

## УПРУГИЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ-ГРАНАТОВ

О. П. Квашина, Г. М. Квашин, Т. П. Сорокина

Сложность магнитных структур и многообразие свойств редкоземельных ферритов-гранатов (РЗФГ) определяются наличием в их элементарной ячейке различных редкоземельных ионов. Они играют основную роль в формировании не только магнитных, но упругих и магнитоупругих свойств. Большой интерес представляет зависимость упругих констант изоструктурных РЗФГ от типа РЗ иона, от его ионного радиуса. Знание таких функциональных зависимостей позволяет прогнозировать упругие характеристики новых кристаллов со структурой гранатов, что весьма важно при разработке материалов с заданными свойствами.

В работе приведены данные абсолютных значений упругих констант  $C_{ij}$ , рассчитанных из экспериментально измеренных продольных  $v_l$  и поперечных  $v_t$  скоростей распространения упругих волн. Рассмотрены зависимости влияния  $R^{3+}$  ионов на  $C_{ij}$  для системы  $R_3Fe_5O_{12}$ , где  $R = Sm, Eu, Tb, Dy, Er$ . Поскольку РЗФГ являются кристаллами кубической симметрии, то для описания тензоров упругих постоянных необходимо знать три упругие константы  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$ .

Измерения скоростей упругих волн проводились импульсно-фазовым методом [1]. Абсолютные значения упругих скоростей измерялись при 300 К с точностью 0.1%, точность расчета упругих постоянных 0.2% (для  $C_{12}$  эта величина равна 0.4%). Контроль ориентации кристаллов осуществлялся рентгеновским способом с точностью  $\pm 15'$ . Исследуемые образцы готовились в виде прямоугольных параллелепипедов с размерами  $3 \times 3 \times 2$  мм. При расчете  $C_{ij}$  использовалась рентгеновская плотность  $\rho$ , вычисленная при 300 К. Упругие константы  $C_{44}$  и  $C_{44}^*$  рассчитывались соответственно из поперечных скоростей упругих волн ( $k \parallel [100]$ ,  $u \parallel [010]$ ),  $v_t^*$  ( $k \parallel [110]$ ,  $u \parallel [001]$ ). Известно, что для парамагнитных кристаллов или кристаллов с малой магнитоупругой связью значения  $C_{44}$  и  $C_{44}^*$  совпадают. Для РЗФГ было обнаружено их различие, превосходящее ошибки измерения.

Величины  $C_{ij}$  при 77 и 4.2 К были получены из температурных зависимостей продольных и поперечных скоростей упругих волн с реперными точками при 300 К.

В табл. 1 приведены значения упругих постоянных  $R_3Fe_5O_{12}$  при 300 К, рентгеновской плотности  $\rho$  и параметра упругой анизотропии  $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{22})$ . В ней же для сравнений приведены значения  $C_{ij}$  для  $Y_3Fe_5O_{12}$  и  $Eu_3Fe_5O_{12}$ , взятые соответственно из работ [2] и [3]. В табл. 2 помещены данные  $C_{ij}$  при низких температурах: 77 и 4.2 К.

Для выяснения влияния размеров редкоземельных ионов  $R^{3+}$  и ионов  $Fe^{3+}$  построены зависимости упругих постоянных  $C_{11}$  и  $C_{44}$  от величины параметра решетки  $a$  в немагнитном (сплошная линия) и магнитонасыщенном (штриховая линия) состояниях (см. рисунок). Из этого рисунка видно, что значения кон-

Таблица 1

Значения упругих постоянных  $C_{ij}$  ( $10^{10}$  Н/м<sup>2</sup>),  $\rho$  (г/см<sup>3</sup>),  $A$  в соединениях  $R_3Fe_5O_{12}$  при 300 К

$R_3Fe_5O_{12}$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$C_{44}$	$\rho$	$A$
$Y_3Fe_5O_{12}$	26.87	11.13	7.66	—	5.17	0.973
	26.87	10.77	7.66	—	5.17	— <sup>[2]</sup>
$Sm_3Fe_5O_{12}$	25.46	11.64	7.12	7.22	6.23	0.950
$Eu_3Fe_5O_{12}$	25.94	10.94	7.27	7.23	6.31	0.969
	25.10	10.70	—	7.66	6.28	1.064 <sup>[3]</sup>
$Tb_3Fe_5O_{12}$	26.63	11.21	7.02	7.29	6.55	0.911
$Dy_3Fe_5O_{12}$	25.63	10.83	7.95	7.39	6.61	0.993
$Er_3Fe_5O_{12}$	27.32	11.50	—	7.71	6.87	0.975

Таблица 2

Значения упругих констант  $C_{ij}$  ( $10^{10}$  Н/м<sup>2</sup>) в соединениях  $R_3Fe_5O_{12}$  при 77 и 4.2 К

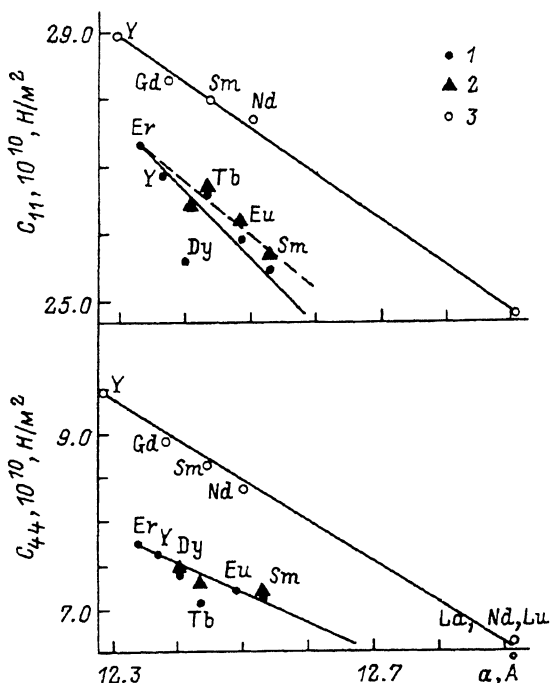
$R_3Fe_5O_{12}$	$C_{11}$		$C_{12}$		$C_{44}$		$C_{44}$	
	77 К	4.2 К	77 К	4.2 К	77 К	4.2 К	77 К	4.2 К
$Y_3Fe_5O_{12}$	27.66	27.73	11.96	11.97	7.85	7.88	—	—
$Sm_3Fe_5O_{12}$	25.50	26.23	11.30	11.70	—	—	6.40	6.80
$Eu_3Fe_5O_{12}$	25.99	26.06	11.52	11.52	7.39	7.40	7.19	7.20
$Tb_3Fe_5O_{12}$	27.05	27.40	11.52	11.64	—	—	—	—
$Dy_3Fe_5O_{12}$	26.01	—	11.27	—	—	—	7.58	—
$Er_3Fe_5O_{12}$	27.80	28.09	11.80	11.81	—	—	6.80	7.84

стант  $C_{11}$  для  $Dy_3Fe_5O_{12}$  и  $C_{44}$  для  $Tb_3Fe_5O_{12}$  выпадают из линейной зависимости. Разброс точек в немагнитном состоянии уменьшается.

На рисунке приведены зависимости  $C_{11}$  (а) и  $C_{44}$  (б) для парамагнитных галлиевых гранатов (РЗГГ), значения которых взяты из работы [4]. Сравнение зависимостей  $C_{ij}$  для РЗФГ и РЗГГ показывает, что величины  $C_{ij}$  галлиевых гранатов на 7% превосходят  $C_{ij}$  РЗФГ. Такое различие, по-видимому, связано с размерами ионов  $Fe^{3+}$  и  $Ga^{3+}$ . В структуре граната ионы железа имеют ионный радиус 0.67 Å, а радиус немагнитного иона 0.62 Å, разница между ними составляет 7%.

Зависимость констант  $C_{11}$  и  $C_{44}$   $R_3Ga_5O_{12}$  [4] и  $R_3Fe_5O_{12}$  от параметра решетки  $a$  при 300 К.

1, 2 — значения констант  $R_3Fe_5O_{12}$  в немагнитном и магнитном состоянии соответственно; 3 — значения констант  $R_3Ga_5O_{12}$  из работы [4].



В РЗФГ и РЗГГ значения  $C_{44}$  различаются сильнее, чем  $C_{11}$ . Наклон  $C_{11}$  ( $a$ ) для двух систем гранатов примерно одинаковый, тогда как прямая  $C_{44}$  ( $a$ ) РЗГГ изменяется круче, чем  $C_{44}$  ( $a$ ) РЗФГ. Разный наклон  $C_{44}$  ( $a$ ), по-видимому, связан с магнитоупругим вкладом в упругую константу. Известно, что константа  $C_{44}$  наиболее чувствительна к изменению магнитоупругих свойств в магнетиках [5].

Уменьшение упругих констант  $C_{11}$  и  $C_{44}$  по мере перехода от тяжелых редкоземельных ионов ( $\text{Er}^{3+}$ ) к легким ( $\text{Sm}^{3+}$ ) связано с известным лантаноидным сжатием  $R^{3+}$  ионов.

#### Список литературы

- [1] Meskimin H. J. // J. Acoust. Soc. Am. 1950. V. 22. N 4. P. 413—418.
- [2] Spencer E. G., Denton R. T., Bateman T. B., Snow W. B., Viter L. G. // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. N 10. P. 3059—3060.
- [3] Bateman T. B. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. N 5. P. 2194—2195.
- [4] Ritaeva V. F., Zharikov E. V., Chistryi I. L. // J. Phys. State Sol. (a). 1985. V. 92. P. 475—488.
- [5] Звездин А. К., Матвеев В. М., Мухин А. А., Попов А. И. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. М.: Наука, 1985. 294 с.

Красноярский государственный  
аграрный университет

Поступило в Редакцию  
11 июня 1991 г.  
В окончательной редакции  
22 октября 1991 г.

© Физика твердого тела, том 34, № 4, 1992  
Solid State Physics, vol. 34, N 4, 1992

## ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЧНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ МАРГАНЦА РЕНИЕМ НА НЕКОТОРЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{MnO}_{3+y}$

*М. К. Губкин, Т. М. Перекалина, В. А. Чубаренко, А. Я. Шапиро*

При замещении в антиферромагнитном манганите лантана  $\text{LaMnO}_3$  части трехвалентного лантана на одно- или двухвалентный катион М манганит  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_{3+y}$  становится ферромагнитным и у него появляется высокая электропроводность металлического типа. Так, состав с  $x = 0.1$  ферромагнитен и ниже некоторой температуры имеет высокую проводимость  $\sigma$ , увеличивающуюся с понижением температуры [1,2]. Близость ионных радиусов рения и марганца и то, что они являются химическими аналогами, позволяют предположить возможность изоморфного замещения. Однако существует технологическая трудность, связанная с быстрым окислением рения при термообработке в кислородосодержащей среде до легколетучего оксида  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , что не позволяет получать образцы  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x(\text{Mn}, \text{Re})\text{O}_{3+y}$  обычным керамическим методом. Поэтому был выбран следующий способ приготовления керамических образцов  $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{O}_{3+y}$ : реактивы  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{MnO}$  смешивали в необходимом соотношении для получения состава  $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_{3+y}$ , называемого ниже составом без рения. Смесь нагревали до  $1000^\circ\text{C}$ , выдерживали около суток и охлаждали до комнатной температуры. Полученный состав имел слаборомбоэдрически искаженную кубическую перовскитовую структуру. После перетиранья состав смешивали с металлическим рением, прессовали в таблетки и синтезировали на воздухе при  $550^\circ\text{C}$ . С целью компенсации вероятного выхода части рения из образца (возгонки  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ) содержание рения в шихте делали