

при этом неизменным), поэтому среднее по образцу  $R_c$ , фиксируемое рентгенографически, монотонно уменьшается. По-иному ведет себя  $N(0)$ . С увеличением концентрации водорода  $N(0)$  в исходной фазе по-прежнему уменьшается, в то время как в новой фазе за счет указанной выше перестройки  $N(\epsilon)$  она увеличивается. Поэтому средняя по образцу  $N(0)$  вначале уменьшается (за счет старой фазы) при наводороживании, а затем увеличивается за счет преобладающего содержания новой фазы.

Наводороживание до концентраций, больших  $\geq 0.14$ , не проводилось, ввиду того что при этой концентрации процесс структурной релаксации практически заканчивается.

Представленные результаты показывают, что концентрационная зависимость исследованных величин, так же как и степень ближнего порядка, различна для МС  $(\text{Re}_{90}\text{Ta}_{10})_{1-x}\text{H}_x$  с  $x > 0.05$  и  $x < 0.10$ . Этот факт отражает наличие двух различных аморфных фаз, и поэтому можно утверждать, что водород стимулирует образование нового аморфного состояния.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Золотухин И. В. Физические свойства аморфных металлических материалов. М.: Металлургия, 1986. 175 с.
- [2] Веркин Б. И., Бенгус В. З., Брауде И. С., Табачникова Е. Д. // ФНТ. 1984. Т. 10. С. 1098—1102.
- [3] Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото Х. Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
- [4] Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975. 432 с.
- [5] Золотухин И. В., Федоров В. М., Железный В. С., Бармин Ю. В. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. № 3. С. 134—136.
- [6] Williams A., Johnson W. L. // J. Non-Cryst. Solids. 1979. V. 34. N 1. P. 121—126.
- [7] Золотухин И. В., Железный В. С., Рудый С. Д., Федоров В. М. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 4. С. 1241—1243.
- [8] Сверхбыстрая закалка жидких сплавов / Под ред. Г. Германа. М.: Металлургия, 1986. 366 с.
- [9] Вонсовский С. В., Изюмов Ю. А., Курмаев Э. З. Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений. М.: Наука, 1977. 283 с.
- [10] Андриевский Р. А., Уманский Я. С. Фазы внедрения. М.: Наука, 1977. 240 с.
- [11] Физическое металловедение / Под ред. Р. У. Кана. М.: Металлургия, 1987. Т. 1. 636 с.
- [12] Де Жен П. Сверхпроводимость металлов и сплавов. М.: Мир, 1968. 280 с.

Воронежский  
политехнический институт  
Воронеж

Поступило в Редакцию  
18 апреля 1988 г.  
В окончательной редакции  
20 сентября 1988 г.

УДК 535.37

Физика твердого тела, том 31, в. 4, 1989  
Solid State Physics, vol. 31, № 4, 1989

## ЭКСИТОННЫЕ И ОСТОВНО-ВАЛЕНТНЫЕ ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛАХ $\text{BaF}_2\text{—LaF}_3$

А. В. Головин, Е. Н. Мельчаков, В. В. Михайлин, П. А. Родный,  
М. А. Терехин

Фторид бария при высокоэнергетическом возбуждении (рентгеновское, гамма-кванты) обладает двумя видами собственного излучения. Полосу рентгенолюминесценции (РЛ) 4.0 эВ с временем высвечивания микросекундного диапазона относят к известному в ионных кристаллах излучению триплетных экситонов [1]. За субнаносекундные коротковолновые полосы люминесценции (5.6 и 6.4 эВ) ответствен, как показали недавние

исследования [2-4], новый вид оптической флуоресценции — излучательные переходы между остоной ( $5p$ ,  $Ba^{2+}$ ) и валентной ( $2p$ ,  $F^-$ ) зонами кристалла. В настоящей работе с целью развития представлений о процессах преобразования энергии во фториде бария исследовались свойства кристаллов с высоким (0.29—0.39) содержанием  $LaF_3$ . Введение ионов  $La^{3+}$ , изоэлектронных ионам  $Ba^{2+}$ , должно оказывать влияние на компоненты собственного излучения  $BaF_2$ . Известно, что система  $BaF_2-LaF_3$  сохраняет структуру флюорита при максимальных среди редкоземельных ионов концентрациях примеси [5].

Спектрально-кинетические параметры люминесценции кристаллов измерялись при возбуждении короткими (10 нс) рентгеновскими (30 кэВ) импульсами в диапазоне температур 77—850 К, использовался также стационарный режим возбуждения РЛ. Для измерения спектров возбуждения использовался источник синхротронного излучения Сибирь-1 [6], эксперименты проводились при 77—295 К.

Спектры РЛ  $BaF_2-LaF_3$  (рис. 1) содержали субнаносекундные полосы 5.4 и 4.8 эВ и длительную составляющую с максимумом при 3.7 эВ. Из-за

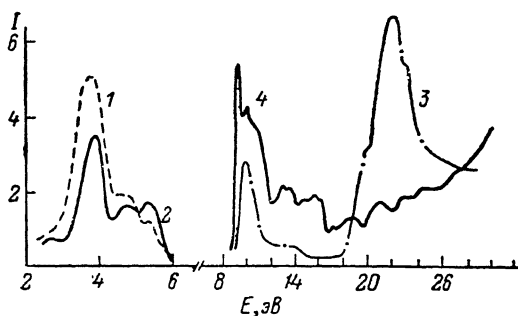


Рис. 1. Спектры РЛ  $BaF_2-LaF_3$  (0.31) при 77 (1) и 295 К (2), спектры возбуждения люминесценции  $BaF_2-LaF_3$  (0.39) (3) и  $BaF_2$  (4),  $T=295$  К.

близости полос длительной и короткой составляющих люминесценции спектр возбуждения (кривая 3) измерялся интегрально, однако есть основания полагать, что возбуждение в области 10 эВ ответственно за полосу излучения 3.7 эВ, а при  $h\nu \geq 18$  эВ в основном за полосы 5.4 и 4.8 эВ. Температурное (кривые 1, 2) и концентрационное изменение (уменьшение) интенсивности свечения в области 3.7 эВ сопровождалось соответствующим изменением полосы возбуждения 10 эВ. Полоса 10 эВ  $BaF_2-LaF_3$  (кривая 3) лежит в области образования экситонов в кристалле; следовательно, излучение 3.7 эВ носит экситонный характер. Температурное (рис. 2, 1) или концентрационное изменение интенсивности коротковолновых полос излучения сопровождалось адекватным изменением полосы возбуждения в области  $h\nu \geq 18$  эВ. Соответствие порогов возбуждения коротких составляющих люминесценции в  $BaF_2$  [2] и в  $BaF_2-LaF_3$  позволяет отнести полосы 5.4 и 4.8 эВ к остоно-валентным переходам (в случае фотонного умножения электронов должны быть  $h\nu \geq 21$  эВ). В пользу модели излучательных дырочных переходов типа  $5p$ ,  $Ba^{2+} \rightarrow 2p$ ,  $F^-$  свидетельствуют также время спада  $\tau \leq 1$  нс и температурная зависимость интенсивности РЛ. Интенсивность короткого компонента РЛ  $BaF_2-LaF_3$  (рис. 2, 1) оставалась неизменной в несколько меньшем температурном интервале, чем РЛ  $BaF_2$  [4]. Понижение температурной стабильности РЛ характерно и для других редкоземельных ионов в  $BaF_2$  [4], в частности для Nd (рис. 2, 2).

Возможность примесного подавления экситонной полосы люминесценции  $BaF_2$  была отмечена сразу после обнаружения коротковолновой РЛ кристалла [7]. Отношение энергетических выходов экситонной РЛ  $BaF_2-LaF_3$  и  $BaF_2$  составляло 0.1—0.05. Низкий выход экситонного излучения  $BaF_2-LaF_3$  при сравнимом с  $BaF_2$  выходе быстрого компонента отражается на кинетике РЛ кристаллов (вставка на рис. 2). При высокоэнерге-

тическом возбуждении анионные экситоны в ионных кристаллах образуются главным образом путем захвата термализованных (зонных) электронов релаксированными дырками. При введении в  $\text{BaF}_2$  ионов  $\text{La}^{3+}$ , которые встраиваются в пустоты фторовых кубов, изменяются условия аксиальной релаксации дырок в кристалле, что приводит к уменьшению выхода экситонной люминесценции. Характерно, что в  $\text{BaF}_2$  интенсивная люминесценция 4.0 эВ возбуждалась при энергиях, соответствующих как экситонному поглощению, так и переходам зона-зона (рис. 1, 4), а в  $\text{BaF}_2-\text{LaF}_3$  подобное свечение возбуждалось преимущественно при непосредственном образовании экситонов. Следовательно, при энергиях падающих квантов, превышающих ширину запрещенной зоны  $h\nu \geq E_g$ , процесс образования экситонов в  $\text{BaF}_2-\text{LaF}_3$  малоэффективен.

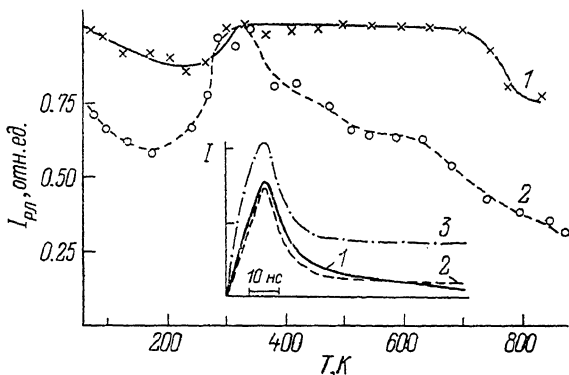


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности субнаносекундного компонента РЛ  $\text{BaF}_2-\text{LaF}_3$  (0.31) (1) и  $\text{BaF}_2-\text{Nd}$  (0.3 %) (2).

На вставке — кинетика РЛ  $\text{BaF}_2-\text{LaF}_3$ , (1),  $\text{BaF}_2-\text{Nd}$  (2),  $\text{BaF}_2$  (3).

Уменьшение интенсивности длительного компонента РЛ регистрировалось при введении в  $\text{BaF}_2$  некоторых других редкоземельных ионов Nd, Eu, Dy, Gd, которые воздействовали на субнаносекундную РЛ сильнее, чем La, имеющий незаполненную 4f-оболочку. В кристалле  $\text{BaF}_2-\text{Pr}$  (3 %) отсутствовали полосы РЛ 5.4 и 4.8 эВ и полоса возбуждения при  $h\nu > 18$  эВ.

Ясно, что обнаруженные особенности люминесценции  $\text{BaF}_2-\text{LaF}_3$  (форма полос возбуждения, положение максимумов излучения) определяются зонной структурой объектов. Для составляющих системы — кристаллов  $\text{BaF}_2$  и  $\text{LaF}_3$  — значения  $E_g$  близки: 10.6 и 10.3 эВ. Существенно отличаются валентные зоны  $\Delta E_v$ : 3.4 и 6.5 эВ и энергетические зазоры между основной и валентной зонами: 4 и 10 эВ в  $\text{BaF}_2$  [8] и  $\text{LaF}_3$  [9] соответственно. С увеличением концентрации La постоянная решетки  $\text{BaF}_2$  слегка уменьшается [5], а следовательно, возрастает  $E_g$  и изменяется структура зон.

Полученные данные представляют практический интерес, поскольку при использовании неактивированного  $\text{BaF}_2$  в качестве сцинтиллятора длительный компонент излучения накладывается на быструю составляющую и ухудшает временное разрешение системы.

#### Список литературы

- [1] Агафонов А. В., Родный П. А. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 2. С. 589—591.
- [2] Александров Ю. М., Махов В. Н., Родный П. А., Сырейщикова Т. И., Якименко М. Н. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 9. С. 2865—2867.
- [3] Kubota S., Kanai N., Ruan (Gen) J. // Phys. St. Sol. (b). 1987. V. 139. N 2. P. 635—639.
- [4] Головин А. В., Захаров Н. Г., Родный П. А. // Опт. и спектр. 1988. Т. 65. № 1. С. 176—180.
- [5] Ипполитов Е. Г., Гаршина Л. С., Маклачков А. Г. // Изв. АН СССР, неорг. мат. 1967. Т. 3. № 1. С. 73—77.

- [6] Бельский А. Н., Колобанов В. Н., Михайлин В. В., Рыбаков В. В., Терехин М. А. // Опт. и спектр. 1987. Т. 62. № 3. С. 590—592.
- [7] Родный П. А., Иванов В. А. // Тез. докл. VIII Всес. конф. по сцинтилляторам. Харьков, 1981. С. 67—68.
- [8] Poole R. T., Szaiman J., Leckey R. C. G. et al. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 12. P. 5872—5877.
- [9] Olson C. G., Piacentini M., Lych D. W. // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. N 10. P. 5740—5749.

Ленинградский политехнический институт  
им. М. И. Калинина  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
24 мая 1988 г.  
В окончательной редакции  
17 октября 1988 г.

УДК 537.312.82

Физика твердого тела, том 31, в. 4, 1989  
Solid State Physics, vol. 31, № 4, 1989

## ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛОВ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ МЕДИ

*Н. Л. Митрофанов, А. С. Иванов, А. В. Иродова, А. Ю. Румянцев,  
В. А. Соменков, О. К. Мельников, А. Б. Быков*

Методом дифракции нейтронов изучена доменная структура монокристаллов  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_{3-y}\text{Y}_{x+y}\text{Cu}_6\text{O}_{14-z}$ . В  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  доменная структура квазидвумерна: домены разориентированы в базисной плоскости искаженной тетрагональной решетки. Монокристаллы  $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_{3-y}\text{Y}_{x+y}\text{Cu}_6\text{O}_{14-z}$  со структурой, родственной структуре сверхпроводящих соединений типа «1—2—3», и тетрагональной элементарной ячейкой с точным соотношением параметров  $c/a=3$  имеют трехмерную доменную структуру. В них обнаружены с-домены, оси с которых разориентированы по трем направлениям псевдокубической подрешетки. Сделано предположение о том, что существование с-доменов может оказывать влияние на электрические свойства оксидов.

Высокотемпературные сверхпроводники на основе оксидов  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $(\text{La}, \text{Y})_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  имеют перовскитоподобные структуры. При понижении температуры в них могут происходить структурные фазовые переходы, сопровождающиеся ромбическими искажениями решетки [1, 2]; при этом в низкотемпературной фазе образуются упругие домены [3]. В настоящей работе изучена доменная структура монокристаллов  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_{3-y}\text{Y}_{x+y}\text{Cu}_6\text{O}_{14-z}$  методом дифракции нейтронов, преимущество которого по сравнению с дифракцией рентгеновских лучей или электронов заключается в возможности изучения доменов во всем объеме кристаллов. Оксид  $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_{3-y}\text{Y}_{x+y}\text{Cu}_6\text{O}_{14-z}$  представляет собой твердый раствор на основе  $(\text{La}, \text{Y})_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14-z}$  и имеет кристаллическую структуру, родственную структуре типа «1—2—3». Крупные монокристаллы (10—20 мм<sup>3</sup>) этого оксида, необходимые для нейтронных исследований, вырастить относительно легко.

Эксперименты проводили при комнатной температуре на трехосном нейтронном спектрометре АТОС [4] на реакторе ИР-8 Института атомной энергии им. И. В. Курчатова. Монокристаллы  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_{3-y}\text{Y}_{x+y}\text{Cu}_6\text{O}_{14-z}$  выращены в Институте кристаллографии АН СССР путем спонтанной кристаллизации при медленном охлаждении растворов—расплавов (нестехиометрических расплавов) на основе  $\text{La}_2\text{O}_3$ — $\text{CuO}$  и  $\text{La}_2\text{O}_3(\text{Y}_2\text{O}_3)$ — $\text{BaO}$ — $\text{CuO}$ . В качестве кристаллизаторов использовали платиновые тигли емкостью до 200 см<sup>3</sup>, скорость охлаждения в интервале температур 1100—800 °С составляла 10—30 град/ч.