

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

Поскольку ориентация осей ГЭП относительно кристаллографических осей a , b , c в La_2CuO_4 известна [7], то знание ориентации H (и соответственно H_{\parallel} , 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., Oh-ishi 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.

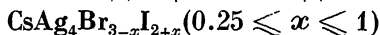
Пермский государственный университет
им. А. М. Горького
Пермь

Поступило в Редакцию
6 марта 1989 г.

УДК 541.135

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

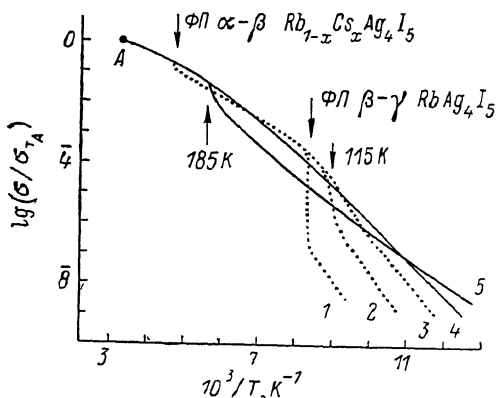
НОВЫЕ ВЫСОКОПРОВОДЯЩИЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ:



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 Ag^+ -проводящих ТЭ семейства RbAg_4I_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 σ и возрастанием ее энергии активации $(d \ln(\sigma T)/d(-k_B T))^{-1} \equiv \equiv \varepsilon_a$). В системе $\text{CsI}-\text{AgBr}-\text{AgI}$ нами синтезированы новые, стабильные в интервале температур 78—450 К, Ag^+ -проводящие ТЭ $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ с большим отношением $\langle r_k \rangle / \langle r_a \rangle$.

ТЭ получили методами твердофазного синтеза (I) и направленной кристаллизации из расплава (II). По данным дифференциально-термического и рентгенофазового (300 К) анализом, область однофазности композиций $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ лежит в интервале $0.25 \leq x \leq 1$. На рентгеновских дебаграммах ТЭ при переходе от 1 к 11 полосу распадается на ряд четких рефлексов, т. е. характерный размер зерен кристаллитов в I значительно меньше, чем в II. Отсутствие двулучепреломления в II при $0.25 \leq x \leq 1$ указывает на принадлежность новых ТЭ к кубической сингонии. Двулучепреломляющие включения посторонних фаз появляются в II при выходе x из указанного интервала. Известно, что у ТЭ семейства RbAg_4I_5 высокопроводящие кубические α -модификации имеют пространственную группу симметрии $P4_132$ или $P4_332$. Элементарные ячейки содержат четыре формульные единицы состава. Постоянная решетки $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ равна 11.24 \AA согласно [3, 4]. Индексирование рентгенографических данных порошков $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ показало их изоструктурность α -модификациям известных ТЭ (термодинамически стабильными



Температурное поведение относительной ионной электропроводности σ/σ_A ($T_A=300 \text{ K}$) в твердых электролитах семейства RbAg_4I_5 .

1 — RbAg_4I_5 (II), 2 — $\text{Rb}_{0.7}\text{Cs}_{0.3}\text{Ag}_4\text{I}_5$ (II), 3 — $\text{Rb}_{0.7}\text{Cs}_{0.3}\text{Ag}_4\text{I}_5$ (I), 4 — $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$ (I и II), 5 — $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.75}\text{I}_{2.25}$ (I и II).

при 300 К являются Cu^+ -проводник $\text{RbCu}_4\text{Cl}_{3-x}\text{I}_{2+x}$, описанный в [5], и RbAg_4I_5). В области существования твердых растворов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ зависимость постоянной решетки от x близка к линейной. Постоянная решетки принимает значения $10.89, 10.96, 10.99, 11.04 \text{ \AA}$ соответственно для $x=0.25, 0.50, 0.57$ и 1.00 .

Значения σ в исследуемых образцах $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ определяли с помощью двухэлектродных электрохимических ячеек. В качестве электродов применяли прессованные тонкодисперсные смеси графита и ТЭ. Частота измерительного сигнала была в пределах $1-10^4$ Гц. Ее значение выбирали так, чтобы исключить влияние процессов ионного переноса на границе ТЭ—электрод на результаты определения σ .

На рисунке показано температурное поведение относительной ионной электропроводности σ/σ_A ($T_A=300 \text{ K}$) в $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$ и $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.75}\text{I}_{2.25}$ — характерных представителях новых ТЭ. Для сравнения там же показано поведение σ/σ_A в области ФП 1-го рода $\beta-\gamma$ RbAg_4I_5 и в области непрерывного ФП твердого раствора $\text{Rb}_{0.7}\text{Cs}_{0.3}\text{Ag}_4\text{I}_5$, которому принадлежал предыдущий рекорд [1] низкотемпературной ионной электропроводности. В новых ТЭ σ рекордно высока в температурном интервале $80-110 \text{ K}$. При 300 К величины σ и ϵ_a в ТЭ $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$ и $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.75}\text{I}_{2.25}$ принимают значения $0.30 \pm 0.02 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ и 0.102 эВ , т. е. они примерно такие же, как и в $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$. Важно, что в случае ТЭ $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ отсутствует влияние характерного размера зерен кристаллитов на величины σ и ϵ_a . Это противоположно поведению σ в ТЭ $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Ag}_4\text{I}_5$ (см. рисунок), где вклад ионной проводимости по границам зерен кристаллитов, характеризующийся низкими $\approx 0.4 \text{ эВ}$ значениями ϵ_a , является определяющим уже при T только на несколько градусов ниже области непрерывного ФП (115 К). Значения объемной σ в новых ТЭ достигает $\sim 10^{-9} \div 5 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ в интервале $80-100 \text{ K}$. Вместе с тем значения ϵ_a необычайно малы для таких низких температур. Например, в $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.75}\text{I}_{2.25}$ $\epsilon_a \approx 0.18 \text{ эВ}$

в области $T < 100$ К. Все это указывает на сохранение каналов проводимости. Таким образом, новые ТЭ по рабочей температуре совместимы с высокотемпературными сверхпроводниками.

В ТЭ $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ реализуются иные, чем в известных ТЭ семейства RbAg_4I_5 , последовательности температурных ФП. Так, отсутствует небольшой скачок σ в области 208 К, который в ТЭ $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Ag}_4\text{I}_5$ связывается с ФП 1-го рода $\alpha-\beta$ (см. рисунок). В то же время у $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.75}\text{I}_{2.25}$ имеется аномалия σ в области 185 К, которая похожа на ФП 1-го рода, а у ТЭ $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$ вообще нет аномалий в узких температурных интервалах.

Объяснение полученных экспериментальных результатов следует искать в особенностях кристаллического строения новых ТЭ. В частности, приведем соображения, касающиеся термодинамической стабильности ТЭ при 300 К (область стабильности большинства известных ТЭ семейства RbAg_4I_5 лежит выше 400 К). Существенными элементами структуры ТЭ семейства являются галогенные октаэдры (иодные в $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ или хлорные в $\alpha\text{-RbCu}_4\text{Cl}_{3-x}\text{I}_{2+x}$), каждый из которых в центре содержит ион Rb^+ . Расстояние между разноименно заряженными ионами в октаэдре (см. [5]) очень близко к сумме их ионных радиусов. Будем считать, что в ТЭ $\alpha\text{-CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ октаэдры образуются ионами Br^- и содержат ионы Cs^+ . Сумма ионных радиусов этих частиц практически совпадает с расстоянием между Rb^+ и I^- в $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$. Можно предположить, что соотношение между размером подвижного катиона и геометрическими размерами октаэдра определяет термодинамическую стабильность ТЭ при 300 К.

Авторы выражают благодарность К. Шахлевичу за помощь в идентификации рентгенограмм, В. С. Крапошину и Е. Б. Якимову за полезные обсуждения.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Деспотули А. Л. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 10. С. 3155—3157.
- [2] Деспотули А. Л., Личкова Н. В., Кукоз Ф. И., Загороднев В. Н. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 7. С. 2214—2216.
- [3] Gellve S. // Science. 1967. V. 157. P. 310—312.
- [4] Bounpant L., Obaid J., Haget J. // J. Appl. Cryst. 1977. V. 10. N 3. P. 203—205.
- [5] Gellve S., Akridge J. R., Wilber S. A. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. N 10. P. 5396—5409.

Институт проблем технологии
микроэлектроники и обособченных материалов АН СССР
Черноголовка

Поступило в Редакцию
9 марта 1989 г.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ YbPdSb и YbPdBi

Ф. Г. Алиев, Г. И. Пак, Т. М. Шкатова

Как известно [1], отличительной особенностью систем с тяжелыми фермионами (СТФ) является наличие носителей с гигантской эффективной массой, превышающей на 2—3 порядка массу свободного электрона. Главным аргументом в пользу наличия в системе тяжелых фермионов является аномально большой вклад в электронную часть теплоемкости $\gamma = C/T$ при отсутствии в системе магнитного перехода. Практически все известные в настоящее время СТФ получены на основе интерметаллических соединений церия или урана. Другой характерной особенностью СТФ