

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 (Er^{3+}) к легким (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 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 σ , 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 Re_2O_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 La_2O_3 , NaHCO_3 и 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°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°C . С целью компенсации вероятного выхода части рения из образца (возгонки Re_2O_7) содержание рения в шихте делали

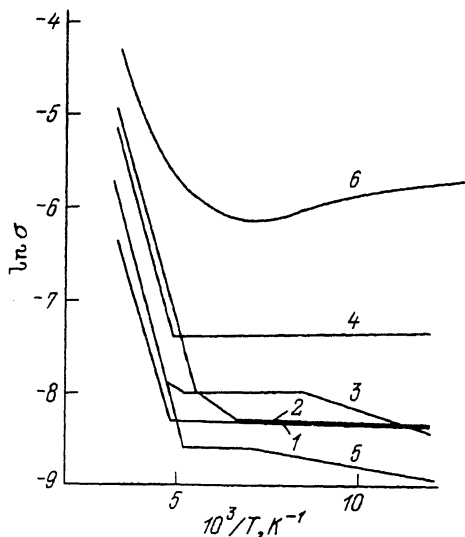


Рис. 1. Зависимость логарифма проводимости от обратной температуры $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{O}_{3+\gamma}$ для разных времен отжига.
Время, сутки: 1—1, 2—2, 3—3, 4—5, 5—8; 6—образец без рения.

рения. В некоторых случаях наблюдали посторонние рефлексы, не принадлежащие металлическому рению или его оксидам. Как будет видно ниже, нарушение однофазности некоторых образцов не отражается на результатах исследования. При повышении температуры синтеза до 1000°C количество рения в образцах резко снижалось. Это «испарение», возможно, объясняется тем же механизмом, что и «испарение» цинка из керамических образцов ферритов-шпинелей [3]. Напротив, увеличение времени выдержки до 8 суток при 550°C не влияло на содержание рения в образцах.

Резкое изменение физических свойств образцов с рением по сравнению с образцами без рения (см. рисунки) подтверждает факт вхождения рения в решетку. Магнитные свойства полученных образцов исследовали с помощью вибрационного магнетометра, электропроводность σ измеряли четырехконтактным методом. Все измерения проводили в интервале температур до 77 до 300 К.

На рис. 1 приведены зависимости логарифма электропроводности $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{O}_{3+\gamma}$ от обратной температуры для различных времен выдержки образцов при температуре 550°C . Из рисунка видно, что все образцы с рением имеют ярко выраженные полупроводниковые свойства. В некоторых случаях (кривая 3) наблюдалась отдельно как чисто примесная (ниже 100 К), так и собственная (выше 200 К) проводимость. То же можно видеть и на кривой 5. Энергия активации собственной проводимости не меняется с изменением времени выдержки и составляет 0.1 эВ. Для сравнения на том же рисунке приведена зависимость $\ln \sigma$ от $1/T$ для образца без рения (кривая 6). Характер зависимости проводимости от температуры здесь совсем иной и не соответствует свойствам полупроводника. Особенности поведения кривых в низкотемпературной области, где преобладает примесная проводимость, не поддаются однозначной интерпретации, так как проводимость полупроводников слишком чувствительна к малейшим изменениям количества примеси. В данном случае примесями, дающими вклад в проводимость, могут быть как четырехвалентные рений и (или) марганец, так и вообще весь рений. На рис. 2 представлена зависимость спонтанной

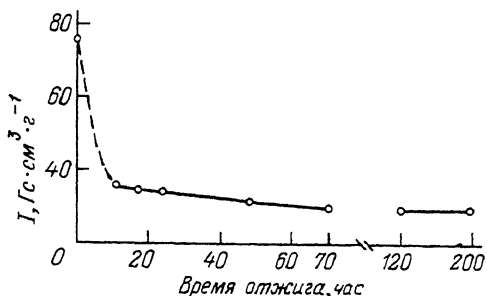


Рис. 2. Зависимость спонтанной намагниченности $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{O}_{3+\gamma}$ от времени отжига.

превышающем стехиометрическое. Время синтеза варьировали от 24 ч до 8 суток.

Рентгеновский микроанализ элементного состава, выполненный на приборе JXA-840, подтвердил вхождение рения в состав в стехиометрическом соотношении (примерно 10% от общего количества Mn+Re). Данные же рентгеновской дифрактометрии показали идентичность кристаллической структуры полученных образцов и образцов без

намагниченности образцов $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{O}_{3+\gamma}$ от времени отжига (при той же температуре 550°C). Для образца без рения ее величина составляет $75 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$. Спонтанная намагниченность образцов с рением значительно меньше и в начале зависит от времени отжига. Однако после отжига в течение 3 суток и более она не меняется. Зависимость спонтанной намагниченности от времени отжига, по-видимому, связана с медленным вхождением рения в кристаллическую решетку.

При ферромагнитном упорядочении полная намагниченность I единицы массы образца складывается из магнитных моментов трех- и четырехвалентных марганца и рения и должна быть равна $80 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$, т. е. в 4 раза больше наблюдаемой. Если рений не вносит ферромагнитного вклада, то намагниченность $I = 72 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$, т.е. приблизительно такая же, как и экспериментально наблюдаемая у образца без рения ($75 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$). Столь малая величина намагниченности образца с рением ($20 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$) могла бы объясняться ферромагнитным упорядочением только ионов рения, что маловероятно, так как ионы марганца находятся в тех же узлах кристаллической решетки, что и ионы рения и, как это уже упоминалось, электронная конфигурация магнитных оболочек марганца и рения одинакова. Следовательно, нет оснований считать, что марганец и рений вносят разные магнитные моменты. Если же присутствие рения в решетке замораживает спиновые моменты марганца и рения, как это наблюдается в солях рения, то намагниченность образца уменьшится приблизительно до $15 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$, т. е. станет близкой к экспериментально наблюдаемой. Экспериментальная величина $20 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$ может быть объяснена также возможным существованием неколлинеарной магнитной структуры с углом между магнитными моментами ионов около 150°C .

Список литературы

- [1] Ionker G. H., Van Santen J. H. // *Physica*. 1950. V. 16. N 3. P. 337—349.
- [2] Van Santen I. H., Ionker G. H. // *Physica*. 1950. V. 16. N 7. P. 559—560.
- [3] Рабкин Л. И., Соскин С. А., Эпштейн Б. Н. *Технология ферритов*. М.: Л., 1962. 358 с.

Институт кристаллографии РАН
Москва

Поступило в Редакцию
22 октября 1991 г.

УДК 548.0:535.37

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

СТРУКТУРА ИК ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЛЕЙКОСАПФИРА

В. И. Барышников, Т. А. Колесникова

Интерес к центрам окраски (ЦО) монокристаллов лейкосапфира (Al_2O_3) в инфракрасной (ИК) области спектра обусловлен достигнутой генерацией лазерного излучения в диапазоне (960—1100 нм) на ЦО, ответственных за полосу поглощения с максимумом λ_m на 840 нм [1]. В работе исследованы механизмы образования и структура данных центров.

Эксперименты проводились на образцах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, выращенных методами Вернейля и горизонтальной направленной кристаллизации. ЦО наводились нейтронным облучением, а также термохимически. Кроме того, в исходных кристаллах