

растании времени жизни электронов τ в зоне проводимости. Степень заполнения глубоких центров во многом определяет величину излучательной рекомбинации в материале. Концентрация центров в BGO зависит от чистоты исходных компонентов и условий роста монокристаллов. Для образцов хорошего оптического качества концентрация этих центров: $\Delta N \leq 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Авторы признательны К. С. Александрову и В. К. Малиновскому за внимание к работе, а также Э. И. Нуриеву за предоставленные для работы кристаллы.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Гусев В. А., Деменко С. И., Петров С. А. // Автометрия. 1988. № 5. С. 31—32.
- [2] Зейтц Ф. Современная теория твердого тела: Пер. с англ. М., 1949.
- [3] Гусев В. А., Петров С. А. // Автометрия. 1988. № 5. С. 15—19.
- [4] Анцыгин В. Д., Петров С. А., Нуриев Э. И. // Препринт № 553Ф Ин-та физики СО АН СССР. Красноярск, 1989. 24 с.
- [5] Рывкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М., 1963. 496 с.

Красноярский
государственный университет
Красноярск

Поступило в Редакцию
2 февраля 1989 г.
В окончательной редакции
17 мая 1989 г.

УДК 532.67

Физика твердого тела, том 31, в. 10, 1989
Solid State Physics, vol. 31, N 10, 1989

ФЕРРОМАГНЕТИЗМ ОРТОМАНГАНИТОВ AMnO_3

И. О. Троянчук, С. Н. Пастушонок

Существуют различные точки зрения на механизм обменных взаимодействий в ортоманганитах AMnO_3 . Согласно [1-3], положительный знак обмена $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ обусловлен «двойным обменом» с участием носителей тока. В работах [4, 5] участие носителей тока в обмене ставилось под сомнение. Согласно Гудинафу [6], обмен между ионами марганца положителен в случае динамического эффекта Яна—Теллера и отрицателен в случае кооперативного статического эффекта Яна—Теллера. В [7] предположено, что знак обмена определяется углом связи $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$, а не типом эффекта Яна—Теллера. Угол связи $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ уменьшается с уменьшением радиуса А-катиона [6, 8].

В настоящей работе исследуется изменение магнитных свойств в зависимости от природы А-катиона. Исследовались серии образцов $\text{A}_{1-x}\text{C}_x^{2+}(\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+})\text{O}_3$ (А — редкоземельный ион, Bi^{3+} ; $\text{C}=\text{Ca}, \text{Pb}$), полученных по обычной керамической технологии [4], и серии твердых растворов внедрения $\text{A}_{1-x}^{3+}\text{C}_x^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_{3-x/2}$, полученных под высоким давлением и температуре 1000—1400 °С. Подробности синтеза в случае, если $\text{A}=\text{La}$, в [5]. Среднее окислительное число ионов марганца, определенное по методике, разработанной в [9], соответствует выше предложенным химическим формулам. Кроме того, состав контролировался комплексом рентгенографических и термогравиметрических исследований, а также путем измерения плотности образцов. В образцах, полученных под высоким давлением, компенсация заряда происходит за счет заполнения позиций, вакантных для структуры идеального перовскита ABO_3 .

Рентгенографические измерения проведены на дифрактометре ДРОН-3 в FeK_α -излучении. Динамическая восприимчивость измерялась мостом взаимной индукции, намагниченность — на вибрационном магнитометре. Измерения электропроводности проведены четырехконтактным методом.

Для измерений использовали однофазные (точность 3 %) образцы. В результате исследований установлено следующее.

1) Температуры перехода в ферромагнитное состояние образцов $A_{0.6}Pb_{0.4}(Mn_{0.6}^{3+}Mn_{0.4}^{4+})O_3$ ($A=La, Pr, Nd, Sm$) равны 340, 240, 186 и 100 К соответственно. В случае $A=Ho^{3+}$ ферромагнетизм не наблюдался вплоть до 4.2 К. Температуры Кюри твердых растворов внедрения $A_{0.6}Pb_{0.4}Mn^{3+}O_{2.8}$ ($A=La, Pr, Nd, Sm$) 345, 230, 165 и 100 К соответственно. Удельные намагниченности при 78 К для соответствующих образцов обеих серий также близки по величине. Для $A_{1-x}^{3+}Ca_x^{2+}(Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+})O_3$ ($A=Pr, Nd$) максимальные $T_c=131$ и 116 К и удельные намагниченности при 78 К найдены для составов $x=0.2$. В случае твердых растворов внедрения максимальные температуры Кюри 120 и 115 К обнаружены у составов $x=0.4$. Из перечисленных фактов следует, что величина обмена $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$ приблизительно равна обмену между разновалентными ионами

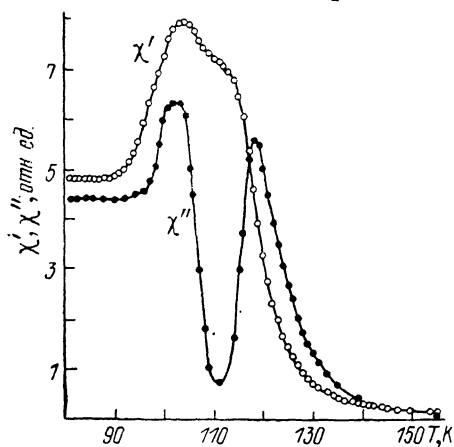


Рис. 1. Зависимость χ'' от температуры мнимой χ'' и действительной χ' частей динамической восприимчивости $Nd_{0.8}Ca_{0.2}(Mn_{0.8}^{3+}Mn_{0.2}^{4+})O_3$.

Частота 1000 Гц, амплитуда магнитного поля 2 Э.

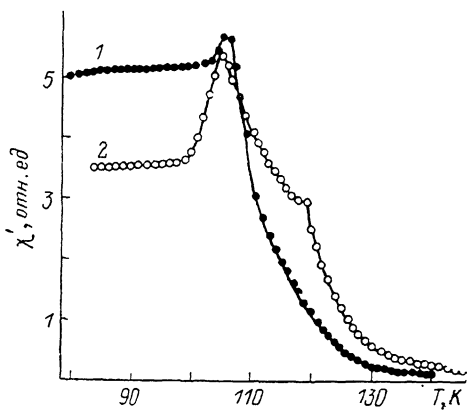


Рис. 2. Зависимость от температуры действительной части восприимчивости образцов $x=0.1$ (1) и 0.15 (2).

Значения восприимчивости образца $x=0.15$ уменьшены в 2 раза.

марганца и знак обменов меняется с положительного на отрицательный при уменьшении радиуса редкоземельного иона.

2) Степень искажения элементарной ячейки обеих серий манганитов увеличивается с уменьшением радиуса А-катиона. Соединения с $A=La, Pr, Nd$ ($x=0.4$) характеризуются относительно небольшой величиной O -орторомбических искажений ($a < c/\sqrt{2} < b$). В случае $A=Sm, Gd, Tb, Dy$ наблюдались O' -орторомбические искажения ($c/\sqrt{2} < a < b$). Степень искажения, как правило, у твердых растворов внедрения несколько меньше, чем у соответствующих растворов замещения. Необходимо отметить интересный факт: $Bi_{0.6}Pb_{0.4}Mn^{3+}O_{2.8}$ является кубическим с $a=3.92 \text{ \AA}$, тогда как элементарная ячейка $Bi_{0.6}Pb_{0.4}(Mn_{0.6}^{3+}Mn_{0.4}^{4+})O_3$ сильно искажена. В обоих соединениях спонтанного магнитного момента при 78 К не обнаружено.

3) Удельное сопротивление $A_{0.6}Pb_{0.4}(Mn_{0.6}^{3+}Mn_{0.4}^{4+})O_3$ при 293 К плавно увеличивается с уменьшением радиуса А-катиона от 10^{-2} ($A=La$) до $10^2 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ($A=Ho$). Соединения $A_{0.6}Pb_{0.4}Mn^{3+}O_{2.8}$ характеризуются высоким удельным сопротивлением от 10^4 ($A=La$) до $10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ($A=Tb$). Металлический характер зависимости $\rho(T)$ наблюдался только у соединений лантана. Переход к металлическому типу проводимости качественно не влияет на характер обменных взаимодействий. Корреляция электрических и магнитных свойств в ряду $A_{0.6}Pb_{0.4}(Mn_{0.6}^{3+}Mn_{0.4}^{4+})O_3$ может быть обусловлена тем, что вероятность перескока носителя тока на соседний

узел и величина обмена определяются степенью перекрытия e_g орбиталей марганца и $2p$ -орбиталей кислорода.

4) Изучение динамической восприимчивости $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x^{2+}(\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+})\text{O}_3$ выявило фазовый переход ниже температуры Кюри для образцов состава $0.15 \leq x \leq 0.25$ (рис. 1). В образце состава $x=0.1$ в отличие от образцов $0.15 \leq x \leq 0.25$ наблюдался только один пик мнимой части восприимчивости χ'' (рис. 2). Низкотемпературные максимумы восприимчивости в образцах $0.15 \leq x \leq 0.25$ совпадают по температуре с максимумом восприимчивости образца $x=0.1$. В образце $x=0.3$ наблюдался один максимум восприимчивости, температура которого совпадает с высокотемпературными максимумами образцов $0.15 \leq x \leq 0.25$. Поэтому можно предположить, что образцы $0.15 \leq x \leq 0.25$ состоят из доменов различных магнитных фаз. Интенсивность низкотемпературного максимума действительной части восприимчивости уменьшается с ростом концентрации ионов Mn^{4+} , а интенсивность высокотемпературного максимума увеличивается. Это находится в соответствии со сделанным предположением. Длительный отжиг образцов при 800°C не повлиял на результаты магнитных измерений.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] De Geenes P. C. // Phys. Rev. 1960. V. 118. N 1. P. 141—158.
- [2] Lotgering F. K. // Phil. Res. Repts. 1970. V. 25. P. 8—16.
- [3] Jirak Z., Kroupička S., Šimša Z. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1985. V. 53. N 1. P. 151—166.
- [4] Bokov V. A., Grigoryan N. A., Bryzhina M. F. et al. // Phys. St. Sol. 1968. V. 28. N 2. P. 835—848.
- [5] Троянчук И. О., Балыко Л. В., Бычков Г. Л. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 4. С. 292—293.
- [6] Гудинаф Д. Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1968. 348 с.
- [7] Havinga E. E. // Phil. Res. Repts. 1966. V. 21. N 2. P. 432—444.
- [8] Белов К. П. Редкоземельные магнетики и их применение. М.: Наука, 1980. 240 с.
- [9] Novak J., Coutová P. // Chem. zvesti. 1969. V. 23. N 1. P. 61—69.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН БССР
Минск

Поступило в Редакцию
16 февраля 1989 г.
В окончательной редакции
17 мая 1989 г.

УДК 537.635

Физика твердого тела, том 31, в. 10, 1989
Solid State Physics, vol. 31, N 10, 1989

ЭФФЕКТЫ НИЗКОЙ СИММЕТРИИ В ЭПР КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА

В. А. Важенин, А. П. Потапов

В работе [1] сообщалось о наблюдении несовпадения экстремумов азимутальных угловых зависимостей резонансных положений и пиковых интенсивностей спектра ЭПР Eu^{2+} в SrMoO_4 , имеющем структуру шеелита, при $H \perp S_4$. Причиной такого эффекта оказалась сильная угловая зависимость ширины линии ЭПР (рис. 1), аналогичная наблюдаемой для Mn^{2+} в RbMoO_4 [2]. На рис. 2 приведены результаты измерений ширины линии ионов Gd^{3+} в кристаллах SrMoO_4 и CaWO_4 , также демонстрирующие несовпадение экстремумов угловой зависимости ширины линии с главными осями тонкой структуры.

Для ионов, находящихся в безинверсных позициях кристалла, разрешено линейное взаимодействие с электрическим полем, что должно