

УДК 621.315.592

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПОЛУТОРНЫХ СУЛЬФИДОВ И ОКИСЛОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

О б з о р

Жузе В. П., Шелых А. И.

Обобщены сведения, полученные за последние 10—15 лет, об оптических свойствах в области фундаментального поглощения и об электронной структуре двух групп соединений редкоземельных металлов — полуторных сульфидов и окислов. Эти соединения относятся к электронным широкозонным полупроводникам с малой подвижностью носителей тока и высоким показателем преломления. Часть материалов представляет определенный практический интерес как лазерные матрицы, эффективные электрооптические среды для модуляции световых пучков. Некоторые из них обладают большим магнитооптическим эффектом Фарадея и большой фотопроводимостью.

*Оптические свойства и электронная структура полуторных сульфидов и окислов редкоземельных металлов.* Группа редкоземельных металлов (РЗМ), или лантанидов (Ln), отличается различной степенью заполнения внутренней 4f-электронной оболочки — от  $f^0$  ( $\text{La}^{3+}$ ) до  $f^{14}$  ( $\text{Lu}^{3+}$ ). Часть РЗМ обладает значительными магнитными моментами, что определяет ярко выраженные магнитные свойства материалов на их основе. Помимо этого, для соединений с редкими землями характерна специфика валентного состояния ионов РЗМ, связанная с участием f-электронов в химической связи и степенью их делокализации. Известны соединения (в том числе металлы и полупроводники), в которых валентное состояние ионов вполне определено. Но известны также соединения с промежуточной валентностью. Переходы между этими состояниями в одном материале можно осуществлять внешним воздействием, что приводит к резкому изменению ряда его свойств.

Полупроводниковые соединения редкоземельных металлов лет 20 тому назад практически не изучались. Вероятно, это связано с тем, что подвижность носителей тока в них мала (порядка  $10 \div 10^2$   $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ), что ограничивает область их применения и использования этого параметра. В прикладном аспекте представляют интерес их магнитные и оптические свойства. Исследования полупроводниковых и других соединений РЗМ интересны также для изучения многих, еще не полностью решенных проблем физики твердого тела. Среди них — описание электронной структуры кристалла при наличии сильно локализованных магнитных состояний, промежуточная валентность, фазовые и электронные переходы, различные виды магнитного упорядочения, магнитооптические явления, тяжелые фермионы, высокотемпературная сверхпроводимость и др.

Из сказанного ясно, что редкоземельные соединения заслуживают пристального внимания. Работы по исследованию соединений РЗМ ведутся интенсивно во всех промышленно развитых странах.

В настоящем обзоре рассматриваются оптические свойства и электронная структура двух больших групп редкоземельных соединений — полуторных

сульфидов и окислов с ширинами запрещенных зон  $\sim 2.5$  и  $5$  эВ соответственно.

Оптические свойства твердых тел исследуются в широком диапазоне энергий фотонов. Измерения в ИК области спектра дают информацию о возбуждениях кристаллической решетки, примесных состояниях, эффективных зарядах ионов. Оптические свойства в видимой и ультрафиолетовой областях спектра дают сведения о ширине запрещенной зоны, характере и интенсивности межзонных переходов, о коллективных возбуждениях плазмонов валентной зоны, т. е. непосредственно о зонной структуре вещества.

Методика определения оптических функций полупроводников весьма разнообразна. В каждом конкретном случае она выбирается в зависимости от поставленной задачи и экспериментальных возможностей ее решения. Измерения коэффициента поглощения ограничены областью спектра до края поглощения и несколько выше его по энергии, так как в области собственного поглощения коэффициент поглощения столь велик ( $\sim 10^5$  см $^{-1}$ ), что для измерений необходимы образцы порядка микрометров, что затрудняет их получение, особенно это относится к соединениям на основе РЗМ с их высокой реактивностью. Поэтому при исследовании области собственного поглощения, что представляет наибольший интерес для определения зонной структуры кристалла, предпочитают использовать спектры отражения при нормальном падении света или близком к нему.

Для определения оптических функций вещества экспериментальные спектры отражения обрабатываются при помощи дисперсионных соотношений Крамерса—Кронига [1]. Применение дисперсионных соотношений требует определения спектра зеркального коэффициента отражения  $R(E)$  во всем интервале значений энергии квантов от 0 до  $\infty$ . Из этого спектра для любой энергии  $E_0$  определяют фазовый сдвиг

$$\theta(E_0) = -\frac{E_0}{\pi} \int_0^{\infty} \ln R(E) (E^2 - E_0^2)^{-1} dE,$$

который входит в выражение для комплексной амплитуды света, отраженного от поверхности исследуемого материала  $p = \sqrt{R} \exp(-i\theta)$ . Вычисление действительной и мнимой составляющих комплексных показателя преломления и диэлектрической проницаемости проводится по формулам

$$n(E_0) = \frac{1 - R(E_0)}{1 + R(E_0) - 2 \cos \theta \sqrt{R(E_0)}},$$

$$k(E_0) = \frac{2 \sin \theta \sqrt{R(E_0)}}{1 + R(E_0) - 2 \cos \theta \sqrt{R(E_0)}},$$

$$\varepsilon_1(E_0) = n^2(E_0) - k^2(E_0), \quad \varepsilon_2(E_0) = 2n(E_0)k(E_0).$$

Экспериментально спектр отражения определяется в ограниченном интервале энергий квантов, поэтому для проведения вычислений необходимо экстраполировать значения  $R(E)$  на неизмеренную часть спектра. Целью экстраполяции является корректный учет вклада в  $\theta(E)$  от областей неизвестных значений  $R(E)$ . В настоящее время эта процедура теоретически хорошо разработана [2]. Если оптические функции известны, то оптические свойства твердого тела могут быть полностью описаны. Наибольший интерес представляет функция  $\varepsilon_2(E)$ , так как она непосредственно дает сведения о межзонных электронных переходах и функции плотности состояний.

*Полуторные сульфиды РЗМ.* Среди множества бинарных соединений РЗМ с серой особое внимание к себе привлекают моно- и полуторные сульфиды составов LnS и Ln $_2$ S $_3$  соответственно, ряд физических свойств которых описан в [3]. Здесь рассматривается лишь одна группа таких соединений, а именно полуторные сульфиды трехвалентных ионов РЗМ состава Ln $_2$ S $_3$ , кристаллизующиеся в кубической объемноцентрированной решетке в структурном типе Th $_3$ P $_4$  [пространственная группа (пр. гр.)  $1\bar{4}3d - T_d^6$ ]. Решетка является

наиболее высококоординированной [координационное число (к. ч.)  $Ln=8$ ,  $S=6$ ] и химически прочной [4]. Схема гибридных орбиталей, осуществляющих химическую связь, была предложена в работе [5]. В этой структуре  $1/9$  катионных узлов вакантна, и соединение представляет собой широкозонный

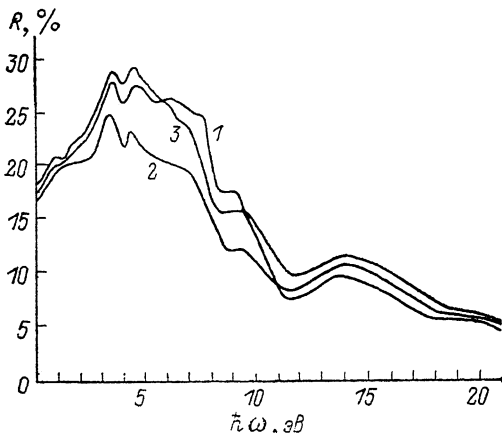


Рис. 1. Спектры отражения монокристаллов:  $La_2S_3$  (1),  $Nd_2S_3$  (2),  $Dy_2S_3$  (3) [13].

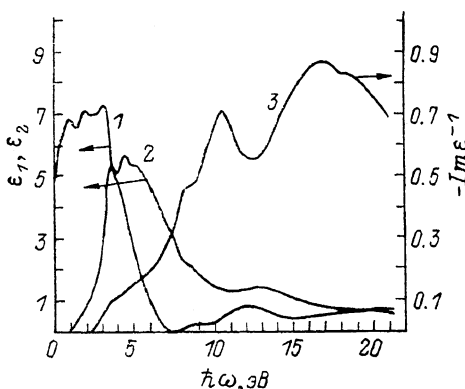


Рис. 2. Спектры оптических функций  $\epsilon_1$  (1),  $\epsilon_2$  (2),  $-\text{Im } \epsilon^{-1}$  (3) кристалла  $La_2S_3$  [13].

высокоомный полупроводник с удельной проводимостью  $\sim 10^{10}$  Ом·см. Катионные вакансии распределены случайно, что обуславливает «квазиаморфность» таких соединений. При полном заполнении этих вакансий образуется  $Ln_3S_4$ , сопротивление которого в  $10^{13}$  меньше, чем у изоструктурного  $\gamma-Ln_2S_3$ . Поэтому получить кристаллы  $\gamma-Ln_2S_3$ , близкие по стехиометрии, т. е. высоко-

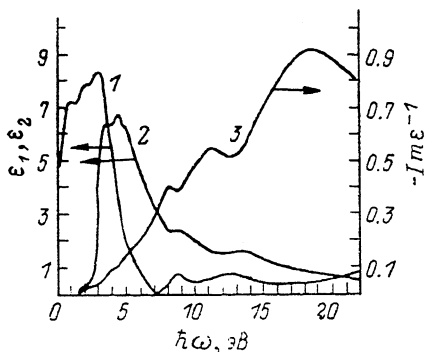


Рис. 3. Спектры оптических функций  $\epsilon_1$  (1),  $\epsilon_2$  (2),  $-\text{Im } \epsilon^{-1}$  (3) кристалла  $Dy_2S_3$  [13].

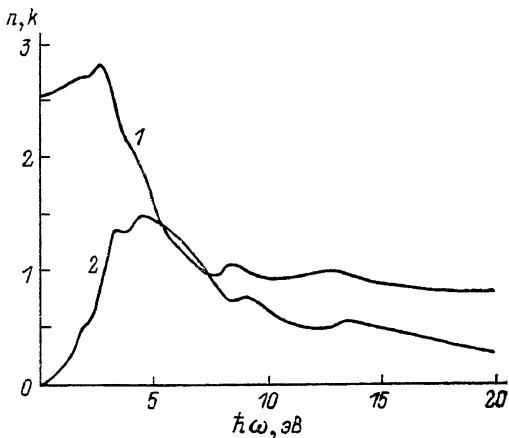


Рис. 4. Спектры оптических функций  $n$  (1) и  $k$  (2) кристалла  $Pr_2S_3$  [14].

омные, весьма трудно. Первое сообщение о получении крупных поликристаллов состава  $\gamma-Ln_2S_3$  методом Чохральского было сделано в работе [6]. После прогрева в парах серы образцы по составу приближались к стехиометрии и становились прозрачными. Проблема получения крупных монокристаллов  $\gamma-Ln_2S_3$  была успешно решена в СССР [7, 8].

Оптическим свойствам полупроводников РЗМ посвящено довольно много работ. Значительная их часть выполнена на порошках. Последняя сводка о результатах исследования ИК спектров, которые здесь не рассматриваются, опубликована Скорняковым и Константиновым [9]. Значительно слабее изучена область собственного поглощения. Первые измерения спектров отражения и пропускания на монокристаллах  $\gamma-La_2S_3$  вблизи края поглощения были выполнены в [10]. Исследование оптического отражения на сплава-

ленных поликристаллах  $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$  выполнено Карником и Мейером [11] и определено положение края собственного поглощения. В работах [6, 12] получены спектры поглощения монокристаллов  $\gamma\text{-(Nd}_2\text{S}_3 \text{ и Dy}_2\text{S}_3)$  в диапазоне 0.2–3 эВ. Область собственного поглощения не исследовалась, были изучены лишь

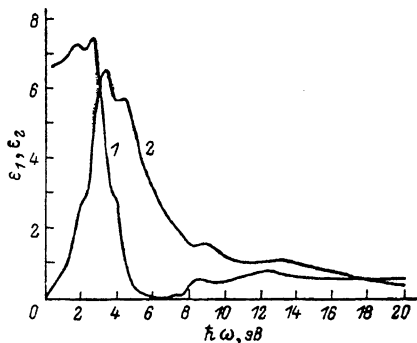


Рис. 5. Спектры оптических функций  $\epsilon_1$  (1) и  $\epsilon_2$  (2) кристалла  $\text{Pr}_2\text{S}_3$  [14].

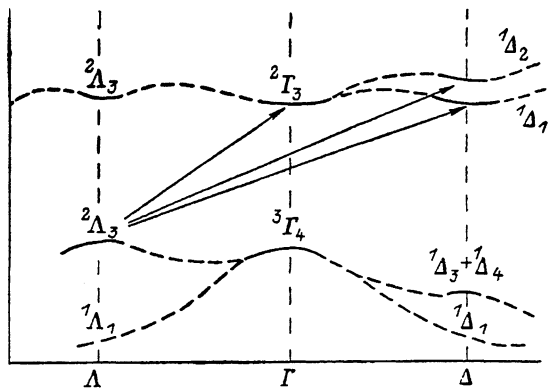


Рис. 6. Топологическая схема энергетических зон  $\text{La}_2\text{S}_3$  [19].

положения по энергии переходов в электронной 4*f*-оболочке и определен край поглощения. Измерения коэффициента отражения в области фундаментального поглощения 0.2–22 эВ на монокристаллах ряда сесквисульфидов РЗМ выполнены в [13, 14]. На рис. 1 показаны спектры отражения  $\gamma$ -фаз  $\text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{S}_3$  и  $\text{Dy}_2\text{S}_3$  в области 0.2–22 эВ. Спектры очень схожи по структуре. Количе-

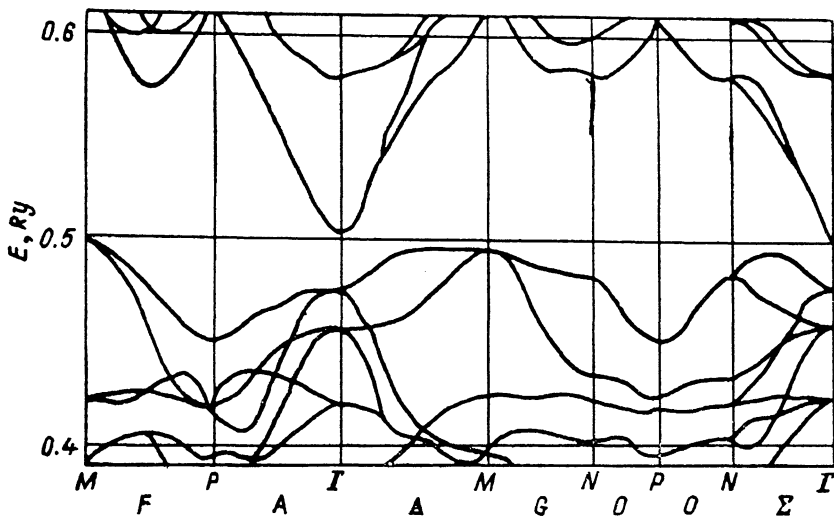


Рис. 7. Электронная структура кристалла  $\text{Th}_3\text{P}_4$  [22].

ственные различия обусловлены, вероятно, разным качеством обработки поверхности образцов. Коэффициенты отражения с увеличением энергии квантов возрастают и достигают максимума в диапазоне 3.5–7.5 эВ. Отдельные максимумы наблюдаются при 3.5, 4.5 и 6–7 эВ, а также при 8–10 и 13.5 эВ, но они более слабые. Спектры оптических функций  $n(E)$ ,  $k(E)$ ,  $\epsilon_1(E)$  и  $\epsilon_2(E)$  соединений  $\gamma\text{-(La}_2\text{S}_3, \text{Pr}_2\text{S}_3 \text{ и Dy}_2\text{S}_3)$  приведены на рис. 2–5. Протяженность по энергии этих спектров определяется эффективной шириной участвующих в них зон. В полупроводниках область наиболее заметных электронных переходов (верхняя валентная зона—зона проводимости) занимает интервал

Таблица 1

Максимумы спектра  $\epsilon_2$  сесквисульфидов РЗМ и серы (в эВ)

Соединение	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$E_4$	$E_5$	$E_6$
$\text{La}_2\text{S}_3$	3.6	4.5	—	5.9	8.8	13.5
$\text{Pr}_2\text{S}_3$	3.4	4.5	5.6	6.6	9.0	13.6
$\text{Nd}_2\text{S}_3$	3.5	4.5	—	6.0	9.3	13.4
$\text{Sm}_2\text{S}_3$	3.6	4.6	5.3	6.2	9.4	13.2
$\text{Dy}_2\text{S}_3$	3.6	4.5	—	6.3	9.0	13.5
$\text{S}_8$	3.6	4.1	5.6	6.3	—	14.0
$\alpha\text{-S}$	—	4.1	5.6	6.3	9.4	—

энергий, равный  $E_1 - E_5 = 5$  эВ (табл. 1). Экстремумы  $E_1 - E_5$ , которые лежат в этой области, свидетельствуют о наличии особенностей в строении зон.

На основании имеющихся данных можно предложить следующую схему электронных зон полупроводников сульфидов РЗМ.

Ширина запрещенной зоны определяется расстоянием между вершиной валентной  $3p$ -зоны и дном  $5d$ -зоны проводимости. В табл. 2 наряду с другими

Таблица 2

Некоторые параметры полупроводников сульфидов РЗМ состава  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ 

Соединение	$a_0$ , А	$d^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	$n_D$	$\epsilon_0$	$E_g$ , эВ
$\text{La}_2\text{S}_3$	8.731	4.88	2.85	16.3 ÷ 19.6	2.85, 2.94
$\text{Ce}_2\text{S}_3$	8.634	5.18	2.50	19.0 ÷ 19.5	2.2
$\text{Pr}_2\text{S}_3$	8.593	5.27	—	14.2 ± 0.2	2.69
$\text{Nd}_2\text{S}_3$	8.527	5.50	2.653	16 ± 0.2	2.65
$\text{Sm}_2\text{S}_3$	8.448	5.83	—	17.9 ± 0.2	2.47, 2.55
$\text{Gd}_2\text{S}_3$	8.387	6.15	2.656	—	2.55
$\text{Tb}_2\text{S}_3$	8.334	6.35	—	—	—
$\text{Dy}_2\text{S}_3$	8.292	6.54	2.826	17.0	2.85, 2.93
$\text{Ho}_2\text{S}_3$	8.265	6.66	2.63	14.9	2.7
$\text{Er}_2\text{S}_3$	8.244	6.79	—	—	2.8
$\text{Tm}_2\text{S}_3$	8.225	6.89	—	—	—
$\text{Yb}_2\text{S}_3$	8.224	7.02	2.61	13.1 ÷ 15.4	2.5
$\text{Lu}_2\text{S}_3$	8.198	7.15	2.61	12.9	—

параметрами полупроводников сульфидов приведены значения  $E_g$ , которые лежат в пределах  $2.5 \pm 0.3$  эВ. Температурный коэффициент отрицателен и равен  $4.8 \cdot 10^{-4}$  эВ/К при 300 К [13]. Отметим, что близкие значения  $E_g$  получены для полупроводников сульфидов и других модификаций ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\tau$ ) [15, 16]. К сожалению, до настоящего времени не сделан квантово-механический расчет электронной структуры соединений типа  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ . Такие вычисления представляют большие трудности из-за сложной структуры элементарной ячейки, содержащей к тому же большое число случайно расположенных катионных вакансий, приводящих к нарушению трансляционной симметрии. Необходимо также учитывать эффекты ковалентности и гибридизации не только делокализованных  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -состояний, но и  $4f$ -электронов.

В работах [17, 18] методом теории групп была исследована структура энергетического спектра электронов проводимости в кристаллах типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$ . Показано, что верх валентной зоны находится либо в точке  $P$  зоны Бриллюэна (с четырехкратным вырождением), либо на линии  $\Delta$  (с двукратным вырождением), а дно зоны проводимости расположено либо в точке  $H$  (состояние шестикратно вырождено), либо на линии  $\Delta$  (состояние не вырождено). Позднее Марченко с сотр. [19-21] тем же теоретико-групповым методом исследовали энергетический спектр валентных электронов атомов РЗМ и серы в соединениях с кубическими решетками типа  $\text{NaCl}$  и  $\text{Th}_3\text{P}_4$ . Предлагаемая ими топологическая

схема энергетических зон вблизи запрещенной зоны  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  представлена на рис. 6. Было показано, что энергетические спектры валентных электронов в кристаллах  $\text{LaS}$  и  $\text{La}_2\text{S}_3$  в центре зоны Бриллюэна имеют тождественную структуру, а экстремумы валентной зоны и зоны проводимости размещены в различных точках  $k$ -пространства на осях  $\Lambda$  и  $\Delta$ . Поэтому край полосы основного поглощения формируется непрямыми межзонными электронными переходами. К такому же выводу пришли японские физики, выполнившие расчет зонных структур  $\text{Th}_3\text{P}_4$  и  $\text{Th}_3\text{As}_4$  [22]. Зонные структуры рассчитывались самосогласованным методом присоединенных плоских волн. Был построен одноэлектронный потенциал с использованием приближения локальной плотности и учтены релятивистские эффекты (включая спин-орбитальное взаимодействие).

Таблица 3

Энергия плазмонов  
в сесквисульфидах РЗМ (в эВ)

Соединение	Теория	Эксперимент
$\text{La}_2\text{S}_3$	14.15	11.0
$\text{Pr}_2\text{S}_3$	14.5	11.0
$\text{Nd}_2\text{S}_3$	14.64	11.2
$\text{Sm}_2\text{S}_3$	14.9	10.9
$\text{Dy}_2\text{S}_3$	15.25	12.0

Как видно из рис. 7, верх валентных зон генетически связан главным образом с  $p$ -состояниями анионов и находится в точке  $H$  зоны Бриллюэна, а дно зоны проводимости образовано  $d$ -состояниями и располагается в точке  $\Gamma$ . Расхождения в выводах теоретических работ требуют выяснения. Надо отметить, что и экспериментальные данные не дают однозначного ответа на вопрос о характере межзонных электронных переходов вблизи края основной полосы поглощения. Авторы [20, 21], исследовавшие край поглощения  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  на порошках и поликристаллических пленках, указывают, что активация носителей в зону проводимости происходит путем не прямых электронных переходов с  $k \neq 0$ . Иванченко [23] пришла к выводу, что межзонные переходы в  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  прямые и происходят в центре зоны, а в работе [24] показано, что коэффициент поглощения вблизи края основного поглощения возрастает с энергией фотона экспоненциально. К аналогичному выводу пришли авторы [25], рассматривая дефектный кристалл  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  как некоторый аналог стеклообразного или аморфного полупроводника.

Верхняя валентная зона в полуторных сульфидах РЗМ образована заполненными  $3p$ -состояниями серы. Положения максимумов функции  $\epsilon_2(E)$  некоторых полуторных сульфидов [13, 14] и двух аллотропных модификаций элементарной серы ( $\alpha\text{-S}$  и  $\text{S}_8$ ) [26] сопоставлены в табл. 1. Обращает на себя внимание тот факт, что основные максимумы в спектрах  $\epsilon_2(E)$  полуторных сульфидов РЗМ и серы, как это следует из табл. 1, практически совпадают. Можно предположить, что это связано с идентичностью распределения плотности состояний в валентных  $3p$ -зонах сульфидов и серы, несмотря на различие их кристаллических структур. Вероятно, схожи и особенности дна зоны проводимости, образованные  $5d$ -состояниями сульфидов и  $4d$ -состояниями серы.

Анализ оптических данных позволяет определить концентрацию электронов в валентной зоне. Число электронов, участвующих в оптических переходах вплоть до энергии  $\hbar\omega^*$ , в пересчете на формульную единицу равно

$$n_3 = \frac{2mM}{e^2\hbar^2\rho A} \int_0^{\omega^*} \omega \epsilon_2 d\omega,$$

где  $M$  — молекулярный вес,  $A$  — число Авогадро,  $\rho$  — плотность. Если  $\hbar\omega^*$  равна энергии перехода со дна валентной зоны, что в  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  составляет  $\sim 10$  эВ, то мы должны получить теоретическое значение  $n_3$ , равное 18 электронам на молекулу. На рис. 8 показана зависимость  $n_3$  от  $E$  для некоторых соединений  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ . Во всех случаях  $n_3$  плавно растет с ростом энергии, но не достигает насыщения и теоретического значения. Возможно, что в рассматриваемой области энергий уже проявляется взаимодействие осцилляторов верхней валентной и более глубокой валентной зон. С последней мы связываем появление слабого максимума  $E_3$  при 13.5–14 эВ в спектрах  $\epsilon_2$  всех сульфидов. Этот вывод подтверждается рентгеноспектральными данными [27]. В спектрах

функции потерь энергии для  $\text{La}_2\text{S}_3$  и  $\text{Dy}_2\text{S}_3$ , которые представлены на рис. 2 и 3, хорошо выражен максимум вблизи 11 эВ. Он соответствует возбуждению объемных плазменных колебаний электронов верхней валентной  $3p$ -зоны (18 электронов на молекулу). Частота плазменных колебаний определяется как  $\omega_p = 4\pi N e^2 m^{-1}$ , где  $N$  — концентрация электронов в заполненной  $3p$ -оболочке,  $m$  — масса электрона. В табл. 3 сопоставлены значения плазменной частоты, вычисленные по приведенной формуле и определенные экспериментально. Согласие вычисленных значений с экспериментальными удовлетворительное. Несколько меньшие значения, полученные из опыта, можно объяснить

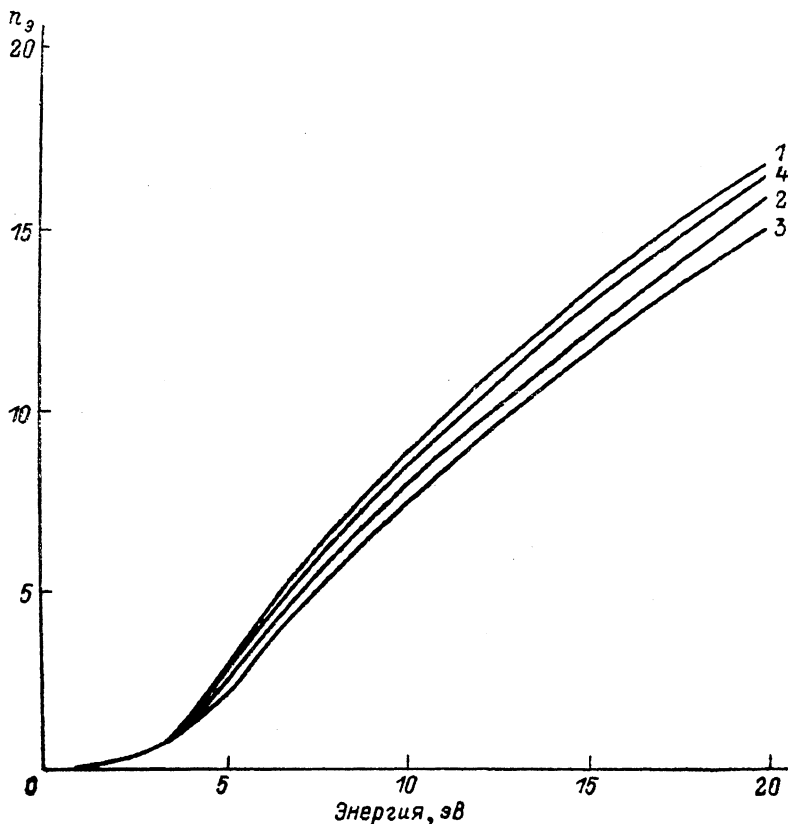


Рис. 8. Спектры оптической функции  $n_3$  сесквисульфидов РЗМ  $\text{La}_2\text{S}_3$  (1),  $\text{Nd}_2\text{S}_3$  (2),  $\text{Sm}_2\text{S}_3$  (3),  $\text{Dy}_2\text{S}_3$  (4).

нить влиянием межзонных переходов при более высоких энергиях. Качественно это согласуется с теоретическим выводом об уменьшении  $\omega_p$  при наличии дополнительного поглощения света при энергиях  $E > \hbar\omega_p$ .

Зона проводимости в полуторных сульфидов образована  $6s$ - и  $5d$ -состояниями РЗМ. Кристаллическое электрическое поле приводит к расщеплению  $5d$ -зоны на две подзоны — нижнюю  $5d_{t2g}$  и верхнюю  $5d_{eg}$ , которые, в свою очередь, дополнительно расщепляются из-за имеющегося в структуре  $\text{Th}_3\text{P}_4$  тетрагонального искажения октаэдрической симметрии  $S_8$ , в которой находятся ионы РЗМ. Отметим, что расщепляется также и  $3p$ -зона.

Вопрос о положении  $4f$ -электронных состояний в энергетическом спектре сесквисульфидов РЗМ и об их участии в образовании химических связей, как впрочем и в случае других соединений РЗМ, однозначно не решен. Целый ряд фактов (рентгеноэлектронные спектры, нейтронтография) указывают на то, что, несмотря на малые размеры  $4f$ -оболочек и сильное экранирование их замкнутыми  $5s$ -,  $5p$ -электронными оболочками,  $4f$ -электроны гибридизируются с валентными оболочками соседних атомов и дают заметный вклад в химическую связь. Согласно [28], у начала ряда соединений РЗМ этот вклад может со-

ставить заметную долю основного  $5d$ -,  $3p$ -взаимодействия. Степень участия  $4f$ -электронов в химической связи быстро падает с увеличением атомного номера лантанида. По оценкам Гшнайндера [29], разделяющего  $4f$ -электроны на сильно локализованные и делокализованные (зонные), доля последних может быть значительной и составлять от 0.7 в начале ряда РЗМ до 0.1 в его конце, как это показано на рис. 9. Расчет зонной структуры соединений  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SmS}$  и др. подтверждает этот вывод. Спектры  $\varepsilon_2(E)$  изученных соединений

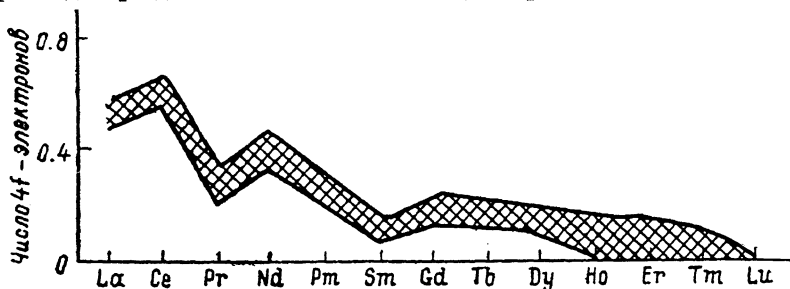


Рис. 9. Количество  $4f$ -электронов, участвующих в образовании химических связей [29].

$\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$  в области фундаментального поглощения заметно не отличаются от спектра такого соединения, как  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ , у которого  $4f$ -электроны отсутствуют, что позволяет предположить, что сила осциллятора оптических переходов с участием этих электронов мала.

В стехиометрических соединениях тех полупроводников РЗМ, катионы которых имеют частично заполненные  $4f$ -уровни, можно было бы ожидать металлическую проводимость. Однако все они высокоомные полупроводники (изоляторы). Это противоречие разрешается на основе теоретической модели, предложенной в работах [30, 31]. Полоса  $4f$ -состояний в результате

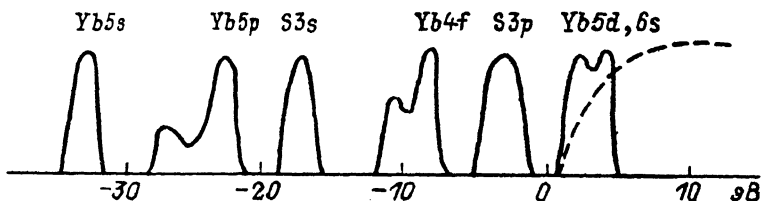


Рис. 10. Схема энергетических полос в  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  [32].

атомного кулоновского взаимодействия разбивается на две части — заполненную электронами и пустую. Расстояние между ними определяется величиной кулоновской корреляции, изменяющейся в ряду соединений РЗМ в пределах  $6\text{--}12$  эВ. Пустая подзона гибридизуется с  $5d$ -подзоной, а занятая  $4f$ -подзона вклада в проводимость не дает, что обеспечивает полупроводниковые свойства соединений. Более подробно на рассмотрении этой теории мы остановимся в разделе, посвященном оксидам РЗМ.

Рентгеноспектральные и рентгеноэлектронные исследования структуры энергетических полос в сесквисульфидах РЗМ позволили построить схему их расположения, показанную на рис. 10 [32].

Трудности получения больших монокристаллов полупроводников, с одной стороны, и интересные оптические свойства — с другой, заставляют искать пути изготовления оптических деталей из мелкодисперсного порошка, применяя прессование при высоких температурах. В литературе имеются сообщения об этих более или менее удачных попытках [33, 34].

Кристаллы полупроводников РЗМ обладают значительной фоточувствительностью в видимом диапазоне спектра. За последние годы опубликован ряд работ, посвященных исследованию этого эффекта в  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ , обладающего наибольшей чувствительностью [35–37]. Систематическое изучение фотопрово-



димости и термостимулированной проводимости  $\gamma$ - $\text{La}_2\text{S}_3$  выполнено Георгобиани с сотр.[<sup>38</sup>] в Физическом институте им. П. Н. Лебедева АН СССР. Были обнаружены две полосы фотопроводимости, обусловленные переходами с примесных уровней в зону проводимости, и полоса, связанная с фундаментальным поглощением. Вблизи дна зоны проводимости, в запрещенной зоне, обнаружено квазинепрерывное распределение ловушек с максимумом плотности состояний на глубине  $0.1 \div 0.2$  эВ.

В заключение отметим, что значительная часть работ по изучению физических свойств полупроводников РЗМ, в том числе и оптических, выполнена на плохо паспортизованных образцах. Вероятно, с усовершенствованием технологии и анализа состава соединений наши теперешние представления о свойствах этой интересной группы соединений претерпят более или менее значительные изменения.

**Полупроводники РЗМ.** Оптические свойства полупроводников редкоземельные

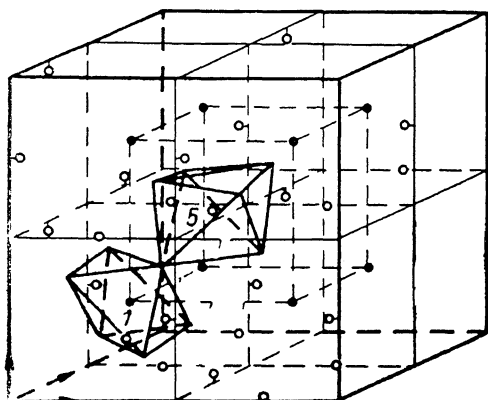


Рис. 11. Элементарная ячейка кристалла  $C\text{-Ln}_2\text{O}_3$ .

1 — ионы РЗМ в  $C_{3i}$ -симметрии (8 ионов), 5 — ионы РЗМ в  $C_2$ -симметрии (24 иона). Расположение ионов кислорода вокруг ионов РЗМ с разной симметрией показано вершинами искаженных октаэдров вокруг ионов 1 и 5 [<sup>60</sup>].

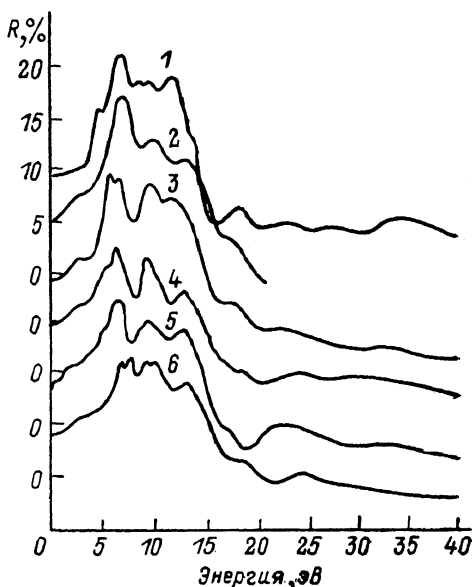


Рис. 12. Спектры отражения кристаллов полупроводников РЗМ  $C$ -типа.

1 —  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 2 —  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ , 3 —  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , 4 —  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , 5 —  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , 6 —  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ .

металлов изучены значительно полнее, чем свойства полупроводников. Это связано как с относительной простотой их получения в виде тонких пленок и поликристаллов, так и с более широким использованием в практических целях. Однако в связи с трудностью изготовления хороших и достаточно крупных монокристаллов подавляющая часть исследований их физических свойств выполнена на порошках, спеченных образцах и пленках [<sup>39</sup>]. Это относится также и к оптическим исследованиям. В опубликованных работах в основном рассматриваются свойства окислов в ИК и видимой областях спектра [<sup>40-60</sup>], значительно меньше работ посвящено изучению собственной полосы поглощения [<sup>61-68</sup>].

Сесквиоксиды РЗМ стехиометрического состава в большинстве своем слегка окрашены, что связано с внутриконтинуальными  $4f$ -электронными переходами. При восстановлении окислов прозрачность их сильно уменьшается за счет потери кислорода, приводящей к образованию дефектов Шоттки в анионной подрешетке. Обесцвечивание таких кристаллов достигается их прогрева в кислороде или на воздухе при высокой температуре.

Сесквиоксиды РЗМ состава  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  кристаллизуются в нескольких поли типах: гексагональном —  $A$  (пр. гр.  $R3mL$ ), моноклинном —  $B$  (пр. гр.  $C2/m$ ) и кубическом —  $C$ . Здесь мы рассмотрим только окислы типа  $C$ . Оптические свойства окислов  $A$  и  $B$  изучены плохо. Окислы типа  $C$  кристаллизуются

Таблица 4  
Некоторые параметры полупроводников РЗМ

Соединение	$a_0, \text{Å}$	$d^{20}, \text{г/см}^3$	$n_D$	$\epsilon_0$	$T_{пл}, \text{°C}$	$E_g, \text{эВ}$
$\text{La}_2\text{O}_3$	11.362	5.91	1.915	19.6	2304	5.6
$\text{Ce}_2\text{O}_3$	11.163	6.27	—	21.2	2210	—
$\text{Pr}_2\text{O}_3$	11.159	6.30	1.943	18.1, 15.5	2183	—
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	11.078	6.49	1.920	14.8, 13.4	2223	4.0
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	10.934	7.09	—	15.3	2269	4.9
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	10.867	7.29	1.969	15.2, 13.7	2291	4.48, 4.9
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	10.818	7.62	1.965	13.0	2339	5.45, 5.4
$\text{Tb}_2\text{O}_3$	10.728	7.88	1.964	13.3	2303	4.77
$\text{Dy}_2\text{O}_3$	10.667	8.22	1.963	13.2	2228	4.86, 4.9
$\text{Ho}_2\text{O}_3$	10.606	8.43	1.963	12.3	2330	5.27, 4.7
$\text{Er}_2\text{O}_3$	10.550	8.66	1.956	13.4	2344	5.21, 5.2
$\text{Tm}_2\text{O}_3$	10.487	8.89	1.950	13.6	2341	5.25, 5.2
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	10.434	9.22	1.942	12.5	2355	5.3, 5.2
$\text{Lu}_2\text{O}_3$	10.394	9.41	1.933	12.6	2427	5.5, 5.2

в структурном типе  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (пр. гр.  $1a3, T_1^1$ ). В элементарной ячейке содержится 16 формульных единиц  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (32 атома РЗМ, 48 атомов кислорода). Катионы распределены по узлам кристаллической решетки двух типов: 24 иона зани-

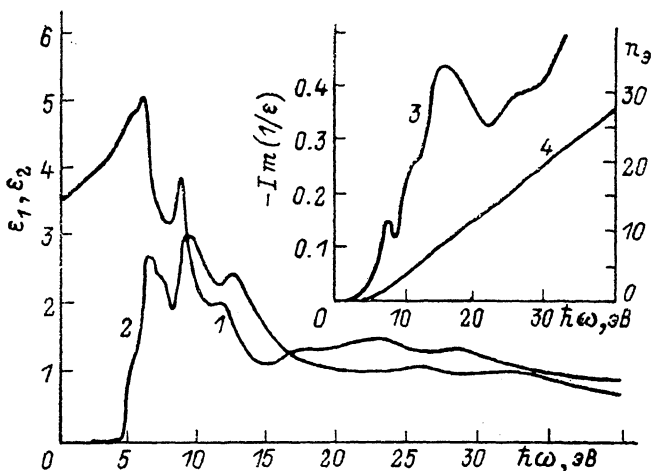


Рис. 13. Спектры оптических функций кристалла  $\text{Er}_2\text{O}_3$  [65].  
1 —  $\epsilon_1$ , 2 —  $\epsilon_2$ , 3 —  $-\text{Im } \epsilon^{-1}$ , 4 —  $n_D$  [66].

мают узлы с  $C_2$ -симметрией (моноклинной), 8 ионов занимают узлы с симметрией  $C_{31}$  (триклинной). Вид элементарной ячейки  $C\text{-Ln}_2\text{O}_3$  изображен на рис. 11 [69]. Химическая связь в указанных оксидах имеет заметную долю ковалентности. Согласно [70], ионность составляет  $0.65 \div 0.70$ . Объемноцентрированная кубическая структура этих соединений не может быть осуществлена без участия  $4f$ -электронных состояний. В этом случае резко возрастают направленность гибридных связей и перекрывание орбиталей соседних ионов, а следовательно, и энергия связи. Для связи иона лантанида с ближайшими соседями могут быть использованы гибридные орбитали  $sp^3d^3$  или  $sd^2f^4$  [71]. Из рассмотрения термохимического цикла Борна—Габера для оксидов РЗМ и иттрия следует, что верхняя валентная зона в них образована  $2p$ -состояниями кислорода, а зона проводимости —  $5d$ - и  $6s$ -состояниями атомов Ln (или  $4d$ - и  $5s$ -состояниями иттрия).

Край фундаментального поглощения полупроводников РЗМ исследовался в ряде работ методом диффузного отражения [45, 47, 58, 68]. Спектры зеркального отражения  $R(E)$  монокристаллов этих оксидов в интервале энергий

Оксид	$\hbar\omega_{опт}$	$\hbar\omega_{эл}$	$\hbar\omega_T$	Оксид	$\hbar\omega_{опт}$	$\hbar\omega_{эл}$	$\hbar\omega_T$
$Sm_2O_3$	—	15.2	17.4	$Ho_2O_3$	16.5	16.0	18.3
$Eu_2O_3$	—	15.5	17.6	$Er_2O_3$	15.6	15.0	18.4
$Gd_2O_3$	—	14.5	17.7	$Tm_2O_3$	16.1	15.6	18.5
$Tb_2O_3$	15.6	14.8	18.2	$Yb_2O_3$	16.3	17.0	18.7
$Dy_2O_3$	17.5	15.6	18.9	$Lu_2O_3$	16.4	16.7	18.8

фотонов  $0.5 \div 40$  эВ [65] показаны на рис. 12. В области прозрачности образцов до 5 эВ  $R(E) \approx 0.1 \div 0.2$ . Результаты обработки данных с помощью соотношений Крамерса—Кронига представлены в табл. 4, 6 и на рис. 13, 14, где показаны спектры  $\epsilon_1(E)$ ,  $\epsilon_2(E)$ , функции потерь  $\epsilon_2(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{-1}$  и эффективное число электронов  $n_g$ , участвующих в оптических переходах.

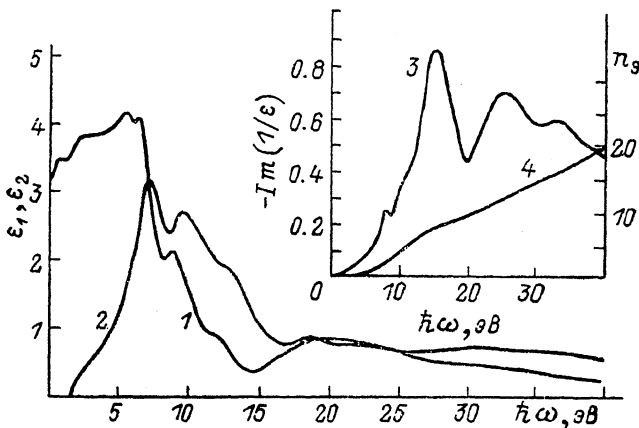


Рис. 14. Спектры оптических функций кристалла  $Yb_2O_3$  [65].

1 —  $\epsilon_1$ , 2 —  $\epsilon_2$ , 3 —  $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ , 4 —  $n_g$ .

Значения ширины запрещенной зоны  $E_g$  полупрозрачных оксидов РЗМ, определенные из диффузных спектров отражения, находятся в пределах  $4 \div 5.5$  эВ (табл. 4). Близкие значения получены на монокристаллах. Температурная зависимость  $E_g$  порядка  $10^{-3}$  эВ/К при 300 К. На краю основной полосы поглощения оксидов Ho, Er, Tm и Lu прослеживается слабо выраженная ступенька  $E_1$  (табл. 6), природа которой остается пока не выясненной. Возможно, что это связано с возбуждением экситона, как это наблюдалось в полупрозрачном оксиде  $Y_2O_3$  с такой же кристаллографической и электронной структурой [60–63]. Максимумы  $E_2$ — $E_4$  в спектре  $\epsilon_2(E)$  (табл. 6), определяющие

Т а б л и ц а 6

Максимумы оптической функции  $\epsilon_2$  полупрозрачных оксидов РЗМ (в эВ)

Оксид	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$E_4$	$E_5$	$E_6$	$E_7$
$Y_2O_3$	—	7.1	9.2	11.5	23	—	28
$Ho_2O_3$	5.5	6.7	8.8	11.8	—	—	—
$Er_2O_3$	—	7.2	9.8	12	23.5	27	31
$Tm_2O_3$	5.4	6.5	9.2	12.4	23.5	27	32
$Yb_2O_3$	5.5	7.2	9.2	13	22.5	26.5	32
$Lu_2O_3$	5.6	7.6	9.2	12.5	23	26	33

основную полосу поглощения в полупроводниках, также относятся к электронным переходам из верхних валентных зон в зону проводимости. Ширины этих валентных зон, как показал квантово-механический расчет зонных структур  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , равны 3.5 и 3.8 эВ соответственно [72, 73]. Несколько меньшая ширина получена в результате расчетов электронной структуры окислов РЗМ кластерным методом [74, 75]. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия окислов показывает, что ширина верхней валентной зоны в них не превышает 5–6 эВ [76]. В области энергий 20–40 эВ в спектрах функции  $\epsilon_2(E)$  окислов тяжелых РЗМ наблюдаются максимумы  $E_{5-7}$ . Структура спектров отражения и функции  $\epsilon_2(E)$  выражена здесь очень слабо. Пологие максимумы, которые можно после дифференцирования выделить с достаточной уверенностью, группируются около 22–23, 26–27 и 30–34 эВ. Максимум  $E_5$ , вероятно, связан с электронными переходами из более глубокой 2s-валентной зоны кислорода в зону проводимости. Разность энергий  $E_5 - E_2$  у исследованных окислов составляет ~16 эВ, что согласуется с разностью энергий между 2s–2p-уровнями в зоне кислорода и результатами фотоэлектронной спектроскопии окислов РЗМ [76, 77]. Что касается очень слабых максимумов  $E_6$  и  $E_7$ , то они, как полагаем, связаны с возбуждением электронов из валентной глубокой зоны, образованной 5p-состояниями РЗМ и расщепленной спин-орбитальным взаимодействием на подзоны  $5p_{3/2}$  и  $5p_{1/2}$  (табл. 7). В пользу

Т а б л и ц а 7

Энергии связи уровней  $4f_{7/2}$ ,  $5p_{3/2}$  и  $5p_{1/2}$  в окислах РЗМ (в эВ) по отношению к энергии Ферми [78]

Уровень	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$4f_{7/2}$	2.9	5.5	6.8	7.8	7.4	7.2	8.6
	7.9	7.9	9.3	10.5	8.8	10.9	—
	10.6	10.9	—	—	11.9	—	—
$5p_{3/2}$	23.5*	25.4*	24.6	23.5	25.5	26.7	27.7
$5p_{1/2}$	28.0*	30.7*	39.8	32.2*	31.5	33.6	34.2*

Примечание. \* Поверхностный слой окисла.

такого предположения свидетельствует тот факт, что в окислах тяжелых РЗМ (Dy—Lu)  $5p_{3/2}$ -состояния лежат глубже 2p-зоны кислорода на 5–6 эВ, а спин-орбитальное расщепление меняется в пределах 5.2–8.6 эВ [76, 78, 79]. На рис. 13, 14, кроме спектров функции  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ , приведены спектры функции потерь для  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Максимумы этой функции связаны с возбуждением как межзонных электронных переходов, так и плазменных колебаний. У всех исследованных до настоящего времени окислов РЗМ в спектре функции потерь наблюдаются большие максимумы при 16–17 эВ (табл. 5), которые соответствуют возбуждению плазменных колебаний в валентной 2p-зоне. Энергия этих колебаний  $\hbar\omega_{\text{опт}}$ , найденная из оптических измерений, хорошо согласуется с энергиями плазмонов  $\hbar\omega_{\text{эл}}$ , определенными из неупругих потерь энергии электронов, проходящих через тонкие пленки окислов РЗМ [80, 81]. В табл. 5 наряду с экспериментальными значениями плазменных частот приведены теоретические значения энергии плазмонов  $\hbar\omega_{\text{эл}}$ , вычисленные из расчета 18 электронов в 2p-состоянии на формульную единицу окисла, т. е. для чисто ионной связи. Как и в случае полупроводников сульфидов, наблюдается уменьшение величины частот по сравнению с теоретической, что связано с взаимодействием сил осцилляторов валентной и более глубоких зон.

Зона проводимости в окислах РЗМ образуется 5d- и 6s-состояниями с примесью 4f-электронных состояний. Прямые измерения и теоретические оценки ее ширины отсутствуют. Из анализа зонной структуры кубического окисла  $\text{EuO}$  было сделано заключение, что ширина 5d-зоны в нем намного больше, чем 1 эВ [82, 83]. Согласно расчету зонной структуры этого соединения, ширина

зоны в центре зоны Бриллюэна менее 3 эВ [84, 85]. Так как расстояние Ln—O в полупроводниках меньше, чем в EuO (2.23 и 2.34 Å соответственно), можно ожидать, что ширина 5d-зоны в них будет больше. Структура этой зоны в отношении распределения плотности состояний сложная. Во-первых, электрические кристаллические поля низкой симметрии, в которых находятся ионы РЗМ в окислах, снимают орбитальное вырождение с 5d-состояний, в результате чего у ионов РЗМ с точечной симметрией  $C_2$  образуются пять синглетных уровней ( $D_2=3\Gamma_{m1}+2\Gamma_{m2}$ ), а у ионов с симметрией  $C_{3i}$  — синглет и два дублета ( $D_2=\Gamma_1+2\Gamma_{23}$ ). Наложение двух систем узких 5d-подзон, образующихся в результате такого расщепления, должно приводить к сложной зависимости плотности состояний от энергии в зоне проводимости и расширять

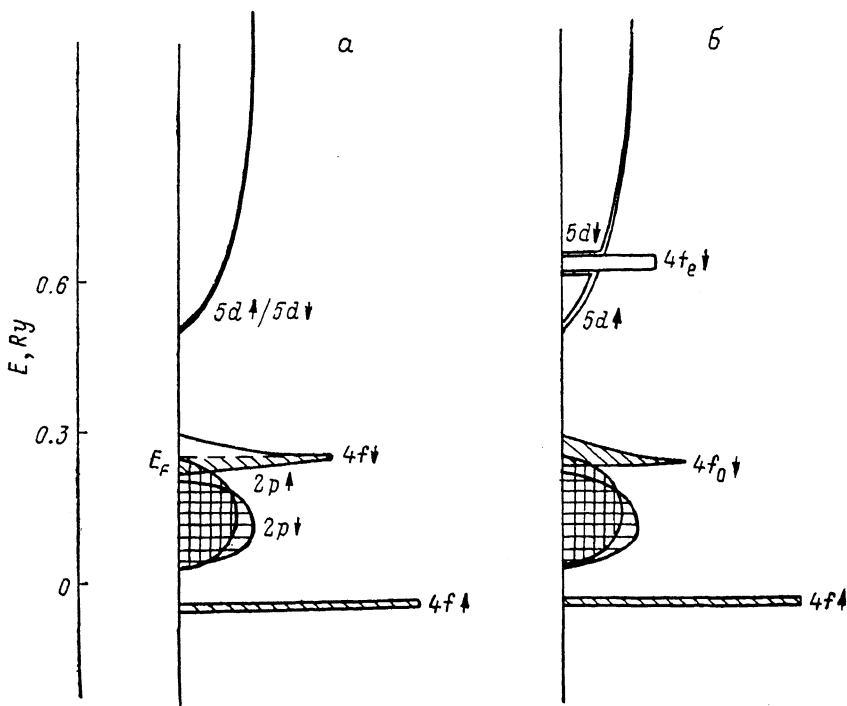


Рис. 15. Схема, изображающая влияние кулоновской корреляции на плотность состояний в  $Er_2O_3$  [72].

Ширина и положение различных зон соответствуют  $W=0$  (а) и 5.9 эВ (б).

ее. Во-вторых, 5d-состояния перекрываются с 4f-состояниями. Экспериментальная величина расщепления 5d-зоны в тяжелых окислах РЗМ составляет 5–6 эВ. В полупроводнике иттрия ее значение  $\sim 6$  эВ [81, 88].

При спин-орбитальном взаимодействии 4f-электронные состояния образуют две подзоны с разной спиновой поляризацией —  $4f\uparrow$  и  $4f\downarrow$ . Узкая заполненная  $4f\uparrow$ -подзона в окислах Ce, Pr и Nd располагается выше 2p-зоны, а в окислах Sm и Eu сливается с ее верхним краем, в окислах Gd—Lu лежит под 2p-зоной или сливается с ее нижним краем. Подзона  $4f\downarrow$ , удаленная от другой подзоны промежутком в 3–5 эВ (у разных окислов), или перекрывается с верхом 2p-зоны, или располагается в запрещенной зоне [74, 75].

Наличие в 4f-зоне пустых уровней должно было бы приводить к металлической проводимости стехиометрических окислов РЗМ, являющихся в действительности изоляторами. Одно из возможных объяснений заключается в том, что энергия эффективной кулоновской корреляции  $W=6\div 12$  эВ, необходимая для обеспечения электронных переходов в такой зоне, значительно превышает ее ширину, что делает невозможным движение в ней f-электронов, и соединение оказывается изолятором. Иными словами, это эквивалентно тому, что пустые состояния 4f-подзоны повышают свою энергию на  $W$  и ока-

зываются в зоне проводимости. На рис. 15, заимствованном из [87], схематично показан эффект кулоновской корреляции на плотность состояний  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

Как уже указывалось в начале обзора, применение квантово-механических методов расчета зонной структуры полупроводников и окислов РЗМ связано с большими трудностями ввиду присутствия в этих соединениях сильно локализованных  $4f$ -состояний, двух кристаллически неэквивалентных положений РЗМ и низкой симметрии их ближайшего окружения. Возможности зонной теории для расчетов электронной структуры соединений РЗМ критически рассмотрены в работе [88]. В последние годы, однако, успешно развиваются кластерные методы расчета электронной структуры, хорошо подходящие для описания локализованных электронных состояний, хотя и уступающие

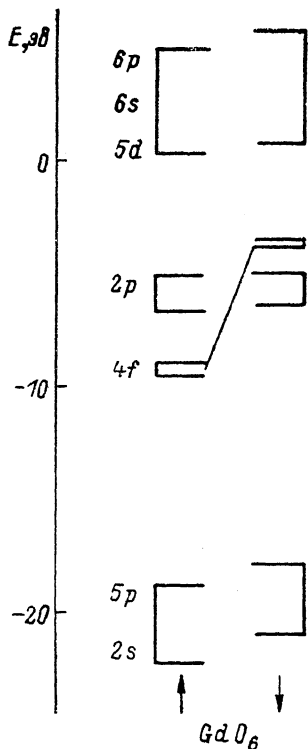


Рис. 16. Диаграмма энергетических уровней валентных молекулярных орбиталей кластера  $\text{GdO}_6^{9-}$  с  $C_{3i}$ -симметрией в окисле  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  [75].

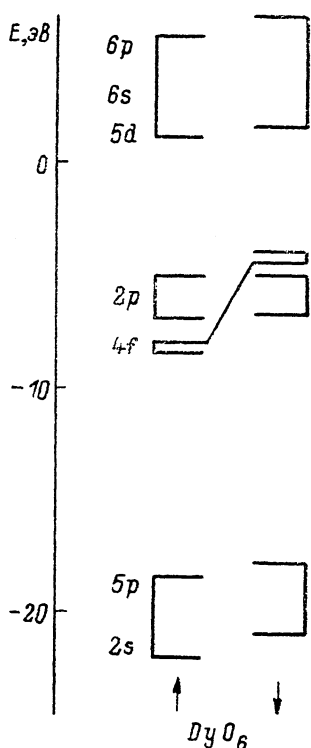


Рис. 17. Диаграмма энергетических уровней валентных молекулярных орбиталей кластера  $\text{DyO}_6^{9-}$  с  $C_{3i}$ -симметрией в окисле  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  [75].

еще обычным зонным расчетам в описании диффузных электронных состояний. В СССР кластерные методы расчета электронной структуры соединений РЗМ успешно развиваются в Институте химии УНЦ АН СССР. В работах [74, 75] спин-поляризованным  $X_\alpha$ -методом дискретного варьирования [89] выполнены расчеты электронной структуры и измерены рентгеновские фотоэлектронные спектры для всего ряда полупроводниковых окислов РЗМ. Вычислялась электронная структура кластеров, моделирующих фрагмент кристалла и включающих в себя атом лантанида и его ближайшее окружение. Для окислов легких РЗМ (Ce, Pr и Nd) рассматривались кластеры  $\text{LnO}_6^{11-}$  с точечной симметрией  $C_{3i}$ , для окислов середины и конца ряда (Sm—Lu) — кластеры  $\text{LnO}_6^{9-}$  с симметриями  $C_{3i}$  и  $C_2$  соответственно. Фотоэлектронные спектры снимались с использованием монохроматического рентгеновского излучения  $\text{AlK}_{\alpha 1, 2}$ . Полученные значения энергий молекулярных орбиталей применены для построения теоретических электронных спектров окислов РЗМ в интервале 0–40 эВ. На рис. 16, 17 приведены диаграммы энергетических уровней для кластеров  $\text{GdO}_6^{9-}$  и  $\text{DyO}_6^{9-}$  с точечной симметрией  $C_{3i}$  (стрелки внизу указывают направление спинов), а на рис. 18 — совмещенные энергетические диаграммы кластерных расчетов

и фотоэлектронные спектры  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Энергетические уровни в области  $17 \div 24$  эВ соответствуют  $5p$ -состояниям РЗМ и  $2s$ -состояниям кислорода. Выше по энергии располагаются заполненные  $02p$ -уровни кислорода, образующие верхнюю валентную зону, ширина которой по всему ряду окислов РЗМ составляет  $2.5 \div 3.5$  эВ. Над валентной зоной располагаются вакантные  $5d$ -,  $6s$ - и  $6p$ -орбитали РЗМ. Эти области отделены от валентной  $02p$ -зоны энергетической щелью  $\sim 6$  эВ. Наличие электронов в  $4f$ -оболочках вызывает сильную спиновую поляризацию  $4f$ -,  $5d$ - и  $5p$ -состояний. Спиновая поляризация существенно сказывается на электронной структуре окислов РЗМ.

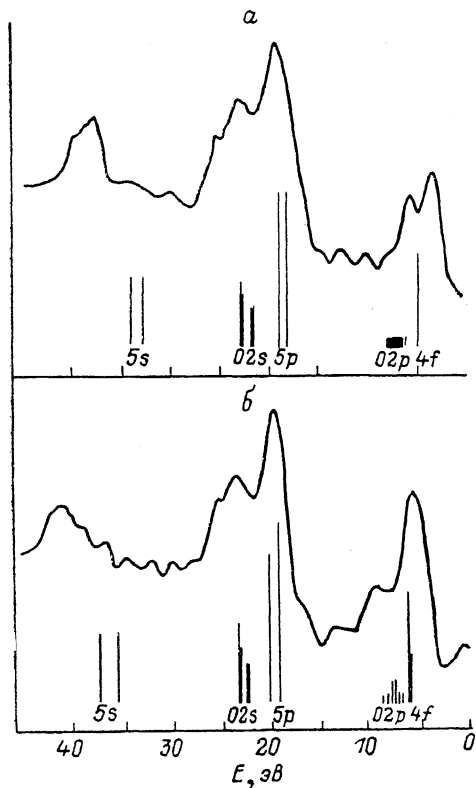


Рис. 18. Совмещенные энергетические диаграммы кластерных расчетов и фотоэлектронные спектры  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (б) [89].

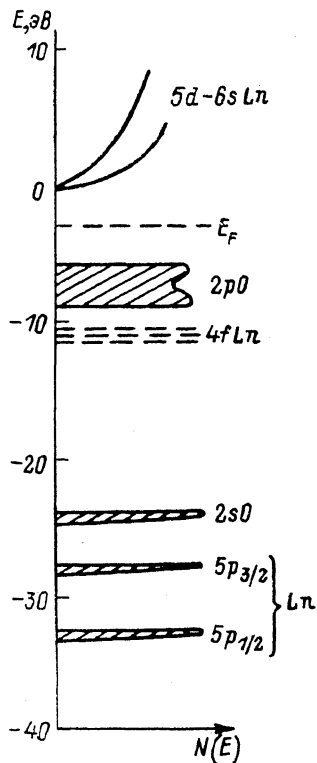


Рис. 19. Схема расположения электронных зон в окислах РЗМ ( $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ).

Обменное расщепление заметно возрастает в первой половине ряда окислов, достигая максимального значения 6 эВ в  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , и понижается во второй половине ряда окислов (до 0 у  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ) с уменьшением числа неспаренных  $4f$ -электронов. В окислах Ce, Pr и Nd орбитали  $4f \uparrow$  и  $4f \downarrow$  располагаются выше  $2p$ -зоны в запрещенной зоне. В окислах Sm и Eu  $4f \uparrow$ -состояния попадают в  $2p$ -зону, а  $4f \downarrow$ -состояния — в запрещенную зону. В окислах Gd, Tb, Dy и Ho состояния  $4f \uparrow$  опускаются под валентную  $2p$ -зону, а в окислах Er, Tm и Yb  $4f$ -состояния обеих поляризадий сливаются с валентной зоной. В  $\text{Lu}_2\text{O}_3$   $4f$ -состояния лежат ниже валентной зоны на  $7 \div 8$  эВ.

Наибольший интерес представляют выводы из этих исследований относительно химической связи. Так, степень участия  $4f$ -состояний в химическом связывании  $4f\text{Ln}-2p\text{O}$ , занимающих второе место после  $5d\text{Ln}-2p\text{O}$ -взаимодействия в начале ряда, быстро падает в конце ряда. Вклады локализованных  $4f$ -состояний в химическую связь более чувствительны к изменению межатомных расстояний, чем диффузные орбитали. Эффекты ковалентности играют значительную роль в электронной структуре окислов РЗМ. Гибридизация с валентными оболочками кислорода наблюдается не только у делокализованных  $5d$ -,  $6s$ - и  $6p$ -состояний, но и у  $4f$ -состояний [89].

На рис. 19 показана обобщенная схема электронного строения полупроводниковых оксидов РЗМ, построенная на основании имеющихся сведений об оптических свойствах этих соединений в области фундаментального поглощения, данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [90] и кластерных расчетов. Энергетическое положение зон дано по отношению к дну зоны проводимости. Положение  $5p_{3/2}$ - и  $5p_{1/2}$ -подзон указано для оксида  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

**Электрооптический эффект.** Кристаллы полупроводниковых сульфидов РЗМ со структурным типом  $\text{Th}_3\text{P}_4$  не имеют центра симметрии, что является необходимым условием для существования в них пьезоэлектрического (ПЭ) и электрооптического (ЭО) эффектов. ПЭ эффект экспериментально обнаружен и исследован на кристаллах  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ ,  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$  в [91, 92]. ЭО эффект впервые был обнаружен на кристаллах  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$  [93] и подробно исследован в работе [94]. Электрооптические свойства остальных представителей соединений  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$  в настоящее время не изучены.

ЭО эффект связан с изменением показателя преломления вещества, пропорциональным приложенному электрическому полю (линейный ЭО эффект, или эффект Поккельса). Это явление малоинерционно и может осуществляться на частотах электрических полей вплоть до  $10^{10}$  Гц [95]. Основное техническое применение его связано с амплитудной модуляцией поляризованного света, проходящего через кристалл и попадающего на приемник, перед которым помещен анализатор. Эффект максимально проявляется при условиях, специфичных для каждой кристаллической структуры, определяющих направление распространения света и приложенного электрического поля, а также положение исходной плоскости поляризации света.

Измерения поперечного ЭО эффекта проводились в монокристаллах  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$ , полученных из расплава сульфида диспрозия в атмосфере серы и имеющей желтую окраску, с удельным сопротивлением  $10^{10}$  Ом·см и оптической шириной запрещенной зоны  $\sim 2.7$  эВ. На механически полированный образец ( $7 \times 2 \times 1.5$  мм) электрические контакты наносились термическим напылением золота. Направление распространения света  $[110]$ , его поляризация по  $[001]$ , постоянное электрическое напряжение двух полярностей прикладывалось по направлению  $[\bar{1}10]$ . Измерения проводились при 300 К в интервале длин волн  $450 \div 1000$  нм.

ЭО эффект описывается следующим уравнением:

$$J = J_0 \sin^2 \left( \frac{\pi l}{\lambda d} V n^3 r_{41} \right), \quad (1)$$

где  $n$  — показатель преломления кристалла в отсутствие внешнего электрического напряжения  $V$ ,  $J_0$  — интенсивность прошедшего света при  $V=0$  и параллельных поляризаторах на входе и выходе кристалла,  $J$  — интенсивность прошедшего света при приложенном напряжении и скрещенных поляризаторах,  $l$  и  $d$  — длина и толщина образца соответственно,  $r_{41}$  — электрооптический коэффициент,  $\lambda$  — длина волны света. Единственный не равный нулю для исследованного кристалла электрооптический коэффициент  $r_{41}$  и полуволновое напряжение  $V_{\lambda/2}$  (для случая  $l=2d$ ) определяются при данной геометрии опыта по формулам, получаемым из уравнения (1),

$$r_{41} = \frac{\lambda d}{\pi n^3 l V} \arcsin \left( \frac{J}{J_0} \right)^{1/2}, \quad V_{\lambda/2} = \frac{\lambda}{2n^3 r_{41}}.$$

Так как в опытах не наблюдалось полного гашения интенсивности света в скрещенных поляризаторах или из-за несовершенства оптических свойств образца, или из-за собственного двулучепреломления, вызванного пространственной дисперсией [96], т. е.  $J_{V=0} \neq 0$ , величина коэффициента определялась по формуле

$$r_{41} = \frac{\lambda d}{\pi n^3 l} = \frac{\Delta [\arcsin (J/J_0)^{1/2}]}{\Delta V}$$

на линейном участке зависимости разности хода от напряжения. Исследования спектральной зависимости электрооптического коэффициента дополнены



измерениями спектра показателя преломления, который в явном виде входит в выражение для  $r_{41}$ . Результаты исследований представлены на рис. 20, из которого видно, что  $n$  в исследованном диапазоне спектра имеет вид, характерный для дисперсии показателя преломления большинства кристаллических материалов, т. е. растет с приближением к краю запрещенной зоны со стороны длинных волн. Коэффициент  $r_{41}$  слабо растет в области от 1000 нм, а затем уменьшается с уменьшением длины волны света. При  $\lambda=700$  нм наблюдается также нарушение пропорциональности в зависимости  $V_{\lambda/2}$ . Такое поведение  $r_{41}$  и  $V_{\lambda/2}$  не согласуется с выводами существующей теории [97], которая предсказывает резонансный рост  $r_{41}$  по мере приближения энергии падающего света к краю запрещенной зоны для полупроводниковых кристаллов без центра симметрии и которая экспериментально подтверждается для кристаллов рассматриваемого класса  $\bar{4}3m$  (GaAs, ZnTe, ZnS). Возможная причина отклонения спектра  $r_{41}$  от теоретического вида в данном случае — вторичный пьезооптический эффект, возникающий из-за деформации кристалла

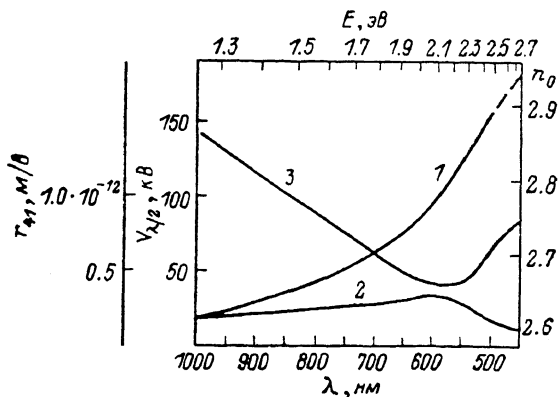


Рис. 20. Дисперсия коэффициента преломления  $n_0$  (1), электрооптического коэффициента  $r_{41}$  (2) и полуволнового напряжения  $V_{\lambda/2}$  (3) желтого кристалла  $Dy_2S_3$  [93].

под действием электрического внешнего поля, или неоднородное распределение этого поля, вызванное приконтактными явлениями. Однако исследования, анализ пьезоэлектрических свойств кристаллов и измерения распределения электрического поля в электрооптической ячейке при помощи зонда показали, что эта причина не является основной. Отмечена корреляция аномального поведения  $r_{41}$  с наличием плеча поглощения в кристалле в интервале  $\sim 1$  эВ перед краем запрещенной зоны. Это позволило предположить наличие в запрещенной зоне большого количества различных примесных центров. Активация части из них светом в области плеча поглощения приводит к возникновению фотоносителей, которые могут быть захвачены центрами прилипания, что приведет в конечном счете к появлению внутренних электрических полей, определяющих вместе с внешним электрическим полем наблюдаемый ЭО эффект. Такой механизм качественно согласуется с обнаруженными в кристаллах  $\gamma-Dy_2S_3$  эффектом возникновения фотоэдс [94] и фотохромным эффектом, который обычно связывают с наличием в кристалле различного рода примесных центров и перераспределением зарядов между ними при внешнем освещении кристалла. Фотохромный эффект впервые был обнаружен на монокристаллах  $\gamma-Dy_2S_3$  и исследован в работе [94]. Он проявляется в изменениях оптических свойств кристалла (в данном случае оптического пропускания) при его освещении. Схема опыта и основные результаты по кинетике фотохромных превращений приведены на рис. 21. Показано, что чувствительность  $\gamma-Dy_2S_3$  к свету с  $\lambda=500$  нм — величина, обратная энергетической экспозиции, необходимой для получения фотоиндуцированного перепада оптической плотности  $\Delta D=1$  при длине волны регистрации этого изменения на  $\lambda=630$  нм, — оказывается равной  $1.1 \cdot 10^{-2}$  м<sup>2</sup>/Дж, что на порядок меньше предельной теоретической чувствительности фотохромных материалов к видимому монохроматическому излучению, и приблизительно равной чувствительности лучших из разработанных в настоящее время неорганических фотохромных материалов [98].

**Эффект Фарадея в полупроводниках и сульфидов РЗМ.** Эффект Фарадея (ЭФ) связан с изменением показателя преломления вещества внешним магнитным полем, что приводит к вращению плоскости поляризации света, проходя-

щего через вещество в продольном магнитном поле. Количественно эффект определяется постоянной Верде ( $B$ , мин/см·Э) как угол вращения плоскости поляризации  $\theta$  в образце длиной  $l=1$  см с напряженностью магнитного поля  $H=1$  Э:  $\theta=BHl$ . ЭФ малоинерционен, что экспериментально проверено до частоты переменного магнитного поля  $5 \cdot 10^9$  Гц [99], при 300 К линейно зависит от величины поля в интервале  $0 < H < 10^4$  Э. Эта зависимость нарушается только при  $T < 80$  К и  $H > 10^4$  Э [100]. ЭФ лежит в основе устройств для амплитудной модуляции света (световой затвор) [95], определения величины магнитного поля [101] и др. Зависимость  $B(E)$  от энергии света, т. е. дисперсионная зависимость эффекта, может быть использована в светофильтрах, спектральные характеристики пропускания которых зависят от внешнего поля  $H$  [102].

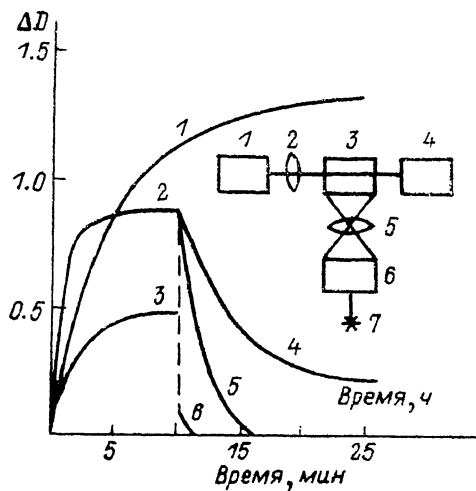


Рис. 21. Кинетика фотохромных превращений  $Dy_2S_3$  при комнатной температуре: фотоокрашивание (1—3) и восстановление (4—6).

$\lambda$ , нм: 1 — 500, 2 — 546 ( $W=26$  мВт/см), 3 — 546 ( $W=7$  мВт/см<sup>2</sup>), 4 — в темноте, 5 — 600, 6 — 632. На вставке — схема наблюдений кинетики фотохромных превращений: 1 — гелиевый лазер, 2 — фильтры, 3 — исследуемый кристалл, 4 — ФЭУ, 5 — фокусирующая линза, 6 — монохроматор, 7 — источник активного излучения.

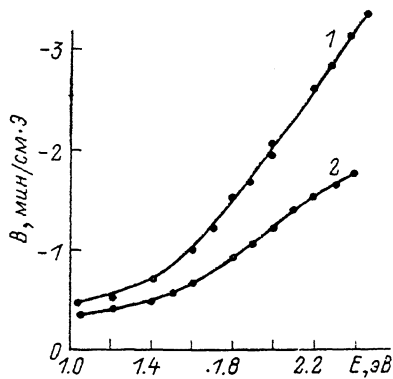


Рис. 22. Спектральная зависимость коэффициента Верде кристаллов  $\gamma-Dy_2S_3$  (1) и  $C-Dy_2O_3$  (2) при 300 К [103].

ЭФ значителен в парамагнитных материалах, в том числе в тех, которые содержат ионы редких земель. Такие ионы, как правило, имеют большой магнитный момент, который в суммарном ЭФ определяет «парамагнитный» член, превосходящий по величине его вторую «диамагнитную» составляющую. Применительно к рассматриваемым полуторным оксидам и сульфидам количественная оценка этих составляющих получена в результате измерений ЭФ следующих пар соединений:  $\gamma-(La_2S_3, Dy_2S_3)$  и  $C-(Lu_2O_3, Dy_2O_3)$  [103]. В каждой из этих пар кристаллы имеют примерно одинаковую концентрацию ионов редкой земли с валентностью  $3^+$  и близкие оптические параметры (ширину оптической зоны, показатель преломления). Отличаются они тем, что первый член в этих парах представлен диамагнитным кристаллом с диамагнитным ионом РЗМ:  $La^{3+}$  и  $Lu^{3+}$ , а второй член пары парамагнитный с магнитным моментом иона диспрозия  $\mu(Dy^{3+})=10.6 \mu_B$ . Исследования показали, что постоянная Верде ( $La_2S_3, Lu_2O_3$ ) имеет отрицательный «диамагнитный» знак и по абсолютной величине на 2—3 порядка меньше постоянной  $B$  парамагнитных кристаллов  $Dy_2S_3$  и  $Dy_2O_3$ . Аналогичный вывод получен при исследовании пары  $La_2S_3$  и  $Nd_2S_3$  [104].

Теоретическая зависимость основного «парамагнитного» члена, определяющего ЭФ парамагнитных материалов, получена в работе [105]:

$$B(E) = \frac{2\pi e^2 \mu E N}{9cmkT} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \sum_K \frac{f_K}{E_K^2 - E^2}, \quad (2)$$

где  $n(E)$  — показатель преломления,  $E_k$  и  $f_k$  — энергия резонансных оптических переходов и соответствующая им сила осцилляторов,  $N$  и  $\rho$  — концентрация парамагнитных ионов и соответственно величина их магнитного момента. Основные особенности (2) содержатся также в общей формуле для эффекта Фарадея, полученной в [106], за исключением приведенной в (2) явной зависимости  $B(E)$  от температуры  $T$ .

Выражение (2) использовано для анализа экспериментальных данных, полученных при измерениях ЭФ в двух соединениях, в состав которых входит ион  $Dy^{3+}$ , имеющий по сравнению с другими ионами РЗМ максимальный магнитный момент. Исследовались спектральные и температурные зависимости  $B(E)$  в кристаллах  $\gamma-Dy_2S_3$  и  $C-Dy_2O_3$ .

Парамагнетизм этих материалов обусловлен ионами  $Dy^{3+}$ , однако по величине концентрации этих ионов, ширине запрещенной зоны ( $E=4.6$  эВ у  $C-Dy_2O_3$  и  $E=2.8$  эВ у  $\gamma-Dy_2S_3$ ), кристаллохимическому составу и другим свойствам окисел и сульфид существенно различаются.

На рис. 22 приведены спектральные зависимости  $B(E)$  для кристаллов  $\gamma-Dy_2S_3$  и  $C-Dy_2O_3$ , измеренные при 300 К в интервале энергий света  $E=1 \div 2.4$  эВ [106]. Отсюда следует, что  $B_1(Dy_2S_3) > B_2(Dy_2O_3)$ , а их отношение  $B_1/B_2=C_3$  имеет спектральную зависимость. Теоретически из (2) отношения получаем

$$C_T = \frac{N_1(n_1^2 + 2)^2 n_2 T_2}{N_2(n_2^2 + 2)^2 n_1 T_1} \left( \sum_{E_1, f_1} \frac{f_1}{E_1^2 - E^2} \right) \left( \sum_{E_2, f_2} \frac{f_2}{E_2^2 - E^2} \right)^{-1}. \quad (3)$$

Для сравнения полученной экспериментальной величины  $C_3$  с теоретически ожидаемой  $C_T$  проведена следующая численная оценка членов, определяющих  $C_T$ .

Во-первых, вычислено отношение концентраций парамагнитных ионов  $N$  диспрозия в окисле и сульфиде. Из измерений плотности кристаллов  $\rho(\gamma-Dy_2S_3)=6.525$  и  $\rho(C-Dy_2O_3)=8.121$  г/см<sup>3</sup> определены  $N_1(Dy_2S_3)=1.865 \cdot 10^{22}$ ,  $N_2(Dy_2O_3)=2.62 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup> и  $B_1(N_1)/B_2(N_2)=0.71$ . По этому параметру  $B_1 < B_2$ .

Во-вторых, для определения отношения  $(n_1^2 + 2)^2 n_2 (n_2^2 + 2)^{-2} n_1^{-1}$ , в котором показателе преломления сульфиды и окисла различаются по величине и спектральной зависимости, проведены соответствующие измерения показателя преломления на призмах, изготовленных из исследованных кристаллов. Полученные данные описываются следующими эмпирическими зависимостями:  $n_1^2(Dy_2S_3)=1+127.07(23-E^2)^{-1}$  и  $n_2^2(Dy_2O_3)=1+200(74-E^2)^{-1}$  для энергий квантов света в пределах  $E=1 \div 2.4$  эВ. В этих формулах, как и в спектрах  $B_{1,2}$ , представленных на рис. 22, сглажены особенности, связанные с поглощением света в пределах  $4f$ -электронной оболочки иона диспрозия. Учет различий в показателях преломления приводит к тому, что  $B_1(Dy_2S_3) > B_2(Dy_2O_3)$ , и, например, для  $E=2$  эВ получаем  $B_1=1.94B_2$ .

В-третьих, в температурной зависимости  $C_T$ , согласно (3), отношение  $T_2/T_1=1$ , так как сравнение проводится при одинаковой температуре. Однако измерения температурной зависимости ЭФ на кристаллах  $Dy_2O_3$  в интервале 300  $\div$  520 К показали, что  $B_2 \sim T^{-1}$ , а для кристаллов  $Dy_2S_3$  в интервале 250  $\div$  300 К при  $E=2$  эВ получено  $B_1 \sim (T-T_k)^{-1}$ , где  $T_k \approx 50$  К. Поэтому  $T_2/T_1 = T/(T-50)$ , и для 300 К получаем, что  $B_1=1.2B_2$ . В этих опытах влияние температурной зависимости показателя преломления  $n(T)$  мало и им можно пренебречь. Опыты показали, что, например, для  $Dy_2O_3$  в интервале 300  $\div$  1400 К при  $E=1.96$  эВ  $\Delta n/\Delta T=1.6 \cdot 10^{-5}$  К<sup>-1</sup> [107].

Таким образом, учет величин  $n$ ,  $N$ ,  $T$  приводит к тому, что ЭФ в  $Dy_2S_3$  больше, чем в  $Dy_2O_3$ , примерно в 1.6–1.7 раза ( $B_1=1.65B_2$  при  $E=2$  эВ), что согласуется с данными опыта. Из равенства экспериментальной величины  $C_3$  теоретической  $C_T$  в интервале энергий  $E=1 \div 2.4$  эВ следует

$$\sum_{E_1, f_1} \frac{f_1}{E_1^2 - E^2} = \sum_{E_2, f_2} \frac{f_2}{E_2^2 - E^2}, \quad (4)$$

и, значит, величина и спектральная зависимость ЭФ в двух различных парамагнитных соединениях диспрозия с учетом различия концентраций парамагнит-

ных ионов, показателей преломления и температурных зависимостей оказываются одинаковыми в исследованном интервале энергий и определяются выражением (4). Этот результат свидетельствует о том, что ЭФ в соединениях диспрозия, как и величина парамагнитного момента диспрозия, с достаточной точностью может рассматриваться в приближении свободных ионов. Отступление от этого вывода следует, вероятно, ожидать при меньших энергиях квантов света, когда становится существенным влияние на  $E_k$  и  $f_k$  внутренних электрических полей кристаллов. Приближение свободных ионов в эффекте Фарадея, по всей видимости, будет выполняться и для стекол, содержащих парамагнитные ионы РЗМ. На вращение плоскости поляризации в них помимо концентрации таких ионов будет оказывать влияние величина показателя преломления магнитооптических стекол. Это обстоятельство можно использовать для оценки величины и знака ожидаемого эффекта Фарадея во всех полупрозрачных соединениях РЗМ, для большинства которых такие данные пока отсутствуют. На рис. 23 приведены значения постоянной Верде для стекол состава  $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ , где в Ln входят все РЗМ, за исключением Pm, ионы которых, как и в рассматриваемых оксидах и сульфидах, имеют заряд  $3^+$  [108].

Эффект Керра на кристаллах  $\gamma$ -( $\text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{S}_3$ ) при 7, 80 и 300 К исследован в работе [109]. В сульфиде лантана он не обнаружен, а для остальных

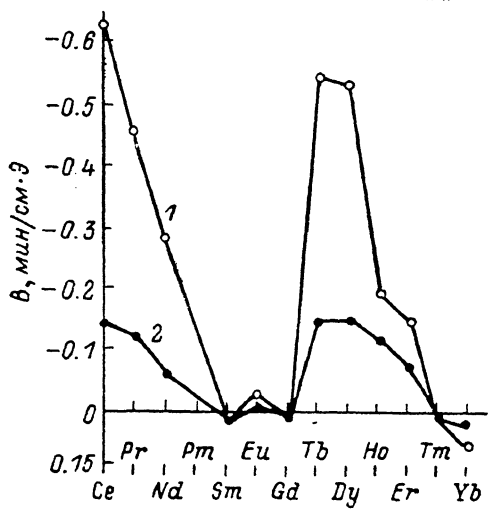


Рис. 23. Постоянная Верде стекол состава  $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$  [108].  
 $\lambda$ , нм: 1 — 400, 2 — 700;  $T = 20$  °C.

парамагнитных сульфидов для нормированной разности коэффициента отражения циркулярно поляризованного света получены пики при 2.6, 2.9 эВ в  $\text{Nd}_2\text{S}_3$  и 2.8, 3.3 эВ в  $\text{Dy}_2\text{S}_3$ . С понижением температуры величина эффекта увеличивалась и структура спектров лучше разрешалась. Из сопоставления эффектов Фарадея и Керра предполагается, что структура спектров отражения обусловлена оптическими переходами с участием  $4f$ -электронов РЗМ ионов. Детальное теоретическое и экспериментальное изучение ЭФ с участием  $4f$ -электронов РЗМ ионов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  в матрице  $\text{CaF}_2$  проведено в работах [110].

**Заключение.** Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию оптических свойств и электронной структуры полупрозрачных оксидов и сульфидов РЗМ, многие вопросы, касающиеся их свойств, остаются невыясненными. Уровень наших знаний о свойствах этих интересных соединений примерно соответствует степени изучения  $\text{A}^{11}\text{V}^{\text{V}}$  и  $\text{A}^{11}\text{V}^{\text{VI}}$  в начале 60-х годов. Достоверно не известны структура края поглощения, природа межзонных переходов, экситонная структура. Почти совершенно не изучено влияние температуры, давления и магнитного поля на межзонные переходы. До сих пор не выполнены расчеты зонной структуры полупрозрачных сульфидов, и только в последнее время опубликованы расчеты электронного строения полупрозрачных оксидов РЗМ кластерным методом и методом присоединенных плоских волн с учетом кулоновской корреляции. Совсем недавно стала очевидной значительная роль  $4f$ -электронов в образовании химической связи в этих соединениях, ранее почти полностью отрицавшаяся. Появились первые исследования пьезоэлектрических, магнитооптических, фотоэлектрических и электрооптических явлений. Очень слабо изучены явления переноса. Между тем эти соединения не только представляют теоретический интерес, но и имеют практическую перспективу, несмотря на малую подвижность носителей тока в них, исключаящую, по всей видимости, возможность их применения в соответствующих устройствах. Тонкие пленки оксидов РЗМ обладают высокими показателями прелом-

ления и прозрачностью в области  $0.3 \div 2$  мкм, высокой диэлектрической проницаемостью и термической устойчивостью. Они перспективны для изготовления многослойных оптических покрытий, делителей светового пучка, пассивных интегральных схем в микроэлектронике. Особенно перспективны пленки оксидов иттриевой группы и  $\text{SeO}_2$ , не склонные к гидратации и не меняющие свойств при длительном хранении. Ведутся работы по применению полупроводниковых сульфидов РЗМ для изготовления оптических деталей с высоким показателем преломления путем горячего прессования. Сесквисульфиды, обладающие высокой постоянной Верде, могут быть использованы в магнитооптических приборах. Есть все основания надеяться на применение этих соединений с высокой фоточувствительностью в оптоэлектронных устройствах, работающих во всем видимом диапазоне длин волн. Представляет также интерес принципиальная возможность использовать кристаллы полупроводниковых соединений РЗМ в качестве лазерных матриц.

Изучение этих двух групп широкозонных полупроводников продолжается. Более широкому их применению и исследованию мешают пока трудности, связанные с получением стехиометрических однородных монокристаллов. Нет сомнения в том, что дальнейшее их изучение внесет много нового в наши знания об их физических свойствах и ускорит их применение в изготовлении приборов и устройств.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Альперович А. И. Метод дисперсионных соотношений и его применение для определения оптических характеристик. Душанбе, 1974. 46 с.
- [2] Jezierski K. et al. // Opt. Appl. 1981. V. 11. N 4. P. 571—597.
- [3] Голубков А. В., Гончарова Е. В., Жузе В. П., Логинов Г. М., Сергеева В. М., Смирнов И. А. // Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов / Под ред. В. П. Жузе. Л., 1973. 303 с.
- [4] Елисеев А. А., Кузмичева Г. М. // Итоги науки и техники. Кристаллохимия. М., 1976. С. 95—131.
- [5] Carter F. L. // Rare Earth research. N. Y., 1965. P. 495—499.
- [6] Henderson J., Muramoto M., Gruber J. B., Manzel R. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. N 5. P. 2311—2314.
- [7] Kamarzin A. A., Sokolov V. V., Mironov K. E. et al. // Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. P. 695—699.
- [8] Kamarzin A. A., Mironov K. E. // J. Cryst. Growth. 1981. V. 52. N 2. P. 619—622.
- [9] Скорняков Г. П., Константинов В. Л. // Препринт УНЦ АН СССР. Свердловск, 1977. № 95.
- [10] Константинов В. Л., Скорняков Г. П., Камарзин А. А., Соколов В. В. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1978. Т. 14. В. 6. С. 843—849.
- [11] Kurnick S. W., Meyer C. // J. Phys. Chem. Sol. 1964. V. 25. N 2. P. 115—121.
- [12] Henderson J., Muramoto M., Loh E., Gruber J. B. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. N 6. P. 3347—3352.
- [13] Жузе В. П., Камарзин А. А., Карин М. Г., Сидорин К. К., Шелых А. И. // ФТТ. 1979. Т. 21. В. 11. С. 3410—3415.
- [14] Жузе В. П., Карин М. Г., Сидорин К. К., Соколов В. В., Шелых А. И. // ФТТ. 1985. Т. 27. В. 12. С. 3662—3666.
- [15] Schevick C., White W. B. // Mat. Res. Bull. 1983. V. 18. N 9. P. 1059—1069.
- [16] Leiss M. // J. Phys. C. 1980. V. 13. N 1. P. 151—157.
- [17] Караваев Г. Ф., Кудрявцева Н. В., Чалдышев В. А. // ФТТ. 1962. Т. 4. В. 12. С. 3481—3491.
- [18] Караваев Г. Ф., Храпов А. В. // Изв. вузов СССР. Физика. 1976. № 11. С. 62—68.
- [19] Марченко В. И. // Автореф. докт. дис. Киев, 1983.
- [20] Марченко В. И., Андриашек М. В., Сердюк В. А., Заяц Л. Г. // Опт. и спектр. 1977. Т. 13. В. 5. С. 915—918.
- [21] Марченко В. И. // Электронное строение и физико-химические свойства тугоплавких соединений и сплавов. Киев, 1980. С. 193—199.
- [22] Suzuki T., Tokagi S., Kasuya T., Yanase A. // High Field Magnetism / Ed. by M. M. Datt. N. Y., 1983. P. 183.
- [23] Иванченко Л. А. // Автореф. канд. дис. Киев, 1972.
- [24] Константинов В. Л., Скорняков Г. П., Камарзин А. А., Соколов В. В. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1978. Т. 14. В. 5. С. 843—846.
- [25] Быковский Ю. А., Камарзин А. А., Кириллович А. А., Пухлий Ж. А. // Тез. докл. IV Всес. конф. по физике и химии редкоземельных полупроводников. Новосибирск, 1987. С. 159.
- [26] Salaneck W. R., Lipari N. O. // Phys. Rev. 1975. V. 12. N 14. P. 1493—1500.
- [27] Eastman D. E., Holtzberg F. et al. // AIP Conf. Proc. 1973. N 18. P. 1030—1033.
- [28] Губанов В. А., Рыжков М. В. // ЖСХ. 1986. Т. 27. В. 5. С. 123—135.
- [29] Gschneidner K. A. // J. Less-common Met. 1971. V. 25. N 4. P. 405—412.

- [30] Lopez-Aguilar F., Costa-Quintana J. // Phys. St. Sol. (b). 1983. V. 118. N 2. P. 779—787.
- [31] Costa-Quintana J., Lopez-Aguilar F. // J. Phys. C. 1982. V. 15. N 33. P. 6741—6751.
- [32] Солдатов А. В., Гусатинский А. Н., Карин М. Г., Сидорин К. К., Садовская О. А. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1983. Т. 19. В. 7. С. 1052—1054.
- [33] Вольнец Ф. X., Дронова Г. Н. и др. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1977. Т. 13. В. 3. С. 526—532.
- [34] Скорняков Г. П., Суров М. Е., Астафьева А. В., Дронова Г. Н., Маслаков А. А. // ЖПС. 1981. Т. 34. В. 2. С. 343—346.
- [35] Камарзин А. А., Камышилов В. Ф., Косцов Э. Г., Маловицкий Ю. Н. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1981. Т. 17. В. 12. С. 2143—2145.
- [36] Астафьева Л. Ф., Скорняков Г. П., Камарзин А. А., Маловицкий Ю. Н. // ФТТ. 1982. Т. 24. В. 2. С. 647—649.
- [37] Batirov T. M., Fridkin V. M., Kamarzin A. A. // Phys. St. Sol. (a). 1984. V. 65. N 2. P. K163.
- [38] Георгоблани А. Н., Демин В. И., Логозинская Е. С. // Тр. ФИ АН СССР им. П. Н. Лебедева. М., 1987. Т. 182. С. 69—123.
- [39] Gasgnier M. // Phys. St. Sol. (a). 1980. V. 5. N 1. P. 11—57.
- [40] McDevitt N. T., Davidson A. D. // J. Opt. Soc. Amer. 1966. V. 56. N 5. P. 636—643.
- [41] Бапанов С. С., Дербенева С. С., Бапанова Л. Р. // ЖПС. 1969. Т. 10. В. 2. С. 332—336.
- [42] Goswami A. et al. // Thin Sol. Films. 1975. V. 27. N 2. P. 123—127.
- [43] Ручкин Е. Д., Соколова М. Н., Бапанов С. С. // ЖСХ. 1967. Т. 8. В. 3. С. 465—470.
- [44] Bloor D., Dean J. R. // J. Phys. C. 1972. V. 5. N 11. P. 1237—1252.
- [45] Vorhardt H. J. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. N 3. P. 504—511.
- [46] Дулепов Е. В., Бапанов С. С., Кустова Г. Н. // ЖСХ. 1972. Т. 13. В. 5. С. 935—938.
- [47] White W. // Appl. Spectr. 1967. V. 21. N 3. P. 167—171.
- [48] Андреева А. Ф., Гильман И. Я. // ЖПС. 1978. Т. 28. В. 5. С. 895—900.
- [49] Levin E. M. // Rare Earth Research. V. 2 / Ed. by K. Vorres. N. Y., 1964. P. 339—350.
- [50] Скорняков Г. П., Дронова Г. Н. // ЖПС. 1981. Т. 34. В. 2. С. 343—346.
- [51] Sinha S. P. // Indian J. Chem. 1967. V. 5. N 7. P. 451—452.
- [52] McDevitt N. T., Vaumm W. L. // Spectrochim. Acta. 1964. V. 20. P. 799—808.
- [53] Андреева А. Ф., Гильман И. Я. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1983. Т. 19. В. 3. С. 491—497.
- [54] Самсонов Г. В., Гильман И. Я., Андреева А. Ф. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1974. Т. 10. В. 9. С. 1645—1651.
- [55] Vaun W. L., McDevitt N. T. // J. Amer. Ceram. Soc. 1963. V. 46. N 6. P. 294—298.
- [56] Denning J. H., Ross S. D. // J. Phys. C. 1972. V. 5. N 11. P. 1123—1133.
- [57] Marcinow T., Truszkowska K. // Appl. Opt. 1981. V. 20. N 10. P. 1755—1757.
- [58] Константинов В. Л., Скорняков Г. П. // Оптические исследования полупроводников. Свердловск, 1980. С. 53—58.
- [59] Mochizuki S. // Phys. St. Sol. (b). 1982. V. 114. N 1. P. 189—200.
- [60] Schaack G., Konigstein J. A. // J. Opt. Soc. Amer. 1970. V. 60. N 8. P. 1110—1115.
- [61] Абрамов В. Н., Кузнецов А. И. // Письма ЖЭТФ. 1978. Т. 28. В. 10. С. 652—655.
- [62] Абрамов В. Н. et al. // Phys. St. Sol. (b). 1988. V. 121. N 1. P. K59.
- [63] Абрамов В. Н., Кузнецов А. И. // ФТТ. 1978. Т. 20. В. 3. С. 689—694.
- [64] Tippins H. H. // J. Phys. Chem. Sol. 1966. V. 27. P. 1069—1072.
- [65] Багдасаров Х. С., Жузе В. П., Карин М. Г., Сидорин К. К., Шелых А. И. // ФТТ. 1984. Т. 26. В. 4. С. 1134—1141.
- [66] Gruber J. B., Henderson J. R., Muramoto M., Rajnak K., Conway J. J. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. N 2. P. 477—488.
- [67] Henderson J. R., Muramoto M., Henderson T. M., Gruber J. B. // 1967. V. 47. N 12. P. 5097—5101.
- [68] Jorgensen K. et al. // Zs. Naturforsch. 1965. V. 200. N 1. P. 54—64.
- [69] Schaack G., Kronigstein J. A. // J. Opt. Soc. Amer. 1970. V. 60. N 8. P. 1110—1115.
- [70] Suchet J. P. Chemical Physics of Semiconductors. London, 1965. 220 p.
- [71] Longley R. H. // Phys. St. Sol. (b). 1982. V. 111. N 2. P. 501—505.
- [72] Costa-Quintana J., Lopez-Aguilar F. // J. Phys. C. 1982. V. 15. N 33. P. 6741—6751.
- [73] Lopez-Aguilar F., Costa-Quintana J. // Phys. St. Sol. (b). 1982. V. 111. N 2. P. 659—667.
- [74] Ryzhkov M. V., Gubanov V. A. et al. // Zs. Phys. B. 1985. V. 59. P. 1—6.
- [75] Ryzhkov M. V., Gubanov V. A. et al. // Zs. Phys. B. 1985. V. 59. P. 7—14.
- [76] Orchard A. F., Thornton G. // J. Electron. Spectr. 1977. V. 10. N 1. P. 1—14.
- [77] Riga J., Tonret-Noc S. et al. // Phys. Scripta. 1977. V. 16. N 5. P. 351—354.
- [78] Padalia B. D., Lang W. G. et al. // Proc. Roy. Soc. A. 1977. V. 354. N 1678. P. 269—290.
- [79] Deshmukh P., Mande C. // J. Phys. C. 1981. V. 14. N 5. P. 531—534.
- [80] Балабанова Л. А., Степин Е. В. // ФТТ. 1977. Т. 19. В. 10. С. 3018—3024.
- [81] Colliex C., Gasgnier M., Trebbia P. // J. Phys. 1976. V. 37. N 3. P. 397—406.
- [82] Guntherodt G., Wachter P., Imboden D. N. // Phys. Kond. Mat. 1971. V. 12. N 4. P. 292—310.
- [83] Guntherodt G. // Phys. Kond. Mat. 1974. V. 18. N 1. P. 37—78.
- [84] Farberovich O. V., Vlasov S. V. // Phys. St. Sol. (b). 1981. V. 105. N 2. P. 755—768.
- [85] Farberovich O. V., Nizhnikova G. P., Vlasov S. V., Domashevskaya E. F. // Phys. St. Sol. (b). 1984. V. 121. N 1. P. 241—253.
- [86] Tomiki T. et al. // J. Phys. Soc. Japan. 1986. V. 55. N 12. P. 4543—4550.
- [87] Lopez-Aguilar F., Costa-Quintana J. // Phys. St. Sol. (b). 1982. V. 114. N 2. P. 599—607.
- [88] Koelling D. F. // Rep. Progr. Phys. 1981. V. 44. P. 139—206.
- [89] Губанов В. А., Рыжков М. В. // ЖСХ. 1986. Т. 27. В. 5. С. 123—134.

- [90] Bergwall S., Nigavekar A. S. // Phys. Kond. Mat. 1969. V. 10. N 2. P. 107—115.
- [91] Жузе В. П., Камарзин А. А., Соколов В. В., Маловицкий Ю. Н., Смирнов И. А., Бульченко В. П., Шелых А. И. // Письма ЖТФ. 1980. Т. 6. В. 6. С. 1431.
- [92] Волконская Т. И., Шелых А. И., Ахметдинов Ф. Р. // ФТТ. 1987. Т. 29. В. 2. С. 559—562.
- [93] Жузе В. П., Камарзин А. А., Соколов В. В., Волконская Т. И., Смирнов И. А., Шелых А. И. // Письма ЖТФ. 1981. Т. 7. В. 23. С. 1435—1436.
- [94] Волконская Т. И., Шелых А. И., Соколов В. В., Смирнов И. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. В. 4. С. 1132—1136.
- [95] Мустель Е. Р., Парыгин В. Н. Методы модуляции и сканирования света. М., 1970. 295 с.
- [96] Агранович В. М., Гинзбург В. Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. М., 1979. 432 с.
- [97] Аронов А. Г., Пикус Г. Е. // ФТТ. 1968. Т. 10. В. 3. С. 825—837.
- [98] Барачевский В. А., Лашков Г. И., Цехомский В. А. Фотохромизм и его применение. М., 1977. 280 с.
- [99] Michael A., Batler E. L. // Appl. Opt. 1987. V. 26. N 9. P. 1581—1582.
- [100] Chiba Y., Hari H., Yonenabu K., Yamagichi A., Date M. // Japan. J. Appl. Phys. Lett. 1987. V. 26. Pt. 2. N 8. P. 1258—1259.
- [101] Чечурина Е. Н. Приборы для измерения магнитных величин. М., 1969. 167 с.
- [102] Babits V. // Optik. 1954. V. 11. N 1. P. 61—74.
- [103] Шелых А. И. // Письма ЖТФ. 1987. Т. 13. В. 22. С. 1351—1353.
- [104] Пукинскас Г. Б., Бабонас Г., Камарзин А. А. // Лит. физ. сб. 1987. Т. 27. № 5. С. 606—608.
- [105] Волькенштейн М. В. Молекулярная оптика. М.—Л., 1951. 744 с.
- [106] Shen Y. R. // Phys. Rev. 1964. V. 133. N 2A. P. 511—515.
- [107] Шелых А. И., Волконская Т. И., Степанова М. И., Филин Ю. А., Мелех Б. Т. // Тез. докл. IV Всес. конф. по физике и химии редкоземельных полупроводников. Новосибирск, 1987. С. 163.
- [108] Berger S. B., Rubinstein S. B. // Phys. Rev. 1964. V. 133. N 3A. P. 723—727.
- [109] Пукинскас Г. Б., Бабонас Г. А., Дагис Р. С., Камарзин А. А. // Тез. докл. Всес. конф. по физике и химии редкоземельных полупроводников. Новосибирск, 1987. С. 161.
- [110] Shen Y. R., Bloembergen J. // Phys. Rev. 1964. V. 133. N 2A. P. 515—520.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе  
АН СССР  
Ленинград

Получен 26.02.1988  
Принят к печати 27.10.1988