

предэкспоненциальные множители: $E_- \approx 1.4 \pm 0.4$ эВ, $\alpha_0 \sim 10^{12} - 10^{14}$ с⁻¹, $E_2 \approx 0.03 \pm 0.015$ эВ, $\beta_0 \sim 10^{-1}$ с⁻¹.

С помощью (3), (4) можно получить выражения, определяющие зависимость I от температуры изохронного отжига. Однако они весьма громоздки и поэтому не столь удобны для обработки эксперимента, как (3) — (5).

Несмотря на простоту предлагаемой модели, теоретические кривые не только качественно, но и достаточно хорошо количественно описывают зависимости I от времени изотермического отжига (рис. 2). Получают непротиворечивое объяснение не только взаимосвязанное возникновение $V_{\bar{O}}$ -центров и Fe^{3+} при облучении, но и возврат кристалла в исходное состояние после отжига при $T \approx 450$ К. Отсутствие участка накопления $V_{\bar{O}}$ -центров в опытах с подсветкой вероятно связано с тем, что при этом скорость их распада настолько велика, что количество распавшихся $V_{\bar{O}}$ -центров значительно больше образующихся в результате распада $V_{\bar{O}}^2$ -центров.

Таким образом, можно заключить, что в процессе облучения исследованных нами кристаллов при комнатной температуре образуются три типа центров: вакансии кислорода, захватившие один или два электрона, и трехвалентное железо. На первом этапе отжига в темноте распад вакансий с двумя электронами ведет к накоплению $V_{\bar{O}}$ -центров. При дальнейшем отжиге $V_{\bar{O}}$ -центры превращаются в V_O , а железо переходит в двухвалентное состояние.

Список литературы

- [1] Балакший В. И., Парыгин В. Н., Чирков Л. Е. Физические основы акустооптики. М.: Радио и связь. 1985. 280 с.
- [2] Баран Н. П., Грачев В. Г., Довченко Л. Г. и др. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 2. С. 564—566.
- [3] Watterich A., Bartram R. H., Gilliam O. R. et al. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. N 4. P. 2533—2537.
- [4] Watterich A., Bartram R. H., Gilliam O. R. et al. // J. Phys. Chem. Sol. 1986. V. 47. N 10. P. 987—994.
- [5] Watterich A., Bartram R. H., Gilliam O. R. et al. // Phys. Lett. 1986. V. A 117. N 5. P. 247—250.

Институт полупроводников АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
10 мая 1989 г.
В окончательной редакции
11 августа 1989 г.

УДК 539.21 : 536.425

© Физика твердого тела, том 32, в 1, 1990.
Solid State Physics, vol. 32, N 1, 1990.

О ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ СМЕЩЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ СТРУКТУРЫ K_2NiF_4 . СРАВНЕНИЕ La_2CuO_4 и La_2NiO_4

М. В. Красинькова, Б. Я. Мойжес

1. В полной энергии ионного кристалла основным членом является электростатическая энергия Маделунга H_M [1]. Действительно, при равновесии электростатические силы, сжимающие кристалл, уравниваются силами отталкивания, возникающими при перекрытии волновых функций электронов с одинаковым спином вследствие принципа Паули, если эти функции неортогональны. Но волновые функции на больших расстояниях спадают по экспоненциальному закону, поэтому и энергия отталкивания $H_{отт}$ экспоненциально зависит от расстояния между ионами, т. е. $H_{отт} =$

$= Ae^{-bl}$, где b — расстояние между ионами. Параметры A и ρ , рассчитанные по методу Хартри—Фока [2] или Томаса—Ферми [3, 4], хорошо совпадают с экспериментом, причем $\rho \approx (R_+ + R_-)/10 = 0.25 \div 0.3 \text{ \AA}$ (R_+ , R_- — радиусы ионов). При равновесии $\partial H_M/\partial b + \partial H_{\text{отт}}/\partial b = 0$, откуда следует, что $H_{\text{отт}} \approx 0.1 H_M$. Однако «силовые» матрицы, определяющие силы при смещении атомов из положения равновесия, а также упругие постоянные кристалла пропорциональны вторым производным от энергии по координатам [1] и определяются главным образом энергией перекрытия, а не H_M .

Фазовые переходы (ФП) смещения в ионных кристаллах имеют место [5, 6], когда в решетке между ближайшими ионами имеется некоторый зазор, например $\zeta = b - (R_+ + R_-)$. Наличие такого зазора слабо влияет на полную энергию кристалла, так как энергия Маделунга довольно слабо зависит от расстояния. Но на силах отталкивания наличие зазора скажется заметно. Например, при $\zeta = 0.2 \text{ \AA}$ силы отталкивания уменьшаются примерно в 2 раза. При этом центросимметричное положение иона в решетке под действием кулоновских сил может стать неустойчивым. Но смещение одного иона в решетке вызывает смещение соседних ионов и при ФП, как при нормальных колебаниях, смещаются все (или почти все) ионы в элементарной ячейке — мягкая фононная мода [4, 7]. ФП смещения характерны для ионных кристаллов. В ковалентных кристаллах и молекулах отмечается большая жесткость не только расстояний между атомами, но и углов между связями.

В настоящей заметке мы хотим обратить внимание на то, что и в ионных кристаллах и растворах d -ионы при некоторых конфигурациях d -оболочки могут создавать дополнительную жесткость при изменении углов между лигандами. Эта мысль иллюстрируется на примере изоструктурных кристаллов La_2CuO_4 и La_2NiO_4 .

2. Решетка K_2NiF_4 (рис. 1), в которую кристаллизуются La_2CuO_4 , La_2NiO_4 и некоторые другие окислы и фториды [8], представляет собой тетрагональную слоистую структуру, в которой перовскитные слои Me^{2+}O_2 отделены друг от друга двумя слоями LaO со структурой NaCl . Слои LaO упакованы менее плотно, чем слои Me^{2+}O_2 , так что расстояние $\text{La}-\text{O}^{\text{II}}$ получается в $\sqrt{2}$ раз больше, чем расстояние $\text{Me}^{2+}-\text{O}^{\text{I}}$. Структурные фазовые переходы в решетках перовскита (ABO_3) и слоистых кристаллах на основе перовскита очень распространены [5, 7, 9] и в большинстве случаев связаны с наличием зазора между ионами в слоях AO . У La_2CuO_4 зазор между ионами $\text{La}-\text{O}^{\text{II}}$ $\zeta = 0.26 \text{ \AA}$, у La_2NiO_4 $\zeta = 0.31 \text{ \AA}$ [10, 11]. Парадоксально то, что у La_2CuO_4 наблюдается высокотемпературный структурный ФП ($T \approx 550 \text{ K}$), а у La_2NiO_4 , несмотря на несколько больший зазор, температура ФП намного ниже (240 K).

На рис. 1 стрелками показаны смещения ионов при ФП в La_2CuO_4 [10, 11]. Наибольшее линейное смещение испытывают ионы O^{II} . Навстречу O^{II} смещается соседний ион La , находящийся в углублении между четырьмя ионами O^{I} , что препятствует его движению в плоскости XY . Смещение ионов La и O^{II} заставляют ионы O^{I} смещаться перпендикулярно плоскости XY . В результате получается сложный параметр порядка, образованный смещениями всех ионов, кроме меди. При этом формируется небольшая орторомбическая деформация тетрагональной ячейки ($a' = 5.406$ и $b' = 5.370 \text{ \AA}$ [12]), квадратичная по параметру порядка.

Отметим, что из симметрии кристалла не следует, что октаэдр CuO_6 должен поворачиваться как одно целое — прямые углы $\text{O}^{\text{II}}-\text{Cu}-\text{O}^{\text{II}}$ могут искажаться линейно по параметру порядка. Однако из рентгеноструктурного анализа не всегда удается достаточно точно определить положение ионов кислорода. Наиболее точные нейтроноструктурные измерения [13] для $\text{La}_{1.83}\text{Sr}_{0.17}\text{CuO}_4$ дают искажение углов в октаэдре при 77 K приблизительно 1° , что соответствует довольно большой деформации $\sim 10^{-2}$. У $\text{La}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{CuO}_4$ $\alpha = 0.6^\circ$ при 11 K [14].

Тот факт, что ФП в La_2CuO_4 инициируется неустойчивостью апикальных O^{II} , подтверждается также данными по аномально большой тепловой дис-

персии этого иона в плоскости XY в тетрагональной фазе, полученными при дифракции нейтронов [14].

3. Различие в устойчивости относительно ФП между La_2NiO_4 и La_2CuO_4 , по нашему мнению, можно связать с разной конфигурацией (разной формой) d -оболочки ионов Cu^{2+} (d^9) и Ni^{2+} (d^8). Ион Cu^{2+} имеет одну d -дырку, которая в решетке La_2CuO_4 локализована на орбитали x^2-y^2 . Это приводит к деформации сферического электронного облака (рис. 2) в двух проекциях. Такая деформация электронной оболочки создает дополнительную жесткость для изменения углов $\text{O}^{\text{I}}-\text{Cu}-\text{O}^{\text{I}}$, но не препятствует смещению O^{II} .

Ион Ni^{2+} имеет две дырки с одним спином на l -орбиталях x^2-y^2 и z^2 , т. е. конфигурацию $t_{\uparrow}^3 d_{\downarrow}^5$. Распределение электронной плотности Ni^{2+} имеет кубическую симметрию (рис. 2) со впадинами по трем координатным осям. В результате получается, что расстояния $\text{Me}^{2+}-\text{O}^{\text{I}}$ для Ni^{2+} и Cu^{2+} почти

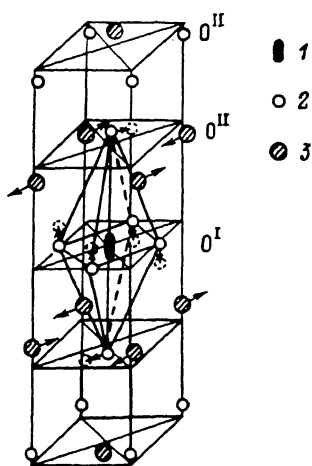


Рис. 1. Смещение ионов и деформация октаэдра CuO_6 при ФП смещения в La_2CuO_4 .

1 — Cu^{2+} , 2 — O^{2-} , 3 — La^{3+} .

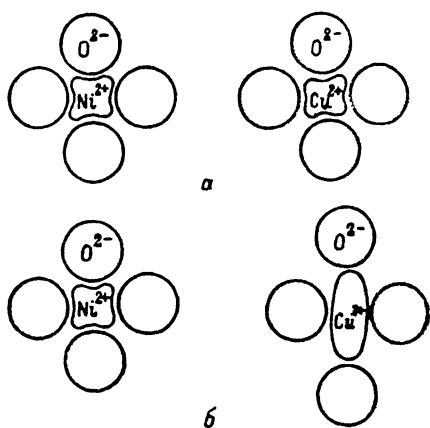


Рис. 2. Схематическое представление распределения электронной плотности для ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} на плоскостях XY (а) и XZ (б).

одинаковы (1.938 и 1.907 Å), а расстояния до апикального кислорода различаются довольно сильно (2.279 и 2.459 Å соответственно). Такая форма иона Ni^{2+} должна создавать дополнительную жесткость по отношению к изменению всех углов в октаэдре NiO_6 и затруднять тем самым ФП в кристалле La_2NiO_4 , поскольку искажение углов между лигандами в NiO_6 входит в параметр порядка.

Отметим, что рассматриваемый ФП не связан с эффектом Яна—Теллера [15], так как в тетрагональной решетке K_2NiF_4 ни Cu^{2+} , ни Ni^{2+} не являются ионами Яна—Теллера.

4. Повышенная жесткость углов между октаэдрическими лигандами для некоторых конфигураций электронной оболочки d -катиона проявляется не только в кристаллах, но и в растворах. Очень важным и распространенным типом химических реакций в растворах является замена одних лиганд другими [16]. Лучше всего изучена реакция обмена лиганд H_2O [16, 17]. Скорость реакции для разных катионов различается на несколько порядков. Как правило, обмен лиганд связан с деформацией, при которой в октаэдр $\text{Me}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$ внедряется еще одна молекула воды. Многочисленные экспериментальные данные показывают, что наряду с зарядом и радиусом катиона для d -ионов важна и конфигурация d -оболочки. Так, обмен лиганд протекает очень медленно у d -катионов с конфигурацией t^6 или t^3 . Замедлен обмен и в случае конфигурации $t^2 d^n$, где $n=4$ или 5. В других случаях обмен происходит очень быстро. Если у иона Ni^{2+} ($t^3 d^5$) $\tau=3 \cdot 10^{-5}$ с, то у иона Cu^{2+} $\tau=2 \cdot 10^{-9}$ с [17]. Данные для растворов хорошо согласуются с точкой зрения, что конфигурация t^3 (хотя бы

для одного спина) способствует фиксации октаэдрического положения лиганд. В кристаллах отмечалась также [18] более медленная диффузия d -ионов конфигурации t_{\uparrow}^3 , например Cr^{3+} .

Список литературы

- [1] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела: Пер. с англ. М., 1978. 791 с.
- [2] Löwdin P. O. // Adv. Phys. 1956. V. 5. N. 17. P. 1—172.
- [3] Гомбаш П. Статистическая теория атома и ее применение. М., 1951. 398 с.
- [4] Квятковский О. Е., Максимов Е. Г. // УФН. 1988. Т. 154. № 1. С. 3—48.
- [5] Фесенко Е. Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М., 1972. 248 с.
- [6] Коттон Ф., Уилкинсон Д. Ф. Современная неорганическая химия, М., 1969, Т. 3. 592 с.
- [7] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы: Пер. с англ. М., 1981. 736 с.
- [8] Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М., 1987. Т. 2. 694 с.
- [9] Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., 1971. 476 с.
- [10] Wilson J. A. // J. Phys. C. 1988. V. 21. N 11. P. 2067—2102.
- [11] Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л. Современная кристаллография. М., 1979. Т. 2. 360 с.
- [12] Grande V. B., Müller-Buschbaum Hk, Schweizer M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1977. V. 428. N 1. P. 120—124.
- [13] Глазков В. П., Иванов А. С., Иродова А. В., Митрофанов Н. Л., и др. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. Приложение. С. 222—225.
- [14] Torardi C. C., Subramanian M. A., Gopalakrishnan J., Sleight A. W. // Physica C. 1989. V. 158. N 3. P. 465—470.
- [15] Крупичка С. Физика ферритов. М., 1976. Т. 1, 2.
- [16] Басало Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М., 1971. 592 с.
- [17] Химия и периодическая система. М., 1982. 320 с.
- [18] Мойжес Б. Я., Сузрун С. Г. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 2. С. 441—445.

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

Поступило в Редакцию
20 февраля 1989 г.
В окончательной редакции
18 августа 1989 г.

УДК 537.312.62

© Физика твердого тела, том 32, в. 1, 1990
Solid State Physics, vol. 32, N 1, 1990

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ РЕГУЛЯРНОЙ ТРЕХМЕРНОЙ ДЖОЗЕФСОНОВСКОЙ РЕШЕТКОЙ

*В. Н. Богомолов, В. В. Журавлев, Ю. А. Кумзеров,
В. П. Петрановский, С. Г. Романов, Л. В. Самойлович*

Исследование правильных пространственных решеток из джозефсоновских переходов представляет интерес в связи с возможностями использования их в качестве СВЧ устройств, в том числе СВЧ детекторов. В настоящее время известны одномерные и двумерные наборы одинаковых джозефсоновских переходов и в то же время отсутствуют данные по исследованию трехмерных регулярных джозефсоновских решеток [1].

Такого рода объекты можно создавать, используя матричный метод получения ультрадисперсных металлов [2], который заключается в том, что система малых частиц получается путем заполнения пустот, имеющихся в соответствующих диэлектрических матрицах. Размеры частиц, их конфигурация и геометрия связей между ними полностью задаются геометрической структурой матрицы. В настоящей работе для получения регулярной системы джозефсоновских переходов в качестве матрицы были использованы заготовки для получения синтетических опалов, представляющие собой набор одинаковых плотноупакованных силикатных шаров (ха-