

УДК 537.622.3;537.635

©1995

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООТЖИГА И γ -ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭПР В КРИСТАЛЛАХ $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$

И.М.Зарицкий, Л.Г.Ракитина, К.Полгар¹

Институт полупроводников Академии наук Украины,
252650, Киев, Украина

¹Исследовательская лаборатория физики кристаллов АН Венгрии,
Будапешт.

(Поступила в Редакцию 6 октября 1994 г.)

Методом ЭПР проведено исследование дефектообразования под действием термоотжига в кристаллах LMNO (LiNbO_3 , легированный магнием в концентрации выше пороговой ($C_{\text{Mg}}^* \geq 4-6 \text{ mol.}\%$)), изучено влияние примесей $3d$ -ионов (Ni, Ti, Cr, Fe) на образование радиационных дефектов при γ -облучении (при $T = 77 \text{ K}$) таких кристаллов, исследован ЭПР Mn^{2+} и Ni^+ в LMNO. Проведены дальнейшие исследования нерезонансного магнито-зависящего микроволнового поглощения (МП) вблизи нулевого магнитного поля в кристаллах LMNO:Mn, а также в кристаллах и керамике LZNO:Cr ($\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}(10 \text{ mol.}\%) : \text{Cr}$). Получены новые экспериментальные данные, подтверждающие модель термодфекта в LMNO как низкосимметричного комплекса $[\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+} - \text{Mg}_{\text{Li}}^{2+}]$. Влияние $3d$ -ионов на образование радиационных дефектов в LMNO под действием низкотемпературного γ -облучения проанализировано с точки зрения относительного расположения энергетических уровней $3d$ -ионов и радиационных дефектов в зонной схеме LMNO. В кристаллах LMNO:Mn и керамике LZNO:Cr обнаружен новый сигнал МП, имеющий вид петли намагничивания в магнетиках. Обнаружено также, что МП в LMNO и LZNO обладает температурным гистерезисом. Обсуждаются возможные причины возникновения МП в исследованных материалах.

В настоящее время сохраняется повышенный интерес к изучению свойств кристаллов LiNbO_3 , легированных магнием в концентрации выше пороговой ($C_{\text{Mg}}^* \geq 4-6 \text{ mol.}\%$), обозначаемых далее как LMNO. Величина C_{Mg}^* зависит от соотношения $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ и присутствия других примесей. В таких кристаллах примерно в 100 раз увеличивается сопротивляемость оптическому разрушению ^[1,2], связанная с пятикратным уменьшением энергии активации фотопроводимости; исчезает способность сохранения голографической информации ^[3]; радикальным образом изменяются спектры ЭПР примесей Fe^{3+} и Cr^{3+} ^[4-8] и дефектов ^[3,6,9,10], возникающих в результате термического и радиационного ^[11,12] воздействий. Один из важных выводов, полученных на основании проведенных исследований, состоит в том, что изменение парамагнитных свойств примесей и дефектов обусловлено либо изменением их мест замещения (Nb вместо Li), либо вхождением Mg в парамагнитный комплекс. Влияние легирования Mg сводится к вытеснению

им антиструктурных дефектов Nb_{Li} (Nb на месте Li) и образованию новых дефектов Mg_{Li} . Последнее предполагается главной причиной улучшения качества образцов $LMNO$ по сравнению с $LiNbO_3$ (LNO).

Ранее нами было обнаружено существенное влияние примесей $3d$ -ионов на процессы дефектообразования в LNO [13]. Подобный эффект влияния примеси Fe^{3+} на образование радиационных дефектов в $LMNO$ был обнаружен также [11]. Представляет интерес выяснение влияния других примесей $3d$ -ионов на эти процессы в $LMNO$, а также проверка универсальности предположения [14] об изменении характера замещения примесей $3d$ -ионов в $LMNO$ по сравнению с LNO . Представляются необходимыми более детальное исследование и уточнение модели парамагнитного термодфекта, возникающего в $LMNO$ после вакуумного отжига [6]. Интересно также дальнейшее исследование обнаруженного нами ранее в кристаллах $LMNO:Cr,Fe$ нового эффекта — нерезонансного микроволнового поглощения (МП) вблизи нулевого магнитного поля, возникающего при $T \leq 280$ К [15].

В настоящей работе проведено исследование методом ЭПР дефектообразования под действием термоотжига кристаллов $LMNO$, изучено влияние примесей $3d$ -ионов (Ni, Ti, Cr, Fe) на образование радиационных дефектов при γ -облучении ($T = 77$ К) таких кристаллов, исследован ЭПР Mn^{2+} и Ni^+ в $LMNO$. Проведены дальнейшие исследования нерезонансного МП в $LMNO:Mn$ и кристаллах и керамике $LZNO:Cr$ ($LiNbO_3:Zn(10 \text{ mol.}\%):Cr$).

1. Методика эксперимента

Монокристаллы LNO и $LMNO$ выращивались в Исследовательской лаборатории физики кристаллов АН Венгрии (г.Будапешт) с помощью автоматизированного метода Чохральского. Исследовались кристаллы $LMNO$ с концентрацией Mg 6 и 10 mol.%, специально не легированные примесями группы железа, а также кристаллы $LMNO$ с $C_{Mg} = 6 \div 8$ mol.%, дополнительно легированные примесями $3d$ -ионов Ni, Ti, Cr, Fe в концентрации 0.03–0.08 mol.%. Первые из них подвергались отжигу при $T = 950^\circ C$ в атмосфере аргона в течение часа, последние — облучению при $T = 77$ К γ -лучами от источника ^{60}Co дозой 10 Mrad. Кроме того, исследовались кристаллы и керамика $LiNbO_3:Zn(6 \div 10 \text{ mol.}\%):Cr$ ($LZNO:Cr$).

Исследовались спектры ЭПР и нерезонансное магнитозависящее МП вблизи нулевого магнитного поля в интервале температур 15–300 К с помощью радиоспектрометра SE/X-2544 «Radiopal» в X -диапазоне ($\lambda \approx 3$ см). Образцы $LMNO$, подвергнутые γ -облучению при 77 К, перемещались в резонатор спектрометра без их отогрева выше 77 К.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

1) ЭПР нового термодфекта в $LMNO$. Спектры ЭПР, наблюдаемые после отжига кристаллов $LMNO$ в атмосфере аргона, представлены на рис. 1, *b, c*. Видно, что они состоят из десяти компонент и внешне подобны наблюдаемым после отжига в вакууме при $1000^\circ C$ в кристаллах $LMNO$ [6]. Десятикомпонентный характер спектра ЭПР несомненно обусловлен сверхтонким взаимодействием (СТВ) с единственным ядром

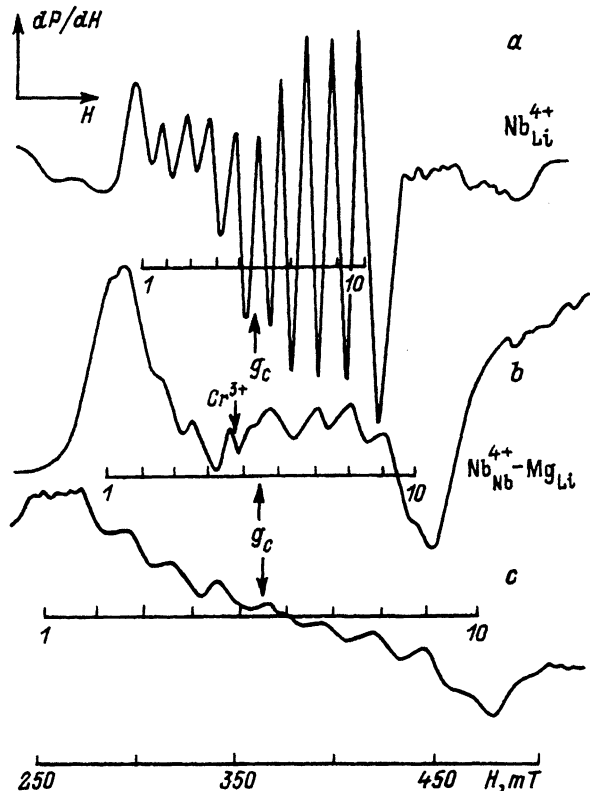


Рис. 1. Спектры ЭПР термодиффектов в LNO (a) и LMNO (b, c) при $H \parallel C$. C_{Mg} (mol.%): a — 0 ($T = 30$ K), b — 6 ($T = 55$ K), c — 10 ($T = 77$ K).

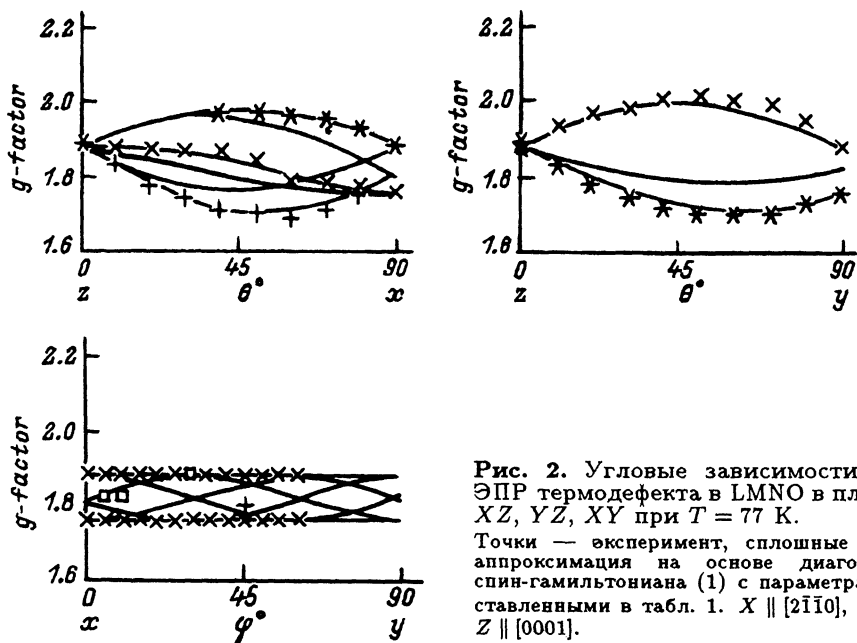


Рис. 2. Угловые зависимости спектра ЭПР термодиффекта в LMNO в плоскостях XZ , YZ , XY при $T = 77$ K.

Точки — эксперимент, сплошные линии — аппроксимация на основе диагонализации спин-гамильтониана (1) с параметрами, представленными в табл. 1. $X \parallel [2\bar{1}10]$, $Y \parallel [0\bar{1}10]$, $Z \parallel [0001]$.

^{93}Nb (спин ядра $I = 9/2$, распространенность 100%) аналогично тому, как это наблюдается для термодфекта в LNO (рис. 1, а). Заметное отличие состоит лишь в большей протяженности спектра ЭПР, сдвиге g -фактора в сторону меньшего значения и увеличении ширины индивидуальных компонент спектра ЭПР в LMNO по сравнению с LNO. Последнее является причиной худшего разрешения компонент спектра ЭПР в LMNO по сравнению с LNO (рис. 1). Следует отметить, что в отличие от LNO в случае LMNO УФ-посветка при $T = 77$ К слабо влияет на интенсивность наблюдаемого спектра ЭПР. Исследование угловой зависимости наблюдаемых спектров ЭПР в трех взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 2) показало, что без учета СТВ они могут быть описаны спин-гамильтонианом симметрии C_1

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{H}g\mathbf{S} \quad (1)$$

с $S = 1/2$ и параметрами, приведенными в табл. 1. В (1) β — магнетон Бора, \mathbf{H} — вектор магнитной индукции, \mathbf{g} — g -тензор, \mathbf{S} — оператор спина электрона.

Таблица 1

Значения g -факторов и направляющих косинусов для термодфекта в LMNO

i	g_i	x	y	z
1	1.788	0.852	-0.345	0.395
2	1.703	-0.520	-0.646	0.559
3	2.001	-0.062	0.681	0.729

Найденные параметры существенно отличаются от наблюдаемых ранее после вакуумного отжига в LNO [16]. Общая протяженность спектра ЭПР слабо зависит от ориентации образца, что свидетельствует о слабой анизотропии СТВ. Экспериментальные значения A_c и g_c при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}$ для LMNO и LNO представлены в табл. 2. Видно, что A_c и g_c существенно зависят от концентрации Mg. При переходе от LNO:Mg ($C_{\text{Mg}} \leq 4.5 \div 5$ mol.%) к LMNO эта зависимость имеет скачкообразный характер, поскольку в LNO:Mg параметры A_c и g_c остаются неизменными [16]. Это является признаком качественного изменения парамагнитного термодфекта в LMNO по сравнению с LNO или LNO:Mg. Естественно предположить, что такое изменение связано с тем, что в LMNO практически отсутствуют антиструктурные дефекты Nb_{Li} , полностью замещенные Mg, и остается лишь единственная возможность — образование термодфекта типа $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ путем захвата электрона одним

Таблица 2

Экспериментальные значения A_c и g_c для термодфектов в LNO и LMNO

C_{Mg} , mol.%	A_c , mT	A_c , 10^{-4} cm $^{-1}$	g_c
0	12.1	109.8	1.944
6	16.9	147.6	1.87 ± 0.01
10	23.3	203.5	1.87 ± 0.01

из ионов Nb^{5+} основной решетки. Конечно, такой ион должен быть по тем или иным причинам выделен, если основной причиной захвата электрона не является автолокализация (поляронный эффект). Зависимость величины A_c от C_{Mg} в LMNO позволяет предположить, что Mg входит в состав термодфекта. Значения A_c и g_c для $C_{Mg} = 6 \text{ mol.}\%$, представленные в табл. 2, близки к измеренным в [6] для $C_{Mg} = 5 \text{ mol.}\%$ после вакуумного отжига ($A_c \approx 16.7 \text{ mT}$, $g_c \approx 1.82$). В [6] также было высказано предположение о том, что ион Mg^{2+} входит в состав парамагнитного термодфекта в LMNO.

Исследование температурной зависимости интенсивности спектра ЭПР в LMNO в интервале температур 15–300 К показало, что при $T > 100 \text{ K}$ она приблизительно следует закону Кюри, а при $T < 100 \text{ K}$ обнаруживает более сложное поведение. При этом в наблюдаемом спектре ЭПР была обнаружена изотропная линия с $g = 1.97$ (рис. 1, b), идентифицированная нами как Cr_{Nb}^{3+} [17]. Поскольку этот сигнал ЭПР не наблюдался в неотожженных кристаллах, это свидетельствует о перезарядке в парамагнитное состояние под действием термоотжига неконтролируемой примеси хрома в LMNO. Вероятнее всего, в этом случае происходит перезарядка $Cr_{Nb}^{4+} \Rightarrow Cr_{Nb}^{3+}$. Интересно отметить, что узкая линия ЭПР с $g \approx 1.97$ была обнаружена также и в [6], однако не была идентифицирована.

Анализ угловой зависимости (рис. 2) и параметров спектра ЭПР (табл. 1) термодфекта в LMNO показывает, что они приближенно согласуются с d^1 -состоянием иона в октаэдрическом поле с тригональным искажением. Неаксиальность наблюдаемого спектра ЭПР (отличие g_1 и g_2) обусловлена небольшим искажением окружения парамагнитного дефекта приблизительно вдоль направления $[Nb-O]$. Такое искажение может быть обусловлено либо дефектом в кислородной подрешетке, либо проявлением эффекта Яна-Теллера в орбитально вырожденном d^1 -состоянии.

Из анализа представленных выше новых экспериментальных данных по ЭПР термодфекта в LMNO можно сделать вывод о том, что они подтверждают его модель, впервые предложенную в [6] на основе интуитивно-качественных соображений. В [6] предполагалось, что термодфектом в LMNO может быть центр $[Nb_{Nb}^{4+} - Mg_{Li}^{2+}]$, в котором Mg_{Li}^{2+} находится во второй координационной сфере. Обладая избыточным положительным зарядом, Mg_{Li}^{2+} является эффективной электронной ловушкой. Однако захваченный электрон должен быть заметно делокализован и существенную часть времени проводить на соседнем с Mg ионе Nb^{5+} , о чем свидетельствуют величины констант СТВ в LMNO (табл. 2). Одновременно ион Mg_{Li}^{2+} является тем стабилизирующим фактором, который выделяет один из ближайших к нему ионов Nb^{5+} основной решетки из общей системы ионов Nb, делая энергетически выгодным захват электрона при термоотжиге в указанный выше низкосимметричный комплекс.

2) ЭПР Zd -ионов и их влияние на образование радиационных дефектов в LMNO. Как уже упоминалось выше, спектры ЭПР Cr^{3+} и Fe^{3+} в LMNO существенно изменяются по сравнению с LNO, что связано

с изменением их мест замещения: в LNO эти ионы в основном замещают Li^+ , в то время как в LMNO — Nb^{5+} . Сообщений об ЭПР других $3d$ -ионов в LMNO пока не было. Проведенные нами исследования спектров ЭПР ионов Ni^+ , возникающих в LMNO:Ni, так же как и в LNO:Ni, после γ -облучения кристаллов при $T = 77$ K, а также ионов Mn^{2+} показали, что их параметры в LMNO практически идентичны наблюдаемым в LNO. Это показывает, что места их замещения остаются прежними, т.е. они замещают ионы Li^+ . Что касается Ti, то, как видно из табл. 2, его спектр ЭПР после γ -облучения при 77 K не был обнаружен при $T \leq 77$ K. Такое поведение Ti отличается от наблюдаемого в LNO:Ti, где после аналогичной процедуры возникает ЭПР-активный центр Ti^{3+} вследствие перезарядки $\text{Ti}^{4+} \Rightarrow \text{Ti}^{3+}$ [13,18]. О возможной причине такого различия в поведении Ti в LNO и LMNO будет сказано далее.

Исследования ЭПР радиационных дефектов, возникающих после низкотемпературного (77 K) γ -облучения кристаллов LMNO, легированных ионами Ni, Ti, Cr, Fe, показали, что влияние $3d$ -ионов на процессы дефектообразования здесь существенно отличается от аналогичных эффектов в кристаллах LNO [13]. Следует отметить также, что, как показано нами ранее [11,12], здесь изменяется и тип радиационных дефектов (табл. 3): вместо электронных и дырочных ловушек $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ и O^- в LMNO образуются электронные ловушки, ассоциированные с водородом, представляющие собой, как показано в [12], ионы $(\text{OH})^-$, замещающие ионы O^{2-} . После захвата электрона таким однократно положи-

Таблица 3

Экспериментальные данные по ЭПР и МП
в кристаллах LMNO до и после γ -облучения при 77 K

Примесь	ЭПР до γ -облучения	ЭПР после γ -облучения
Нелегированный кристалл	—	$\text{O}^- (\text{Mg})$ $(\text{OH})^0$
Ni	—	$\text{O}^- (\text{Mg})$ $(\text{OH})^0$ Ni^+
Ti	—	$\text{O}^- (\text{Mg})$ $(\text{OH})^0$
Cr	МП $\text{Cr}_{\text{Nb}}^{3+}$	МП $\text{Cr}_{\text{Nb}}^{3+}$
Fe	МП $\text{Fe}_{\text{Nb}}^{3+}$	МП $\text{Fe}_{\text{Nb}}^{3+}$ $\text{O}^- (\text{Mg})$
Mn	МП $\text{Mn}_{\text{Li}}^{2+}$	Не облучался

Примечание. Измерения проводились при 77 K.

тельно заряженным центром образуется ЭПР-активный дефект $(\text{OH})^0$ (по недоразумению в [12] он был ошибочно обозначен как $(\text{OH})^{2-}$). Образуются также дырочные ловушки, ассоциированные с Mg, представляющие собой $\text{O}^-(\text{Mg})$ -центры [11]. Центры $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$, описанные выше, так же как и Ti^{3+} , после γ -облучения не наблюдаются. Кроме того, как видно из табл. 3, примесь Sr препятствует образованию обоих радиационных дефектов, а примесь Fe препятствует лишь образованию электронной ловушки $(\text{OH})^0$. Напомним, что в случае LNO примесь Sr слабо влияла на образование дефектов Nb^{4+} и O^- при γ -облучении [13], а примесь Fe вела себя аналогичным образом, препятствуя образованию центров Nb^{4+} .

Попытаемся дать интерпретацию полученных данных с точки зрения относительного расположения энергетических уровней $3d$ -ионов и радиационных дефектов в зонной схеме LMNO и их изменения по сравнению с LNO [14]. При этом будем также учитывать данные и выводы [13] о влиянии $3d$ -ионов на процессы дефектообразования в LNO. Будем исходить из следующих закономерностей, вытекающих из результатов [13,14].

а) На процессы дефектообразования активно влияют $3d$ -ионы, уровни которых расположены в верхней и нижней частях запрещенной зоны (ЗЗ) вблизи уровней радиационных дефектов. Как правило, такие ионы локально не компенсированы и являются эффективными ловушками для электронов или дырок, способными конкурировать с захватом носителей радиационными дефектами при их генерации в процессе γ -облучения. К таким ионам в LNO относятся Mn, Cu, Ti, Ni, уровни которых $\text{Mn}^{3+/2+}$, $\text{Cu}^{2+/1+}$ и $\text{Ti}^{4+/3+}$, $\text{Ni}^{2+/1+}$ находятся в нижней и верхней частях ЗЗ соответственно [14]. После низкотемпературного γ -облучения интенсивности спектров ЭПР этих ионов заметно изменяются [13].

б) Образованию под действием γ -облучения как электронных, так и дырочных ловушек особенно эффективно должны препятствовать ионы, уровни которых находятся примерно посередине ЗЗ. Такие ионы выступают как центры рекомбинации и, с одной стороны, препятствуют захвату носителей обоих знаков более мелкими ловушками, а с другой — не изменяют своего зарядового состояния в процессе γ -облучения. К таким ионам должен относиться Fe^{3+} в LNO, уровень которого $\text{Fe}^{3+/2+}$ расположен посередине ЗЗ [14]. Однако нами было обнаружено, что, несмотря на то что интенсивность спектра ЭПР Fe^{3+} в LNO после низкотемпературного γ -облучения практически не изменялась, соотношение концентраций $[\text{O}^-]/[\text{Nb}^{4+}]$ резко возрастало (составляло больше 10^3), что свидетельствует о конкуренции каких-то центров, не связанных с Fe, в процессах захвата электронов с ловушками $\text{Nb}^{5+/4+}$. Тот факт, что подобный эффект наблюдается и в LMNO (табл. 3), указывает на то, что введение Fe способствует образованию при γ -облучении электронных ловушек с большим сечением захвата электронов, чем у Nb^{4+} -центров в LNO и $(\text{OH})^0$ -центров в LMNO. На рис. 3 уровень такой гипотетической ловушки обозначен как $X^{1+/0}$. Из табл. 3 видно, что таким ионом в LMNO является $\text{Cr}_{\text{Nb}}^{3+}$.

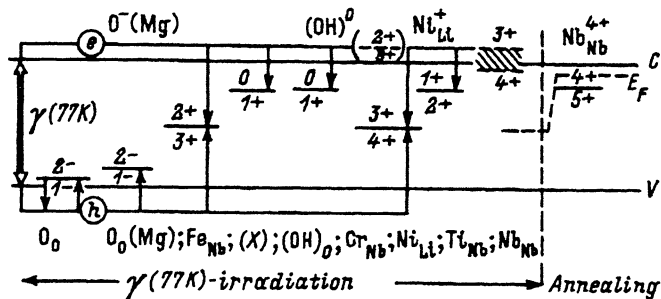


Рис. 3. Схема энергетических уровней примесей и дефектов в LMNO и их перезарядка при γ -облучении (77 K) и термоотжиге.

с) На процессы дефектообразования не влияют или слабо влияют $3d$ -ионы, уровни которых находятся вне ЗЗ (в валентной зоне или зоне проводимости). Такие ионы, как правило, локально компенсированы и не изменяют своего зарядового состояния при γ -облучении. Примером таких ионов может быть Cr^{3+} в LNO [13], уровень которого $Cr^{3+/2+}$ попадает в зону проводимости [14]. На основе данных, полученных в [13], можно предположить, что и уровни $4f$ -ионов, не влияющих на процессы дефектообразования в LNO, также находятся вне ЗЗ.

Примерная схема относительного расположения энергетических уровней исследованных нами примесей и дефектов в LMNO, построенная на основе представленных выше качественных рассуждений, приведена на рис. 3. Стрелками показаны процессы захвата носителей при их генерации во время низкотемпературного γ -облучения кристаллов. Образование термодфектов Nb_{Nb}^{4+} за счет сдвига при термоотжиге уровня Ферми к зоне проводимости показано в правой части рис. 3. Предполагается также, что уровень $Ti^{4+/3+}$ находится либо в зоне проводимости, либо вблизи нее, так что ион Ti остается в ЭПР-неактивном состоянии Ti^{4+} независимо от γ -облучения и температуры. Дырочная ловушка O^- , не ассоциированная с Mg , при γ -облучении ($T = 77$ K) в LMNO не образуется, вероятнее всего, из-за низкой энергии ионизации уровня $O^{1-/2-}$. Напротив, $O^-(Mg)$ -центр является более термостабильным. Видно также, что электронная ловушка $(OH)^{1+/0}$ препятствует образованию Nb_{Nb}^{4+} -центров при γ -облучении. При термоотжиге в вакууме или инертной атмосфере происходит термоэффузия ионов OH^- (наряду с ионами O^{2-}), что делает возможным образование центров Nb_{Nb}^{4+} . Уровень $Cr_{Nb}^{4+/3+}$ здесь должен быть расположен примерно посредине ЗЗ и через него происходит рекомбинация носителей при γ -облучении. Это существенно отличается от ситуации в LNO. Расположение уровней $Fe^{3+/2+}$, $Ni^{2+/1+}$ и $Mn^{3+/2+}$ аналогично наблюдаемому в LNO [14].

3) Два типа сигналов нерезонансного микроволнового поглощения вблизи $H=0$ в LMNO и LZNO. Сигнал нерезонансного МП вблизи нулевого магнитного поля был обнаружен нами впервые в LMNO: Cr/Fe при $T \leq 280$ K [15]. Этот сигнал, обозначаемый далее как сигнал типа I,

характеризуется минимумом поглощения при $H = 0$ (при низких температурах) и отсутствием гистерезиса при свипировании H . В этом разделе представлены новые результаты исследования этого сигнала в LMNO и LZNO, а также сообщается об обнаружении другого нерезонансного сигнала МП (типа II), имеющего вид петли намагничивания в магнетиках, т.е. обладающего гистерезисом при свипировании H .

Сигнал типа I был обнаружен в монокристаллах LZNO:Cr (10% Zn, 0.3% Cr), LMNO:Mn (6% Mg, 0.1% Mn) и керамике LZNO:Cr (10% Zn, 0.33% Cr). Вид сигнала МП качественно не отличается от наблюдаемого в [15]. Отличие состоит в температуре появления этого сигнала. В монокристаллах LZNO:Cr и LMNO:Mn сигнал МП появляется при температурах 200 и 80 К соответственно, а в керамике LZNO:Cr — при 120 К. Таким образом видно, что начало появления сигнала МП зависит от типа легирующих примесей и способа синтеза материала (в виде монокристалла или керамики). Еще одним новым фактом является обнаружение температурного гистерезиса для этого сигнала МП: сигнал появляется при более низких температурах при охлаждении образцов, а исчезает при более высоких температурах при их нагревании. Величина температурного гистерезиса $\Delta T \approx 20 \div 40$ К. Вид температурного гистерезиса (зависимость интенсивности сигнала МП типа I при термоциклировании) для керамики LZNO:Cr представлен на рис. 4, а. На рис. 4, б приведена температурная зависимость пиковой интенсивности (I_{pp}) сигналов типа I (расстояние между экстремумами производной сигнала поглощения dP/dH (рис. 5, б)) для монокристаллов M_1 — LMNO:Cr, M_2 — LZNO:Cr и керамики K_1 — LZNO:Cr. Представленные данные соответствуют нагреванию образцов. Видно, что температурный ход всех кривых подобен и может быть аппроксимирован законом

$$I_{pp}(T) = AT^{-n}, \quad (2)$$

где $n \approx 3.6 \pm 0.1$, A — коэффициент пропорциональности. Разница состоит лишь в температурах исчезновения сигналов МП типа I в исследованных образцах: $T_{M_1} \approx 300$ К, $T_{M_2} \approx 240$ К и $T_{K_1} \approx 150$ К. Зависимость вида (2) была обнаружена нами ранее в [15] при исследова-

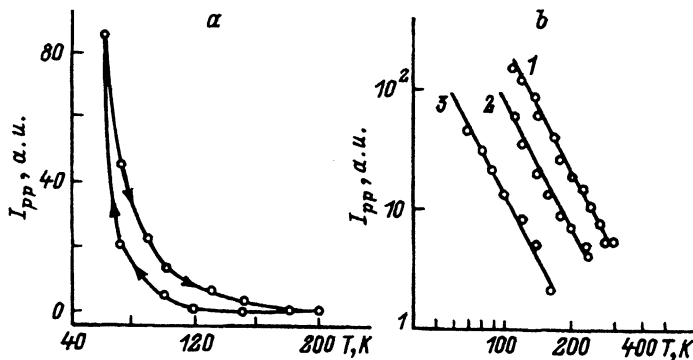


Рис. 4. Температурный гистерезис сигнала МП типа I в керамике K_1 -LZNO:Cr (10 mol.% Zn, 0.33 mol.% Cr) (а) и температурная зависимость I_{pp} (б) для образцов M_1 — LMNO:Cr (7 mol.% Mg, 0.3 mol.% Cr) (1), M_2 — LZNO:Cr (10 mol.% Zn, 0.3 mol.% Cr) (2), K_1 (3).

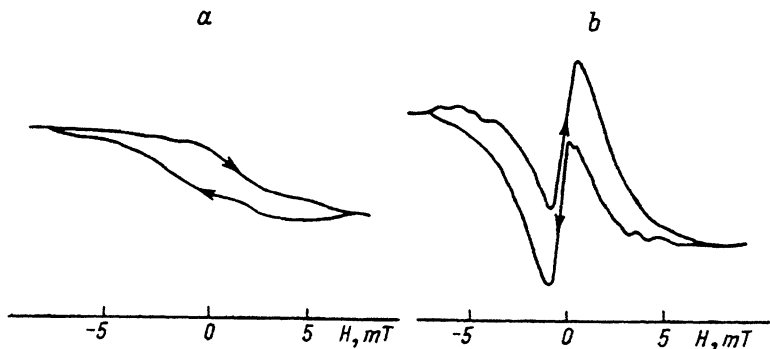


Рис. 5. Вид сигнала типа II в керамике LZNO:Cr при $T \approx 300$ К (а) и пример сосуществования сигналов обоих типов в этом же материале при $T = 70$ К (б).

нии монокристаллов LMNO:Cr,Fe и была одним из признаков сходства сигнала МП типа I с наблюдаемым в высокотемпературных сверхпроводниках при $T < T_c^{ons}$ (T_c^{ons} — температура начала перехода в сверхпроводящее состояние).

В кристаллах LMNO:Mn и керамике LZNO:Cr был обнаружен сигнал МП типа II, вид которого представлен на рис. 5, а. Было обнаружено, что этот сигнал, так же как и сигнал типа I, обладает температурным гистерезисом и, например, в керамике LZNO:Cr после цикла термоциклирования наблюдается вплоть до комнатной температуры. В указанных образцах оба типа сигналов МП сосуществуют в широком интервале температур. Пример такого сосуществования представлен на рис. 5, б. Поскольку сигнал типа II неоднократно наблюдался нами в магнетиках, можно предположить, что он обусловлен образованием магнитных кластеров внутри парамагнитной системы введенных примесей (проявление супермагнетизма). Можно показать, что в этом случае сигнал такого вида обусловлен релаксационными потерями за счет мнимой части магнитной восприимчивости магнитных кластеров. Фактически сигнал, регистрируемый модуляционным спектрометром ЭПР, применяемый нами,

$$dP/dH \propto d\chi''/dH \propto \mu''_{ac}(H),$$

где $\mu''_{ac}(H)$ — мнимая часть магнитной проницаемости $\mu_{ac} = dB/dH$. Если ее зависимость от магнитного поля имеет вид петли гистерезиса, что характерно для магнетиков, то подобный сигнал будет зарегистрирован спектрометром ЭПР. Важно отметить, что независимое наблюдение сигналов МП обоих типов в одном и том же образце и их сосуществование показывают, что по крайней мере сигнал типа I не связан с магнитными кластерами, а, напротив, обладает свойствами диамагнитного отклика, характерного, например, для сверхпроводимости [15]. Этому не противоречит также и наблюдаемый температурный гистерезис для этого сигнала (рис. 4), поскольку, как известно, в присутствии магнитного поля переход в сверхпроводящее состояние является фазовым переходом первого рода, для которого характерен температурный гистерезис.

В заключение этого раздела можно сделать вывод о том, что оба типа сигналов (I и II) отражают две стороны одного явления — проявление аномальных магнитных свойств микро- (или нано?) областей,

формирующихся в LMNO и LZNO, легированных одновременно определенными примесями $3d$ -ионов. В зависимости от условий формирования такие области оказываются либо ферромагнитными (точнее, суперпарамагнитными), либо аномально диамагнитными, которые по микроволновому отклику удивительно подобны ВТСП-материалам.

Авторы благодарны М.К.Шейнкману за стимулирующие дискуссии по вопросам, затронутым в статье.

Исследования, представленные в этой публикации, выполнены при частичной поддержке International Science Foundation путем предоставления гранта N U 68000.

Список литературы

- [1] Zhong G., Jinn J., Wu Z. Proc. 11th Int. Quantum. Electron. Conf. IEEE Cat. No. 80-CN 1561-0. N.Y. (1980). P. 631.
- [2] Bryan D.A., Gerson R., Tomaschke H.E. Appl. Phys. Lett. **44**, 9, 847 (1984).
- [3] Bryan D.A., Rice R.R., Gerson R., Tomaschke H.E., Sweeney K.L., Halliburton L.E. Opt. Eng. **24**, 1, 138 (1985).
- [4] Huixian F., Jinke W., Huafu W., Shiyang H., Yunxia X. J. Phys. Chem. Sol. **51**, 5, 397 (1990).
- [5] Boker A., Donnerberg H., Schirmer O.F., Xiqi F. J. Phys.: Cond. Matter. **2**, 6865 (1990).
- [6] Sweeney K.L., Halliburton L.E., Bryan D.A., Rice R.R., Gerson R., Tomaschke H.E. J. Appl. Phys. **57**, 4, 1036 (1985).
- [7] Маловичко Г.И., Грачев В.Г., Быков И.П., Сытников А.А., Коканян Э.П., Рубинина Н.М. Сб. науч. трудов «Радиоспектроскопия кристаллов с фазовыми переходами». Киев (1989). С. 112-115.
- [8] Martin A., Lopez F.Y., Agullo-Lopez F. J. Phys.: Cond. Matter. **4**, 847 (1992).
- [9] Sweeney K.L., Halliburton L.E., Bryan D.A., Rice R.R., Gerson R., Tomaschke H.E. Appl. Phys. Lett. **47**, 7, 805 (1984).
- [10] Schirmer O.F. Proc. XII Int. Conf. on Defects in Insulating Materials. Germany (1992). V. 1. P. 428-439.
- [11] Zaritskii I.M., Rakitina L.G., Corradi G., Polgar K., Bugai A.A. J. Phys.: Cond. Matter. **3**, 43, 8457 (1991).
- [12] Rakitina L.G., Zaritskii I.M., Polgar K. Appl. Magn. Res. **1**, 2, 149 (1990).
- [13] Корради Г., Полгар К., Зарицкий И.М., Ракитина Л.Г., Дерюгина Н.И. ФТТ **31**, 9, 115 (1989).
- [14] Schirmer O.F., Thiemann O., Wochlecke M. J. Phys. Chem. Sol. **52**, 1, 185 (1991).
- [15] Зарицкий И.М., Ракитина Л.Г., Кончиц А.А., Корради Г., Полгар К. Письма в ЖЭТФ **55**, 9, 516 (1992).
- [16] Muller H., Schirmer O.F., Wulf K. Seventh European Meeting on Ferroelectricity. Dijon (1991). P. 263.
- [17] Corradi G., Sothe H., Spaeth J.-M., Polgar K. J. Phys.: Cond. Matter. **3**, 1901 (1991).
- [18] Ракитина Л.Г., Зарицкий И.М., Корради Г., Полгар К. ФТТ **32**, 4, 1112 (1990).