

Сравнение с результатами работ [2—4, 8] показывает, что КСМ в лазере на красителе в отличие от лазеров на других активных средах (твердотельных [2—4] или газовых [8]) возможна лишь в специальных резонаторах, обеспечивающих разрежение спектра генерации. Отличительной особенностью по сравнению с твердотельными лазерами является малое время установления режима КСМ. Несмотря на большие различия в параметрах активных сред (ширина и характер линии люминесценции, времена релаксации, механизм возникновения инверсной населенности и пр.), границы области существования режима КСМ близки по параметру  $\nu$ .

Таким образом, рассмотренный способ синхронизации мод отличается простой реализацией и позволяет получать СКИ в лазерах на красителях при перестройке частоты излучения в достаточно широком диапазоне.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Качмарек Ф. Введение в физику лазеров. М., 1981. [2] Кравцов Н. В., Сидоров В. А., Сусов А. М. // Письма в ЖТФ. 1977. 3, № 3. С. 126—129. [3] Кравцов Н. В., Сидоров В. А., Сусов А. М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3, Физ. Астрон. 1980. 21, № 1. С. 82—85. [4] Корниенко Л. С., Кравцов Н. В., Ларионцев Е. Г., Сидоров В. А. // Письма в ЖТФ. 1980. 6, № 12. С. 733—736. [5] Корниенко Л. С., Ларионов Е. Г., Сидоров В. А. // Квант. электроника. 1980. 7, № 6. С. 1213—1218. [6] Toyokatsu Miyahita // Japan J. Appl. Phys. 1984. 23, № 2. P. 197—199. [7] Справочник по лазерам / Под ред. А. М. Прохорова. М., 1978. Т. 2. [8] Vambini A., Burlamacchi P. // J. Appl. Phys. 1968. 39, N 10. P. 4864—4865.

Поступила в редакцию  
24.10.86

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1987. Т. 28, № 4

## ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 537.622.5

### МАГНИТНЫЕ И МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НОВЫХ АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $RFeGe_2O_7$ ( $R=La-Gd$ )

Б. В. Милль, З. А. Казей, С. И. Рейман, С. А. Тамазян, Ф. Д. Хамдамов,  
Л. Ю. Быкова

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

В синтезированных соединениях  $LaAlGe_2O_7$ ,  $NdAlGe_2O_7$  и  $NdGaGe_2O_7$  (пр. гр.  $P2_1/m$ ,  $Z=4$ ) [1] редкоземельные (РЗ) ионы занимают позиции с координационным числом (к. ч.) 9 (трехшапочные тригональные призмы), ионы  $Al^{3+}$  и  $Ga^{3+}$  находятся в тригональных бипирамидах (к. ч. 5), ионы  $Ge^{4+}$  — в кислородных тетраэдрах, объединенных в диортогруппы  $[Ge_2O_7]$ . Наши исследования показали, что такие германаты образуются с РЗ ионами от  $La^{3+}$  до  $Dy^{3+}$ . В данной работе сообщается о получении аналогичных соединений с  $Fe^{3+}$  —  $RFeGe_2O_7$  ( $R=La-Gd$ ) и изучении их магнетизма с помощью измерения магнитных и упругих свойств и техники ЯГР.

Рентгеновски однофазные образцы для исследований приготовлены твердофазным синтезом из оксидов при  $1200^\circ C$ . Параметры моноклинной ячейки соединений и рассчитанные плотности приведены в таблице. Образцы для мёссбауэровских исследований обогащены  $^{57}Fe$  до 10%.

При комнатной температуре мёссбауэровские спектры  $^{57}Fe$  для всех  $RFeGe_2O_7$  имеют форму квадрупольного дублета (рис. 1, а) с близкими параметрами. Изомерный сдвиг относительно нитропрусида натрия  $\delta = (0,57 \pm 0,01)$  мм/с, квадрупольное расщепление  $\Delta$  монотонно увеличивается от  $(1,03 \pm 0,02)$  мм/с для  $LaFeGe_2O_7$  до  $(1,19 \pm 0,02)$  мм/с для  $GdFeGe_2O_7$ . Величина изомерного сдвига соответствует  $Fe^{3+}$  в оксидных соединениях и лежит между значениями  $\delta$  для  $Fe^{3+}$  в октаэдрических и тетраэдрических позициях ферритов-гранатов [2]. Большая величина  $\Delta$  свидетельствует о значительном градиенте электрического поля в месте нахождения ядра  $^{57}Fe$ , сравнимом с градиентом поля для тетраэдрических позиций в ферритах-гранатах.

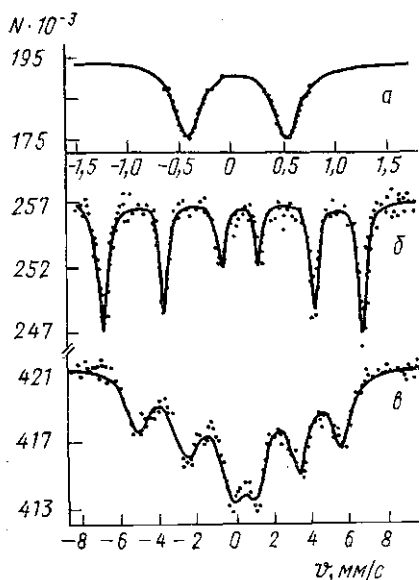
В области  $T=7-9$  К в спектрах  $^{57}Fe$  в соединениях  $RFeGe_2O_7$  ( $R=La, Sm, Eu, Gd$ ) появляется сверхтонкая (СТ) структура в виде зеемановского секстета, свиде-

Рентгенографические и магнитные характеристики соединений RFeGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

| Соединение                         | Параметры элементарной ячейки |                    |                    |                       | $d_{x^2}$ ,<br>г/см <sup>3</sup> | $T_N$ , К<br>(±0,5) | $-\theta_p$ , К<br>(±1) | $\mu_{эфф}$ ,<br>мБ | $B_{ст}$ , кЭ<br>(±10) |
|------------------------------------|-------------------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|----------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|------------------------|
|                                    | $a$ , Å<br>(±0,01)            | $b$ , Å<br>(±0,01) | $c$ , Å<br>(±0,01) | $\beta$ , °<br>(±0,2) |                                  |                     |                         |                     |                        |
| LaFeGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 7,32                          | 6,66               | 13,07              | 117,4                 | 5,31                             | 7                   | 37                      | 6,0                 | 392                    |
| PrFeGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 7,27                          | 6,62               | 13,03              | 117,4                 | 5,41                             | 4,5                 | 24                      | 6,8                 | —                      |
| NdFeGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 7,22                          | 6,60               | 12,96              | 117,3                 | 5,53                             | 4,5                 | 24                      | 6,7                 | —                      |
| SmFeGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 7,18                          | 6,59               | 12,93              | 117,3                 | 5,66                             | 6,5                 | 45                      | 6,6                 | 465                    |
| EuFeGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 7,16                          | 6,58               | 12,88              | 117,4                 | 5,73                             | 6,5                 | 46                      | 6,8                 | 380                    |
| GdFeGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 7,14                          | 6,57               | 12,81              | 117,4                 | 5,85                             | 8,5                 | 10                      | 9,3                 | 497                    |

тельствующая о магнитном упорядочении. Для соединений с La, Sm, Eu линии секстета сильно уширены при 5 К (рис. 1, а), что указывает на релаксацию магнитного момента <sup>57</sup>Fe<sup>3+</sup>, и только в случае GdFeGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> спектры при T < 8 К представляют собой зеемановский секстет с узкими линиями (рис. 1, б). Причины такого различия в настоящее время не ясны. Для PrFeGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и NdFeGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> температура магнитного упорядочения T<sub>N</sub> < 5 К, так как при 5 К спектр <sup>57</sup>Fe<sup>3+</sup> сохраняет дублетную форму (у PrFeGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> линии несколько уширены).

Из мёссбауэровских спектров RFeGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (R=La, Sm, Eu, Gd) при 5 К определены изомерный сдвиг δ, квадрупольное расщепление Δ и величина СТ магнитного поля B<sub>СТ</sub> (см. таблицу). Для всех соединений δ = (0,70 ± 0,04) мм/с. Величина B<sub>СТ</sub> при 5 К для GdFeGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> находится между значениями B<sub>СТ</sub> для Fe<sup>3+</sup> в октаэдрическом и тетраэдрическом окружениях в ферритах-гранатах [2].



Пониженное значение (B<sub>СТ</sub>) для остальных соединений, по-видимому, объясняется релаксационными эффектами, так как из-за флуктуаций магнитного момента вблизи T<sub>N</sub> величина B<sub>СТ</sub> уменьшается за счет усреднения по направлению. Эти же эффекты приводят к уширению резонансных линий. Величина Δ при 5 К надежно определяется только для GbFeGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; Δ = (0,41 ± 0,05) мм/с, что почти вдвое меньше, чем при 293 К. Так как величина градиента электрического поля практически не зависит от температуры, уменьшение Δ связано с отклонением главной оси тензора градиента поля от направления СТ магнитного поля. В приближении аксиальной симметрии с учетом множителя (3cos<sup>2</sup>θ - 1)/2

Рис. 1. Мёссбауэровские спектры <sup>57</sup>Fe в GdFeGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> при 293 (а) и 5 К (б) и LaFeGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> при 5 К (в). Точки — эксперимент, сплошная кривая — аппроксимация МНК линиями лоренцевой формы

в гамильтонiane СТ взаимодействия можно оценить угол между ними: θ ≅ 48°.

С целью выяснения характера магнитного упорядочения и оценки величин обменных взаимодействий Fe<sup>3+</sup> — Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> — R<sup>3+</sup> и R<sup>3+</sup> — R<sup>3+</sup> в RFeGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> исследованы магнитные свойства этих соединений. Магнитную восприимчивость и намагниченность измеряли на вибромагнитометре со сверхпроводящим соленоидом в полях до 60 кЭ.

Намагниченность LaFeGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, содержащего один сорт магнитных ионов Fe<sup>3+</sup>, линейно зависит от H при всех исследованных температурах, а магнитный момент на молекулу при 4,2 К в поле 60 кЭ составляет ~1,2 μ, что свидетельствует о существовании антиферромагнитных взаимодействий Fe<sup>3+</sup> — Fe<sup>3+</sup>. Температурная зависимость обратной молярной восприимчивости χ<sub>m</sub><sup>-1</sup> для LaFeGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, как видно из рис. 2, а, обнаруживает небольшой излом при T<sub>N</sub> ≅ 7 К. При T > T<sub>N</sub> восприимчивость следует закону Кюри—Вейса с парамагнитной температурой θ<sub>p</sub> = -37 К и эффективным магнитным моментом μ<sub>эфф</sub> = 6,0 мБ. Это соответствует моменту Fe<sup>3+</sup>: μ<sub>эфф</sub><sup>теор</sup> = gμ<sup>Б</sup>

$\sqrt{S(S+1)} = 5,92 \mu_B$ . Соединение  $GdGaGe_2O_7$ , содержащее только магнитные ионы  $Gd^{3+}$ , остается парамагнитным вплоть до 4,2 К. Магнитная восприимчивость этого образца при 4,2 К на полтора порядка больше и следует закону Кюри—Вейса при  $T < 20$  К с  $\theta_p = 0$  К и  $\mu_{эфф} = 8,2 \mu_B$  ( $\mu_{эфф}^{теор} = 7,94 \mu_B$ ). Это показывает, что обменное взаимодействие  $R^{3+}-R^{3+}$  в  $RFeGe_2O_7$  существенно меньше взаимодействия  $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ .

Исследование магнитных свойств соединений, содержащих кроме  $Fe^{3+}$  магнитные РЗ ионы, показывает, что в них помимо взаимодействия  $Fe^{3+}-Fe^{3+}$  имеется сравнимое по величине антиферромагнитное взаимодействие  $Fe^{3+}-R^{3+}$ . Магнитный

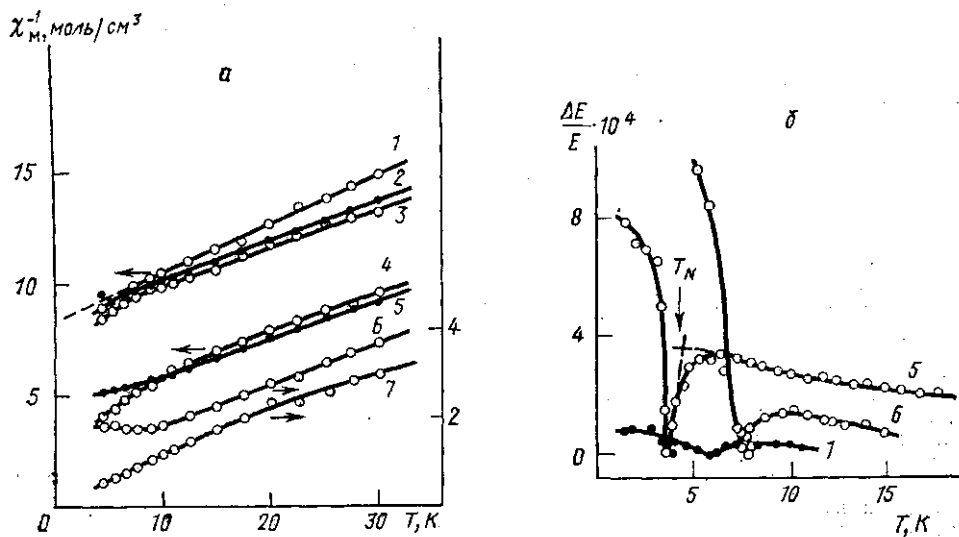


Рис. 2. Температурные зависимости обратной молярной восприимчивости  $\chi_m^{-1}$  (а) и модуля Юнга  $\Delta E/E$  (б) для  $RFeGe_2O_7$  (1 — La, 2 — Sm, 3 — Eu, 4 — Nd, 5 — Pr, 6 — Gd) и  $GdGaGe_2O_7$  (7)

момент  $RFeGe_2O_7$  при 4,2 К в поле 60 кЭ существенно меньше магнитного момента насыщения. Зависимости  $\chi_m^{-1}(T)$  при  $T > 10$  К следуют закону Кюри—Вейса (а не закону Нееля, как следовало бы ожидать для магнетика с неэквивалентными магнитными ионами), причем  $\theta_p$  меняются от  $-46$  К для  $EuFeGe_2O_7$  до  $-9$  К для  $GdFeGe_2O_7$  (см. таблицу). При  $T < 10$  К зависимости  $\chi^{-1}$  для  $RFeGe_2O_7$  отклоняются от линейных и имеют слабо выраженные аномалии, не позволяющие надежно определить температуру упорядочения  $T_N$ .

Отметим, что при 4,2 К величины  $\chi$  для  $RFeGe_2O_7$  с магнитными РЗ ионами и  $LaFeGe_2O_7$  сравнимы (отличаются в 2—4 раза). Это означает, что  $R^{3+}$ -подрешетка связана антиферромагнитно за счет  $Fe^{3+}-R^{3+}$  взаимодействия. Если бы последнее было пренебрежимо мало по сравнению с  $Fe^{3+}-Fe^{3+}$  взаимодействием,  $R^{3+}$ -подрешетка оставалась бы парамагнитной, давая определяющий вклад в магнитную восприимчивость при низких температурах. При этом величина  $\chi$  была бы существенно больше, как в случае  $GdGaGe_2O_7$ , где Gd-подрешетка является парамагнитной.

С целью определения температуры магнитного упорядочения соединений  $RFeGe_2O_7$  были проведены измерения модуля Юнга  $E$  методом составного вибратора (рис. 2, б). Зависимости  $E(T)$  исследованных образцов обнаруживают аномалии, характерные для фазового перехода II рода парамагнитная—антиферромагнитная фаза. Температуры  $T_N$ , определенные по аномалиям  $E$  (см. рис. 2, б) и из мессбауэровских измерений (см. таблицу), согласуются между собой. Вклад в  $E$  за счет магнитного упорядочения  $Fe^{3+}$ -подрешетки в  $LaFeGe_2O_7$  на порядок меньше, чем в соединениях с магнитными РЗ ионами. Это объясняется, по-видимому, тем, что взаимодействие  $Fe^{3+}-Fe^{3+}$  и  $Fe^{3+}-R^{3+}$  сравнимы. В этом случае упорядочение  $Fe^{3+}$ -подрешетки сопровождается возникновением эффективного обменного поля на РЗ ионах, дающих за счет большого магнитоупругого взаимодействия основной вклад в аномалию  $E$  при упорядочении.

Таким образом, установлено, что в соединениях  $RFeGe_2O_7$  с легкими РЗ ионами при температурах 5—9 К наблюдается одновременное антиферромагнитное упорядо-

чение  $Fe^{3+}$  и  $R^{3+}$  ионов. Представляет интерес дальнейшее изучение этих соединений, прежде всего спиновых структур, с помощью дифракции нейтронов.

Авторы выражают благодарность В. И. Соколову за проявленный интерес и полезное обсуждение результатов работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Jarchow O., Klaska K.-H., Schenk-Strauß H. // Z. Krist. 1985. 172, N 3—4. P. 159—166. [2] Любутин И. С. // Физика и химия ферритов / Под ред. К. П. Белова и Ю. Д. Третьякова. М., 1973. С. 68—97.

Поступила в редакцию  
16.09.86

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1987. Т. 23, № 4

УДК 537.226.33

## ВЛИЯНИЕ $\gamma$ -ИЗЛУЧЕНИЯ НА ТЕПЛОЕМКОСТЬ И СПОНТАННУЮ ПОЛЯРИЗАЦИЮ КРИСТАЛЛОВ ДИГЛИЦИННИТРАТА

Б. А. Струков, З. В. Савилова, С. А. Тараскин

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

Кристаллы диглициннитрата  $(NH_2CH_2COOH)_2HNO_3$  (ДГН) при  $T=206,5$  К испытывают фазовый переход второго рода типа «порядок—беспорядок» с изменением симметрии  $2/m \rightarrow m$  [1, 2]. Физические свойства в области фазового перехода удовлетворительно следуют теории Ландау [3—5]. Характерной особенностью диэлектрической проницаемости является большой доменный вклад в полярной фазе [3, 4]. В настоящей работе исследовались температурные зависимости теплоемкости, диэлектрической проницаемости и спонтанной поляризации  $\gamma$ -облученных кристаллов ДГН. Методика измерений аналогична использованной в работах [4, 5]. Облучение кристаллов проводилось при комнатной температуре.

Кривая теплоемкости для чистого кристалла имеет типичный  $\lambda$ -пик с избыточной теплоемкостью в интервале  $90 \div 206,5$  К [4]. При  $T_K=206,5$  К наблюдается скачок теплоемкости. Воздействие  $\gamma$ -излучения приводит к следующим эффектам: 1) размытию фронта скачка теплоемкости и уменьшению его высоты; 2) понижению температуры фазового перехода  $T_K$ ; 3) уменьшению избыточной энергии фазового перехода, рассчитанной по формуле

$$\Delta Q = \int_0^{\infty} (c_p(T) - c_{рег}(T)) dT, \quad (1)$$

где  $c_p$  — теплоемкость при постоянном давлении,  $c_{рег}$  — регулярная часть теплоемкости.

Скорость уменьшения  $T_K$  с ростом дозы облучения  $D$  от 1 до 10 МР снижалась от 0,5 до 0,1 К/МР. При больших дозах  $T_K$  стабилизировалась, затем вновь начинала повышаться (рис. 1). Следует отметить, что в кристаллах триглицинсульфата (ТГС), имеющего фазовый переход при  $T_K=322$  К, с ростом дозы происходило понижение  $T_K$  линейно со скоростью 1—2 К/МР [6] и при дозе 30 МР спонтанная поляризация исчезала. Таким образом, изменение температуры фазового перехода в кристаллах ДГН, облученных при комнатной температуре, имеет более слабую дозовую зависимость, чем в кристаллах ТГС.

Дозовые зависимости величины  $\Delta Q/\Delta Q_0$  ( $\Delta Q_0$  — энергия фазового перехода необлученного кристалла) для двух различных интенсивностей потока излучения изображены на рис. 2. При  $I=450$  Р/с доза облучения накапливалась постепенно, при  $I=650$  Р/с исследовалось влияние больших разовых доз. Видно, что при большей интенсивности излучения  $\Delta Q$  изменяется сильнее.

Предполагалось, что при облучении кристаллов ДГН при комнатной температуре (в параэлектрической фазе) в образце создаются хаотически ориентированные дефекты [7]. Сравнение с данными для кристаллов с поляризованными дефектами (кристаллы ТГС, облученные в сегнетофазе [6]) показывает, что одинаковому смещению  $T_K$  соответствует примерно одинаковое размытие области фазового перехода. Поскольку структуры ДГН и ТГС сходны, то можно предполагать, что для обоих кристаллов смещение  $T_K$  одинаковым образом зависит от концентрации дефектов. Поэтому образующиеся в кристаллах ДГН при облучении в парафазе дефекты нель-