

- [1] Carpentier C.D., Nitsche R. Mat. Res. Bull. **9**, 1097 (1974).
- [2] Грабар А.А., Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю. ФТТ **26**, 10, 3086 (1984).
- [3] Тербан В.П., Семак А.Д., Грабар А.А. Модель переноса заряда в сегнетополупроводнике $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Сборник материалов оптоэлектроники (1991). В. 1.
- [4] Высочанский Ю.М., Фурцев В.Г., Хома М.М., Гурзан М.И., Сливка В.Ю. ЖЭТФ **89**, 3 (9), 939 (1985).
- [5] Довгий Я.О., Китык И.В. ФТТ **33**, 2, 416 (1991).
- [6] Nitsche R. Wild. Mat. Bull. **5**, 6, 419 (1970).
- [7] Довгий Я.О., Загорский М.К., Китык И.В. Препринт ФМИ АН УССР. № 122. (1986), 39 с.
- [8] Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. М. (1983). Т. 1.
- [9] Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала. М. (1973).
- [10] Гомонай А.В., Высочанский Ю.М., Грабар А.А., Сливка В.Ю. ФТТ **23**, 12, 3623 (1981).
- [11] Ворошилов Ю.В., Высочанский Ю.М., Грабар А.А., Потори М.В., Приц И.И., Ризак В.М., Сельковская Л.А., Сливка В.Ю., Яценко А.В. УФЖ **35**, 1, 71 (1990).
- [12] Влох Р.О., Китык И.В., Грабар А.А. Неорг. материалы **27**, 10, 2052 (1991).

УДК 535.92:546.65

© Физика твердого тела, том 37, № 6, 1995
Solid State Physics, vol. 37, N 6, 1995

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОКРИСТАЛЛОВ Ce_2O_3

А.В.Голубков, А.В.Прокофьев, А.И.Шелья

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
(Поступило в Редакцию 21 октября 1994 г.)

Некоторые особенности окислов и халькогенидов редкоземельных элементов (РЗЭ) определяются вкладом их частично заполненных $4f$ -электронных оболочек в электронную структуру этих материалов.

Окислы и халькогениды с общей формулой LnX , где Ln — РЗЭ, X — кислород, сера и селен, представлены большой группой соединений с металлическим и полупроводниковым характером электрической проводимости. Их электрические, оптические и фотоэмиссионные свойства довольно подробно изучены и в основном объяснимы с учетом $4f$ -электронных состояний [1].

В полуторных соединениях Ln_2X_3 ситуация менее ясна. Эти соединения являются изоляторами, и поэтому, как правило, наиболее исследованы их оптические свойства. При анализе свойств соединений РЗЭ, обуславливаемых влиянием $4f$ -оболочки, обычно проводится сравнение экспериментальных результатов, полученных для соединений, которые содержат РЗЭ с различной степенью заполнения $4f$ -оболочки или в которых этой оболочке нет. Например, проводились исследования таких окислов, как Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Lu_2O_3 (от $4f^{10}$ до $4f^{14}$) и Y_2O_3 , не имеющего $4f$ -электронов [2]. Подобие полученных спектров в области фундаментального поглощения света до 40eV приводит к выводу о том, что вклад $4f$ -электронов в этих спектрах явно не обнаружен. Однозначно не решен вопрос о положении

$4f$ -электронных уровней и их вкладе в энергетический спектр полупроводников сульфидов La_2S_3 , Pr_2S_3 , Nd_2S_3 , Sm_2S_3 , Dy_2S_3 ($4f^0$, $4f^2$, $4f^3$, $4f^5$ и $4f^9$ соответственно) [2].

Более определенные результаты получены при изучении соединений церия. Этот элемент расположен в начале ряда РЗЭ, и для него характерны два близких по энергии состояния: Ce^{+3} и Ce^{+4} ($4f^1$ и $4f^0$). Эти результаты получены в работах [3,4], где подробно исследовались спектры отражения монокристаллов CeO_2 в диапазоне энергий 0.003–12 eV. В [5] проводилось сравнение оптических спектров CeO_2 ($4f^0$) и Er_2O_3 ($4f^{11}$) в области энергий 0.003–40 eV. Показано, что CeO_2 отличается тем, что в его широкой запрещенной зоне располагается узкая зона $4f$ -электронных состояний. Результаты согласуются со структурой электронных зон рассматриваемых материалов, рассчитанной в [6,7]. К подобному выводу о заметном вкладе $4f$ -электронных состояний в электронный спектр соединений мы пришли также в результате исследований ряда полупроводников и селенидов РЗЭ, включая Ce_2S_3 и Ce_2Se_3 [8].

Данная работа посвящена исследованиям оптических характеристик полупроводникового оксида церия Ce_2O_3 . По аналогии с рассмотренными выше другими соединениями церия здесь также можно ожидать заметного вклада $4f$ -электронных состояний в структуру энергетических зон. Этот вклад можно оценить путем сравнения оптических характеристик Ce_2O_3 с оптическими характеристиками полупроводниковых оксидов других РЗЭ. Последние незначительно отличаются друг от друга, в частности все они имеют ширину запрещенной зоны порядка 5 eV. Наиболее убедительным доказательством особенности положения f -зоны в Ce_2O_3 (над валентной зоной) было бы заметное отличие в величине запрещенной зоны Ce_2O_3 .

В данной работе проведены также измерения эффекта Фарадея в Ce_2O_3 . Изучение этого эффекта в некоторых стеклах на основе оксидов РЗЭ в сульфидах и селенидах показало, что наибольшего его значения следует ожидать для соединений на основе трехвалентного церия [2,8].

1. Методика эксперимента

Ce_2O_3 получен при сплавлении в молибденовом тигле CeO_2 со стехиометрическим количеством металлического церия. Полученные кристаллизацией расплава монокристаллы были желто-оранжевого цвета (в проходящем свете), имели диаметр 5 мм и длину 10 мм. Они относятся к тригональной системе с параметрами $a = 3.89 \text{ \AA}$, $c = 6.06 \text{ \AA}$. Поскольку в кристаллах мы наблюдали пьезоэлектрический эффект, то наиболее вероятно, что Ce_2O_3 относится к классу 32. По величине электропроводности это изолятор с n -типом проводимости, определенной по знаку термоэдс при 300 К.

Лазерный источник света с $\lambda = 632.8 \text{ нм}$ использовался для измерений эффекта Фарадея (постоянной Верде — V) в Ce_2O_3 и для определения его показателя преломления с использованием призматических образцов. Измерения проводились при $T = 300 \text{ К}$.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлен спектр пропускания монокристалла Ce_2O_3 толщиной 0.013 см в интервале длин волн $0.5\text{--}16.0\ \mu\text{м}$. Из положения края поглощения со стороны коротких волн оценена оптическая ширина запрещенной зоны, равная $E_g \approx 2.4\text{ эВ}$. Ее величина примерно в два раза меньше, чем E_g полупроводников других РЗЭ.

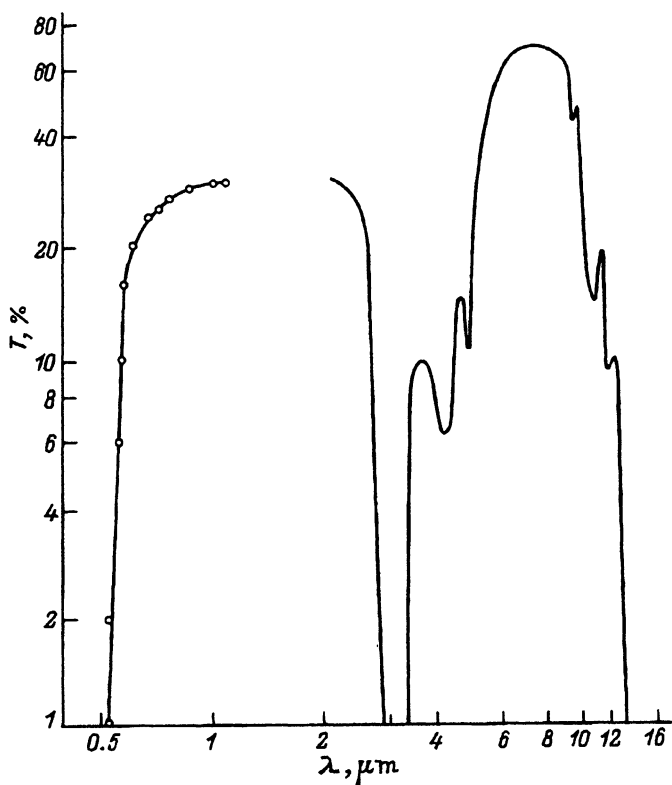


Рис. 1. Спектральная зависимость пропускания вдоль оси с монокристалла Ce_2O_3 толщиной 0.013 см .

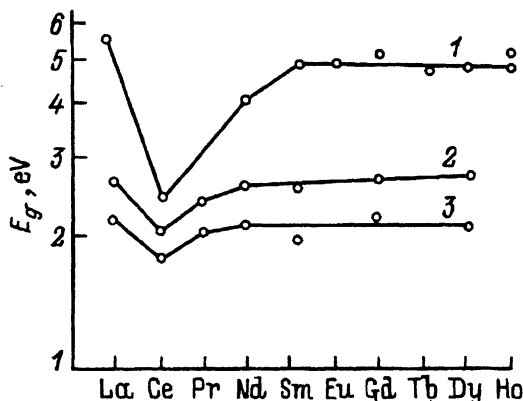


Рис. 2. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны полупроводников (1), сульфидов (2) и селенидов (3) от порядкового номера РЗЭ.

На рис. 2 приведены зависимости величины E_g для полупроводников окислов, сульфидов и селенидов РЗЭ в зависимости от порядкового номера РЗЭ. В них четко проявляется уменьшение E_g для всех соединений церия. Эти результаты свидетельствуют о заметном вкладе $4f$ -электронных состояний церия в формирование электронной структуры полупроводниковых соединений церия. В частности, это проявляется в уменьшении основного параметра зонной структуры, которым является ширина запрещенной зоны, определяемая для этих соединений церия переходами с $4f$ -уровней в зону проводимости.

В области ИК-спектра поглощения, как видно из рис. 1, наблюдается полоса поглощения в пределах $3-5 \mu\text{m}$. Впервые поглощение в этом интервале наблюдалось в полупроводниковом сульфиде церия Ce_2S_3 в работе [9]. Поскольку ее происхождение оставалось невыясненным, нами были проведены оптические исследования ряда материалов, содержащих трехвалентный церий Ce^{+3} (Ce_2S_3 , Ce_2Se_3 , CeF_3 , CeAlO_3) и четырехвалентный церий Ce^{+4} ($\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-x}$, $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$). В результате было показано, что эта полоса поглощения характерна для соединений, содержащих ион Ce^{+3} . Как видно из рис. 1, это подтверждается и на примере Ce_2O_3 . В пределах группы исследованных материалов ИК-полоса поглощения имеет некоторые различия. По всей видимости, они являются следствием частичной гибридизации f - и p -электронных состояний в этих соединениях и различий кристаллических полей, что требует дальнейшего уточнения.

Из магнитооптических измерений определена постоянная Верде Ce_2O_3 , равная $V = 1.21 \text{ min}/\text{\AA}$ при коэффициенте поглощения $\alpha = 74 \text{ cm}^{-1}$. Определен показатель преломления $n = 2.12$. Эти данные приведены для $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ в направлении прохождения света через кристалл вдоль оси c . Полученные значения для Ce_2O_3 показывают, что по величине V он незначительно отличается от полупроводников других РЗЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (93-02-3673).

Список литературы

- [1] Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов / Под ред. В.П. Жузе. Л. (1973), 303 с.
- [2] Жузе В.П., Шелых А.И. ФТП **23**, 3, 394 (1989).
- [3] Marabelli F., Wachter P. Phys. Rev. **B36**, 2, 1238 (1987).
- [4] Wachter P. Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earth Elements **19**, 1 (1994).
- [5] Шелых А.И., Степанова М.И., Мелех Б.Т. ФТТ **29**, 11, 3320 (1987).
- [6] Koelling D.D., Boring A.M., Wood J.H. Solid State Commun. **47**, 4, 227 (1983).
- [7] Costa-Quitana J., Lopez-Aguilar F.J. Physica C **15**, 33, 6741 (1982).
- [8] Прокофьев А.В., Шелых А.И., Голубков А.В., Шаренкова Н.В. Неорган. материалы **30**, 3, 342 (1994).
- [9] Шелых А.И., Жданович Н.С., Мелех Б.Т., Картенко Н.Ф., Филин Ю.Н., Прокофьев А.В., Смирнов И.А. ФТТ **36**, 3, 817 (1994).