

гласно [4, 5], устойчивость $T_{\alpha_{\max}}$ к таким атомным замещениям указывает на кондовское состояние Се. Из приведенных данных следует, что в измеряемом интервале температур CeCo_2Al_8 представляет собой немагнитную Кондо-решетку, в которой реализуется низкая энергия расщепления $4f$ -уровня кристаллическим полем Δ при сравнительно высокой кондовской температуре T_K , причем $T_K \geq \Delta$. Разрушение корреляции между f -центрами существенно не влияет на кондовское состояние Се.

Для растворов на основе CeFe_2Al_8 характерна значительная чувствительность $T_{\alpha_{\max}}$ к составу. В случае $\text{CeFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{Al}_8$ при $x \approx 0.4$ α_{\max} меньше на ~ 5 мкВ/К, а сдвиг $T_{\alpha_{\max}}$ составляет $\sim 70 \div 80$ К (рис. 3), что наблюдается обычно при переходе подрешетки Се СПВ—Кондо-решетка [5].

Измерения χ в интервале температур 78—300 К показывают, что отклонение от обычного трехвалентного состояния Се проявляется только для соединения CeFe_2Al_8 .

По совокупности данных в ряду соединений типа CeM_2X_8 в зависимости от элементов М и X реализуются переходы от магнитного состояния Се (CeCo_2Ga_8) к немагнитной Кондо-решетке (CaCo_2Al_8) и далее к системе с СПВ Се (CeFe_2Al_8). В случае соединения CeFe_2Ga_8 состояние Се является, по-видимому, критическим в области перехода СПВ—Кондо-решетка и для него характерно особо четкое проявление когерентных эффектов на зависимостях $\alpha(T)$.

Список литературы

- [1] Сичевич О. М., Лапунова Р. В., Гринь Ю. Н., Ярмолук Я. П. // Изв. АН СССР, металлы. 1985. № 6. С. 117—118.
- [2] Луцив Р. В., Котерлин М. Д., Бабич О. И. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 6. С. 1781—1785.
- [3] Котерлин М. Д., Бабич О. И., Луцив Р. В., Немошкаленко В. В., Николаев Л. И., Ющенко А. В. // Препринт ИМФ. Киев, 1986. В. 11. 24 с.
- [4] Котерлин М. Д., Бабич О. И., Морохивский Б. С., Николаев Л. И., Ющенко А. В. // Препринт ИМФ. Киев, 1987. В. 15. 28 с.
- [5] Котерлин М. Д., Бабич О. И., Морохивский Б. С., Конык М. Б., Луцив Р. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1512—1515.

Львовский государственный
университет им. И. Франко
Львов

Поступило в Редакцию
3 мая 1989 г.

УДК 535.215 : 537.868

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

СТИМУЛИРОВАННАЯ γ - И УФ-ИЗЛУЧЕНИЕМ ФОТОПРОВОДИМОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

В. А. Гусев, С. И. Деменко, С. А. Петров

Кристаллы ортогерманата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) со структурой эвлитина используются как эффективные скинтилляторы ионизирующих излучений. В настоящей работе рассмотрено влияние γ - и ультрафиолетового (УФ) облучения на фотопроводимость (ФП) BGO.

Монокристаллы BGO выращивались методом Чохральского в платиновых тиглях, были бесцветными и не имели видимых дефектов. На исследуемые образцы размерами $15 \times 15 \times 1$ мм наносились прозрачные электроды и охранные кольца из $\text{In}_2\text{O}_3 + 9\% \text{SnO}_2$ методом ВЧ-распыления. Облучение образцов производилось от источника Co^{60} с мощностью дозы 32 Р/с.

Спектры ФП ВГО приведены на рис. 1. Как ранее сообщалось [1], основной вклад в фототок ВГО дает узкий пик, который хорошо коррелирует со спектром возбуждения фотолюминесценции и находится вблизи края фундаментального поглощения кристалла. Кроме основного пика, в области 300—500 нм отмечается наличие широкой бесструктурной полосы, именуемой в дальнейшем «плечом» ФП. Следует отметить, что в области плеча ФП существенно зависит от качества выращенных буль, из которых вырезались образцы. У образцов ВГО, имеющих окраску и включения в объеме, величина фототока, как правило, больше. У образца, подвергнутого γ -облучению (100 Мрад), величина фототока в основном пике осталась такой же, как и у не подвергнутого облучению, а в области плеча увеличилась примерно в 2.5—3 раза (рис. 1). В спектрах ФП ВГО, записанных спустя 4 ч после γ -облучения, отмечено уменьшение ФП примерно в 2 раза во всей области, за исключением максимума.

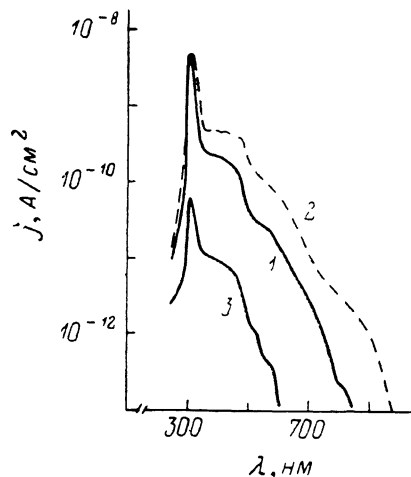


Рис. 1. Спектральная зависимость плотности фототока в монокристаллах $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

1 — кристалл, не подвергавшийся облучению; 2 — после γ -облучения (доза 100 Мрад); 3 — кристалл лучшего оптического качества, не подвергавшийся облучению.

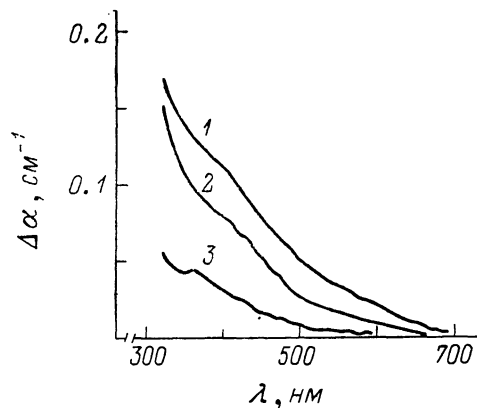


Рис. 2. Спектры дополнительного поглощения $\Delta\alpha$ γ -облученных (доза 300 Мрад) монокристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

1 — кристалл, измеренный непосредственно после облучения; 2 — спустя 48 ч после облучения; 3 — после облучения и засветки излучением лампы ДКСШ-150 через светофильтр СВС-17 в течение 12 ч.

Воздействие γ -облучения на монокристаллы ВГО приводит к увеличению коэффициента оптического поглощения (ОП) α . На рис. 2 приведен спектр дополнительного поглощения $\Delta\alpha = \alpha_\gamma - \alpha_n$, где α_n , α_γ — коэффициенты ОП не подвергнутого и подвергнутого γ -облучению образца соответственно. Дополнительное поглощение начинается с ~ 680 нм и достигает максимума вблизи края фундаментального поглощения кристалла. Спектр $\Delta\alpha$ является сложным: на кривой можно выделить ряд особенностей при $\lambda \sim 360, 400, 430, 460$ и 530 нм. По-видимому, в формирование $\Delta\alpha$ вносит вклад несколько полос поглощения, каждая из которых может быть связана с локальным центром. Предполагая, что эти полосы имеют гауссову форму, и используя формулу Смакулы [2], можно оценить концентрацию центров ΔN , проявляющихся в спектре ОП в результате воздействия γ -излучения. Вычисления показывают, что ΔN примерно одинакова для всех центров и составляет $\leq 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Понятно, что такая оценка довольно приближительна.

Облучение монокристаллов ВГО УФ-излучением приводит к изменениям в спектре ФП, аналогично описанным выше: увеличению фототока в области плеча, а также сдвигу fotocувствительности в длинноволновую область спектра с $\lambda \leq 1.1$ мкм.

В спектре $\Delta\alpha$ ВГО, облученного при 300 К УФ-излучением с $\lambda \leq \leq 300$ нм, отмечается наличие локальных максимумов, как и в случае

γ -облучения, а также появление более слабой полосы с $\lambda_{\text{max}} \sim 790$ нм. Однако величина $\Delta\alpha$ достигает меньших значений. С течением времени у образцов, подвергнутых как γ -, так и УФ-облучению, наблюдается уменьшение $\Delta\alpha$. На рис. 2 приведен спектр $\Delta\alpha$, измеренный спустя 48 ч после γ -облучения. Более быстрое обесцвечивание облученных кристаллов ВГО наступает при воздействии на них излучения с $\lambda > 300$ нм (рис. 2). Отжиг облученных образцов ($T=800$ °С, $t=6$ ч) приводит к практически полному исчезновению $\Delta\alpha$ и уменьшению величины фототока до уровня необлученного образца.

Из приведенных выше экспериментальных результатов следует, что облучение монокристаллов $\text{Vl}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ как γ -, так и УФ-излучением приводит к качественно одинаковым изменениям в спектрах ФП и ОП. Некоторое их несовпадение можно объяснить различной проникающей способностью γ - и УФ-излучения. Существование явления оптического обесцвечивания у облученных монокристаллов ВГО указывает на то, что наблюдаемые после облучения эффекты не связаны с образованием заметного количества новых дефектов кристаллической структуры исследуемых образцов.

Полученные результаты дают основание считать, что локальные центры, проявляющиеся в спектрах ФП и ОП, являются ловушками для свободных носителей заряда. Тот факт, что величина фототока в основном пике ФП после γ -облучения ВГО остается неизменной, в совокупности с другими данными [3] свидетельствует о том, что основной пик в ФП обусловлен переходами зона—зона. Отсюда ширину запрещенной зоны ВГО можно оценить в $E_g \simeq 4.1$ эВ (300 К). Как показано в работе [4], основными носителями тока в ВГО являются электроны, поэтому описанные явления можно связать с электронными процессами.

Итак, наблюдаемые выше эффекты могут найти следующее объяснение. При воздействии на ВГО квантов с энергией, большей ширины запрещенной зоны E_g , образовавшиеся в зоне проводимости неравновесные электроны захватываются как на мелкие, так и на глубокие ловушки, где при низкой температуре они могут находиться очень долго. Известно, что приращение фототока $\Delta\sigma$ определяется выражением

$$\Delta\sigma \sim e\mu\tau,$$

где e , μ — заряд и подвижность электрона; τ — время жизни электрона в зоне проводимости. Так как величина α в результате γ - и УФ-облучения увеличивается незначительно, возрастание фототока связано с увеличением τ , которое в свою очередь зависит от концентрации незаполненных центров рекомбинации [5].

Интенсивность излучательной рекомбинации в ВГО также существенно связана со степенью заполнения глубоких центров. Исследование спектров термостимулированной люминесценции (ТСЛ) ВГО показало, что у образца, подвергнутого γ -облучению (100 Мрад), проявляются те же пики, что и у необлученного. Однако интенсивность пиков ТСЛ у необлученного образца была примерно в три раза выше, чем у облученного. Интенсивность стационарной рентгенолюминесценции γ -облученного образца была ниже, хотя ее спектр имел одинаковый состав со спектром необлученного образца. Это также свидетельствует о том, что в результате γ -облучения в ВГО не образуется новых центров, а уменьшение интенсивности излучательной рекомбинации связано с изменением заселенности электронами центров рекомбинации, существовавших до облучения. Опустошение последних при помощи термического или оптического отжига приводит к восстановлению исходных свойств материала.

Таким образом, есть основания считать, что рассмотренные выше явления имеют электронный характер. Воздействие на ВГО как γ -, так и УФ-излучения с энергиями $1 \text{ МэВ} \leq h\nu \leq E_g$ приводит к качественно одинаковым процессам: образованию электронно-дырочных пар и заполнению центров, являющихся ловушками для электронов. Это проявляется в увеличении оптического поглощения ($\lambda > 300$ нм, $T=300$ К) и воз-

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.