

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  $550^\circ\text{C}$ ). 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  $150^\circ\text{C}$ .

#### 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

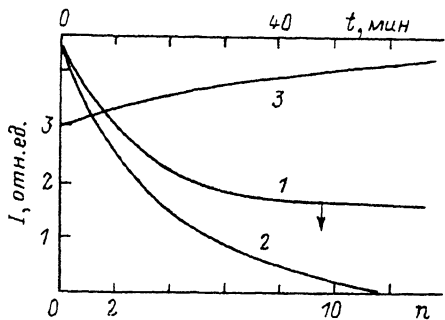
## СТРУКТУРА ИК ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЛЕЙКОСАПФИРА

*В. И. Барышников, Т. А. Колесникова*

Интерес к центрам окраски (ЦО) монокристаллов лейкосапфира ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в инфракрасной (ИК) области спектра обусловлен достигнутой генерацией лазерного излучения в диапазоне (960—1100 нм) на ЦО, ответственных за полосу поглощения с максимумом  $\lambda_m$  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

Рис. 1. Изменение интенсивности катодолуминесценции ( $I$ ) для полосы с  $\lambda_m = 1000$  нм от числа импульсов электронов  $n$  и фотолуминесценции для полос 1000 нм (2) и 560 нм (3) при возбуждении в полосе 441.3 нм от экспозиции воздействия в  $F$  полосе.



варьировался примесный состав ионов металлов редкоземельной и переходной группы: V, Cr, Ni, Ti и др. За концентрацией собственных и примесных дефектов следили по спектрам оптического поглощения и спектрально-кинетическим характеристикам люминесценции.

В экспериментах использовались импульсные пучки (250 кэВ, 0.05—2.0 кА/см<sup>2</sup>, 1 нс) с энергией электронов, не превышающей порог образования анионных и катионных вакансий [2]. Поэтому разрушение исследуемых ЦО, которое протекает с  $\tau < 1$  нс под действием радиационных импульсов (рис. 1, кривая 1), можно объяснить за счет их рекомбинации с наведенными горячими электронами или дырками. Известно [3], что зонные электроны в  $Al_2O_3$  создаются путем фотоионизации  $F$  центров (поглощение на  $\lambda_m = 206$  нм). Отсюда прямая возможность выявления зарядового состояния ЦО, поглощающих на 840 нм.

Кристалл  $Al_2O_3$ , окрашенный нейтронами с флюенсом  $10^{18}$  н/см<sup>2</sup>, дополнительно облучался электронами при 400 °С. В результате концентрация  $F^+$  центров (поглощение на  $\lambda_m = 230, 260$  нм), которые являются эффективными электронными ловушками, становится незначительной (рис. 2, кривая 6). Воздействие светом в  $F$  полосе для такого образца сопровождается практически полным разрушением изучаемых ЦО (рис. 1, кривая 2) за счет их взаимодействия с наведенными электронами. При этом концентрация нейтральных по заряду ЦО с полосой поглощения при 305 нм [4] возрастает. Эти результаты свидетельствуют о наличии положительного заряда у исследуемых центров. Вместе с тем в ходе электронной бомбардировки концентрация ЦО с максимумом поглощения на 840 нм с увеличением дозы устанавливается лишь на более низком

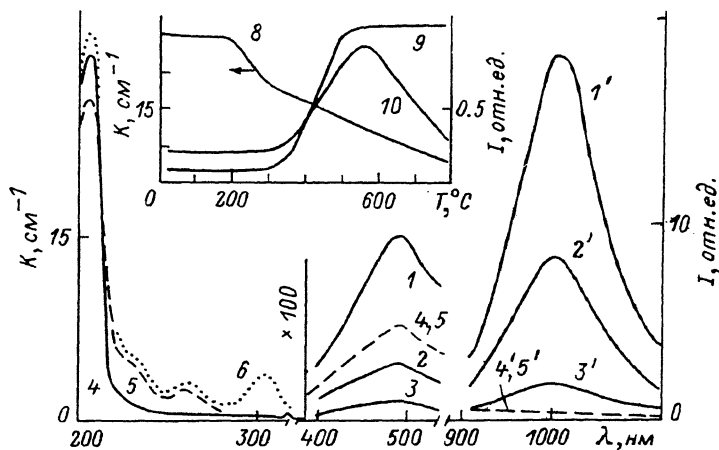


Рис. 2. Спектры кристаллов  $\alpha-Al_2O_3$  (1—6, 1'—4') и кривые изохронного отжига (8—10).

Спектры поглощения: неокрашенных с различной концентрацией  $Ti^{3+}$  (1—3), аддитивно окрашенного (4), аддитивно окрашенного после облучения светом в  $F$  полосе (5), нейтрально окрашенного после электронного облучения (6). Спектры катодолуминесценции: образцов (1—3), окрашенных нейтронами (1'—3'); аддитивно окрашенного (4); аддитивно окрашенного и обработанного  $F$  светом (5). Интенсивность поглощения  $F$  полосы (8), люминесценции  $Ti^{3+}$  ( $\lambda_m = 780$  нм,  $\tau = 3$  мкс, 300 К) (9) и исследуемых центров с  $\lambda_m = 1000$  нм ( $\tau = 40$  нс, 300 К) (10) в ходе изохронного отжига.

стационарном уровне (рис. 1, кривая 1). Это возможно только при обратных рекомбинациях с участием зонных дырок, а следовательно, данные ЦО имеют однократный положительный заряд.

В кристаллах лейкосапфира, выращенных из сырья разных партий, но окрашенных одним флюенсом и затем обработанных в одинаковых температурных режимах, наводится существенно различная концентрация исследуемых ЦО. Поскольку во всех номинально чистых и прошедших многократную зонную перекристаллизацию образцах наблюдаются примесные ионы V, Cr, Ti и др. [5], была изучена их роль в образовании ЦО с максимумом поглощения при 840 нм. Установлена прямая взаимосвязь последних с концентрацией ионов  $Ti^{3+}$  (рис. 2, кривые 1—3, 1'—3'). Другие примеси (V, Cr, Ni, Mn) не участвуют в образовании изучаемых центров.

Представляющие интерес ЦО наводятся в ходе нейтронного окрашивания. Поэтому необходимо выяснить тип собственных дефектов, входящих в состав этих центров. Примость металлов переходной группы встраивается в катионную подсистему решетки лейкосапфира, и в принципе возможно ее взаимодействие с ЦО V-типа (катионная вакансия в октаэдрическом поле ионов  $O^{2-}$ ). В данных экспериментах в образцах  $\alpha-Al_2O_3$  концентрация Ti задавалась на уровне  $3 \cdot 10^{-3}$  вес.%, а V,  $V^+$  и  $V^-$  ЦО наводились методом, изложенным в [6], и их регистрация осуществлялась по спектрам ЭПР и оптического поглощения. Обнаружено отсутствие корреляции между выходом исследуемых дефектов и концентрацией дырочных центров V-типа. Следовательно, ионы  $Ti^{3+}$  способны взаимодействовать с собственными дефектами анионной подсистемы, т. е. либо с центрами F-типа, либо междуузельными ионами кислорода  $O^{2-}$ . Варьируя концентрации F,  $F^+$ ,  $O_2^-$  центров и примесных ионов  $Ti^{3+}$  в  $\alpha-Al_2O_3$ , можно выявить структуру ЦО, поглощающих при 840 нм. Для этого производился изохронный отжиг кристалла лейкосапфира с примесью Ti ( $3 \cdot 10^{-3}$  вес.%), окрашенного флюенсом  $10^{18}$  н/см<sup>2</sup>. При этом нарастает концентрация примесных центров  $Ti^{3+}$  за счет их восстановления в катионные узлы решетки, а F и  $F^+$  ЦО разрушаются вследствие восстановления анионных узлов ионами  $O^{2-}$  (рис. 2, кривые 8—9). Взаимно обратный ход этих кривых формирует концентрационную зависимость исследуемых центров в ходе отжига (рис. 2, кривая 10) и свидетельствует о том, что поглощение на 840 нм связано с центрами  $Ti^{3+}$ , которые расположены в узлах решетки и возмущены F,  $F^+$  или  $O^{2-}$  радиационными дефектами. Для уточнения образец, легированный Ti ( $1.5 \cdot 10^{-3}$  вес.%), была окрашен термохимическим путем. Данный метод исключает появление междуузельных ионов  $O^{2-}$  и позволяет достичь концентрации F центров, сравнимой с нейтронно-окрашенными образцами (рис. 2, кривые 4, 6). Однако в этих кристаллах ЦО, обладающие полусой поглощения при 840 нм, не наблюдаются (рис. 2, кривые 4, 4'). Не наводятся исследуемые ЦО и при оптической ионизации F центров, когда создаются  $F^+$  центры (рис. 2, кривые 4, 5, 4', 5'). Поэтому ни F, ни  $F^+$  не могут входить в состав изучаемых дефектов.

Таким образом, можно утверждать, что в радиационно окрашенных кристаллах  $\alpha-Al_2O_3$  за оптическое поглощение с максимумом при 840 нм и излучение в полосе 1000 нм ответственны центры  $Ti^{3+} O^{2-}$  (примесные дефекты  $Ti^{3+}$ , возмущенные междуузельными ионами кислорода).

#### Список литературы

- [1] Мартынович Е. Ф., Токарев А. Г. // ЖТФ. 1985. Т. 55. № 10. С. 2038—1039.
- [2] Pelles G. P., Phillips D. C. // J. Nuclear Materials. 1979. V. 80. P. 207—214.
- [3] Lee K. H., Crawford J. H. // Appl. Phys. Lett. 1978. V. 33. N 4. P. 273—275.

- [4] Барышников В. И., Мартынович Е. Ф. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 4. С. 1259—1260.  
 [5] Барышников В. И., Мартынович Е. Ф. // Тез. докл. конф. «Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения». Львов, 1989. С. 22.  
 [6] Барышников В. И., Колесникова Т. А., Мартынович Е. Ф., Щелина Л. И. // Опт. и спектр. 1989. Т. 66. № 4. С. 930—932

Научно-исследовательский институт  
 прикладной физики  
 при Иркутском государственном университете

Поступило в Редакцию  
 16 марта 1990 г.  
 В окончательной редакции  
 23 октября 1990 г.

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

## ПАРАМЕТРЫ ТЕНЗОРА ГЭП В УЗЛАХ МЕДИ РЕШЕТКИ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Ф. С. Насрединов, В. Ф. Мастеров, П. П. Серегин, П. Алпамиев,  
 Е. Б. Шадрин, О. К. Щербатюк

Аливалентное замещение  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Sr}^{2+}$  приводит к появлению сверхпроводящего состояния в кристаллах  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Поэтому представляет интерес выявление роли дырок, возникающих при таком замещении и сопровождающих возникновение сверхпроводящего состояния. Распределение дырок по узлам кристаллической решетки можно установить по данным эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) [1]. После распада ядра  $^{67}\text{Cu}$  дочернее ядро  $^{67}\text{Zn}$  оказывается в узле меди и реализуется изовалентное замещение  $\text{Cu}^{2+}$  на  $\text{Zn}^{2+}$ , причем 3d-оболочка иона цинка оказывается полностью заполненной. Это позволяет из мессбауэровских спектров определить параметры тензора ГЭП, создаваемого в узлах меди ионами кристаллической решетки (главную компоненту  $eq_{\text{кр}}$  и параметр его асимметрии). Эти параметры в свою очередь могут быть рассчитаны в рамках модели точечных зарядов, учитывающей распределение зарядов по узлам кристаллической решетки. В принципе близкая ситуация реализуется при изовалентном замещении  $\text{Cu}^{2+}$  на  $^{57}\text{Co}^{2+}$ : после распада  $^{57}\text{Co}$  в узле меди образуется  $^{57}\text{Mn}^{3+}$ , причем в веществе с дырочной проводимостью, каким является  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , дочерний атом железа с большой вероятностью оказывается в состоянии  $\text{Fe}^{3+}$ , что позволяет из мессбауэровских спектров определить параметры кристаллического ГЭП.

Были синтезированы образцы  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.1, 0.15, 0.2$ ) и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4 : ^{57}\text{Co}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ , концентрация кобальта не превышала  $10^{18}$  ат./см<sup>3</sup>). Образцы были синтезированы по традиционной керамической технологии. Контрольные образцы были однофазными, имели структуру типа  $\text{K}_2\text{NiFe}_4$  с  $T_c = 25, 37, 27$  и менее 4.2 К для  $x = 0.1, 0.15, 0.2$  и 0.3 соответственно. Мессбауэровские спектры снимались при 295 ( $^{57}\text{Co}$ ) и 4.2 К ( $^{67}\text{Cu}$ ) с поглотителями  $\text{K}_4^{57}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $^{67}\text{ZnS}$ .

Мессбауэровские спектры образцов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  представляют собой квадрупольные триплеты (рис. 1, табл. 1), отвечающие центрам  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в нормальных узлах меди. Для образца с  $x = 0.2$  в спектре появляется дополнительный триплет (рис. 1, а), и его появление, по-видимому, связано с неоднородным распределением атомов стронция (см., например, [2]). Мессбауэровские спектры образцов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4 : ^{57}\text{Co}$  представляют собой квадрупольные дублеты (рис. 1, б), параметры которых (табл. 1) близки к параметрам мессбауэровских спектров образцов  $\text{La}_2\text{CuO}_4 : ^{57}\text{Co}$  [3], и по аналогии с авторами [3] спектры образцов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4 : ^{57}\text{Co}$  следует отнести к центрам  $^{57}\text{Mn}^{3+}$  в нормальных узлах меди.