	0.855	0.856	0.87	0.812	0.82	0.821
$H$ , Э	—	1009	1100 (921) *	1017	$997 \pm 10$	1007
$H_{\parallel}$ , Э	200	204	—	207	—	195
$H_{\perp}$ , Э	9.4	9.88	—	9.96	—	9.88
$\theta$ , град	—	78.4	75 (78.7) *	78.3	$78.0 \pm 0.5$	78.8
$\varphi$ , град	—	54.4	— (58) *	50.2	—	49.0
$v_0$ , МГц	—	0.607	—	0.612	—	0.606
$\eta$	$\sim 0$	0.016	0.12 (0.024) **	0.0092	$0.01 \pm 0.01$	0.0063
$v_1^Q$ , МГц	—	6.381	6.73	6.39	—	6.38
$v_2^Q$ , МГц	—	12.756	12.71	12.76	—	12.76
$v_3^Q$ , МГц	—	19.135	19.15	19.15	—	19.14
$eQq_{zz}$ , МГц	—	89.30	—	89.37	—	89.32
$v_Q$ , МГц	6.38	6.378	6.40 (6.38) **	6.38	$6.38 \pm 0.02$	6.38

\* По результатам работы [4]. \*\* Данные, приведенные при корректуре работы [6].

1) хорошее согласие экспериментальных и рассчитанных по предложенным формулам  $\Delta\nu_i$ ; 2) удовлетворительное согласие полученных из разных экспериментов параметров ориентации и величины поля  $H$ ; 3) возможность определения азимутального угла  $\varphi$  по данным ЯКР, хотя во всех приведенных работах отмечается противоположный вывод.

Поскольку ориентация осей ГЭП относительно кристаллографических осей  $a$ ,  $b$ ,  $c$  в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  известна [7], то знание ориентации  $H$  (и соответственно  $H_{||}$ ,  $H_{\perp}$ ) в системе ГЭП, полученное из данных ЯКР, позволит связать изменения таких ориентаций при варьировании концентрации и температуры с изменениями структуры и магнитных свойств для разных моделей антиферромагнитного состояния. Найденная в данной работе ориентация внутреннего поля  $H$  противоречит выводам работы [7] о том, что  $H$  может быть как параллельно, так и перпендикулярно кристаллической оси  $a$ . По нашим результатам, направление  $H$  составляет примерно одинаковый угол ( $\sim 45^\circ$ ) с осями  $a$  и  $b$  кристалла и почти перпендикулярно оси  $c$ .

### Список литературы

- [1] Bednordz J. G., Muller K. A. // Z. Phys. 1986. V. 64. P. 189.
- [2] Жуков А. П., Метлин Ю. Г., Галицкий Д. Г. // Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости. Ч. 1. Свердловск, 1987. С. 205—206.
- [3] Kitaoka Y., Hiramatsu S., Kohara T., Asayama K., Ohishi K., Kikuchi M., Kobayashi N. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 4. P. L397—L398.
- [4] Furo I., Janossy A. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 8. P. L1307—L1309.
- [5] Kitaoka Y., Hiramatsu S., Ishida K., Kohara T., Asayama K. // J. Phys. Soc. Jap. 1987. V. 56. N 9. P. 3024—3027.
- [6] Lutgemeier H., Pieper M. W. // Sol. St. Comm. 1987. V. 64. N 2. P. 267—270.
- [7] Nishihara H., Yasuoka H., Shimizu T., Tsuda T., Imai T., Sasaki S., Kambe S., Kishio K., Kitazawa K., Fueki K. // J. Phys. Soc. Jap. 1987. V. 56. N 12. P. 4559—4568.
- [8] Watanabe I., Kumagai K., Nakamura Y., Kimura T., Nakamichi Y., Nakajima H. // J. Phys. Soc. Jap. 1987. V. 56. N 9. P. 3028—3031.
- [9] Tan Z., Budnick J. I., Zhang Y., Chamberland B. // Physica C. 1988. V. 156. P. 137—142.
- [10] Dean C. // Phys. Rev. 1954. V. 96. N 4. P. 1053—1059.
- [11] Cohen M. H. // Phys. Rev. 1954. V. 96. N. 5. P. 1278—1284.

Пермский государственный университет  
им. А. М. Горького  
Пермь

Поступило в Редакцию  
6 марта 1989 г.

УДК 541.135

Физика твердого тела, том 31, № 9, 1989  
Solid State Physics, vol. 31, N 9, 1989

### НОВЫЕ ВЫСОКОПРОВОДЯЩИЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ: $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ( $0.25 \leq x \leq 1$ )

А. Л. Деспотули, В. Н. Загороднев, Н. В. Личкова, Н. А. Миненкова

Каналы проводимости — неотъемлемая особенность структуры твердых электролитов (ТЭ). На основании данных [1, 2] можно сделать вывод, что в  $\text{Ag}^+$ -проводящих ТЭ семейства  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  при увеличении отношения средних радиусов неподвижных катионов  $\langle r_k \rangle$  к средним радиусам анионов  $\langle r_a \rangle$  возникает устойчивость структуры относительно разрушающих каналы проводимости температурных фазовых переходов (ФП) 1-го рода, сопровождающихся скачкообразным уменьшением ионной электропроводности  $\sigma$  и возрастанием ее энергии активации ( $d \ln (\sigma T)/d(-k_B T)^{-1} \equiv \varepsilon_a$ ). В системе  $\text{CsI}-\text{AgBr}-\text{AgI}$  нами синтезированы новые, стабильные в интервале температур 78—450 К,  $\text{Ag}^+$ -проводящие ТЭ  $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$  с большим отношением  $\langle r_k \rangle/\langle r_a \rangle$ .