

ионы  $\text{Fe}^{3+}$  упорядочены антиферромагнитно, переход с переносом электрона из одной позиции в другую разрешен по спину в отличие от внутриионных переходов, поэтому разрушение магнитного порядка уменьшает интенсивность такого перехода, а следовательно, приводит к более сильной температурной зависимости МЭК. Действительно, в [6] на фоне общего сдвига края поглощения к меньшим энергиям и связанного с этим возрастанием поглощения во всем исследованном диапазоне только вблизи 22 300  $\text{см}^{-1}$  при повышении температуры наблюдалось существенное уменьшение  $k$ .

Наиболее узкая полоса  $E'_2$  в спектре МЭК, вероятно, связана с двух-экситонным переходом  ${}^6A_{1g} + {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_{1g} + {}^4T_1$ . В [5] приведена тонкая структура спектра поглощения перехода  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  при 4 К, в котором чисто экситонная линия наблюдалась при энергии 9800  $\text{см}^{-1}$ . Особенность  $E'_2$  наблюдалась при 23 750  $\text{см}^{-1}$ , значит, экситонная линия перехода  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$  должна быть найдена при  $\sim 14\,000$   $\text{см}^{-1}$ , что соответствует положению этой линии в идентификации, предложенной в [4].

#### Список литературы

- [1] Wittekoek S., Popma T. J. A., Robertson I. M., Bongers P. F. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 7. P. 2777—2788.
- [2] Tanaka S. // Japan J. Appl. Phys. 1983. V. 2. N 7. P. 548—555.
- [3] Prince E. J. // Appl. Phys. 1965. V. 36. N 6. P. 1845—1847.
- [4] Кричевцов Б. Б., Очилов О., Писарев Р. В. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 8. С. 2404—2412.
- [5] Scott G. B., Lacklison D. E., Ralph H. I., Page J. L. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 7. P. 2562—2571.
- [6] Очилов О. // Деп. в УзНИИНТИ. Ташкент, 1987. № 684. 12 с.

Институт физики им. Л. В. Киренского  
СО АН СССР  
Красноярск

Поступило в Редакцию  
3 мая 1989 г.

УДК 538.245

© Физика твердого тела, том 32, в. 1, 1990  
Solid State Physics, vol. 32, N 1, 1990

## ОБ АНОМАЛЬНОМ ПОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ В ХРОМИТЕ $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ В РАЙОНЕ 350 К

К. П. Белов, А. Н. Горяга, Р. Р. Аннаев

В работе [1] нами впервые сообщалось, что в феррите-хромите  $\text{Fe}_{1.6}\text{Cr}_{1.4}\text{O}_4$  в районе 350 К наблюдается фазовый переход, при котором характер аномалий диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , удельного электро-сопротивления  $\rho$  и линейного расширения  $\Delta l/l$  такой же, как у собственных сегнетоэлектриков — полупроводников при переходе из пара- в сегнетоэлектрическую фазу. Было высказано предположение, что данный фазовый переход вызван смещением ионов  $\text{Cr}^{3+}$  из центров октаэдров в результате кооперативного образования ковалентных пар  $\text{Cr}_B^{3+}-\text{Cr}_B^{3+}$  за счет непосредственного перекрытия их  $t_{2g}$ -орбиталей. Это предположение основано на результатах работ [2, 3], в которых проводились исследования оптических спектров хромитов-шпинелей системы  $\text{MgCr}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ . Авторами этих работ было установлено, что в образцах с большим содержанием ионов  $\text{Cr}^{3+}$  октаэдрические комплексы имеют симметрию  $C_{3v}$ , а не  $D_{3d}$ , как в случае неискаженной шпинельной структуры. При симметрии  $C_{3v}$  ионы  $\text{Cr}^{3+}$  смещены из центров октаэдров и

имеют три равные короткие и три равные длинные связи с соседними ионами кислорода. В результате такого смещения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  кубическая структура шпинели  $O_h^1 (Fd\bar{3}m)$  изменяется на ацентричную структуру  $T_d^2 (F\bar{4}3m)$ , допускающую образование зарядового упорядочения. Если действительно основная роль в возникновении такого фазового перехода в феррите-хромите  $\text{Fe}_{1.6}\text{Cr}_{1.4}\text{O}_4$  принадлежит октаэдрическим ионам  $\text{Cr}^{3+}$ , то можно предполагать, что такой фазовый переход может наблюдаться и в других хромитах со структурой шпинели.

В данной работе в качестве объекта исследования был выбран образец  $\text{Cu}^{2+}[\text{Cr}_2^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ , где ионы  $\text{Cr}^{3+}$  занимают только октаэдрические узлы. Согласно [4, 5] в этом хромите при  $T \approx 150$  К происходит переход из пара- в ферромагнитное состояние, а при  $T \approx 900$  К — ян-теллеровский

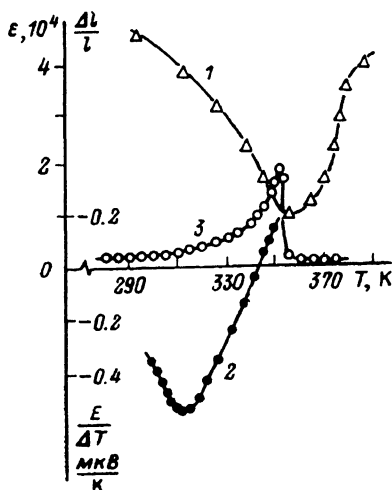


Рис. 1. Температурные зависимости теплового расширения  $\Delta l/l$  (1), коэффициента термоэдс  $E/\Delta T$  (2) и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  (3) хромита  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ .

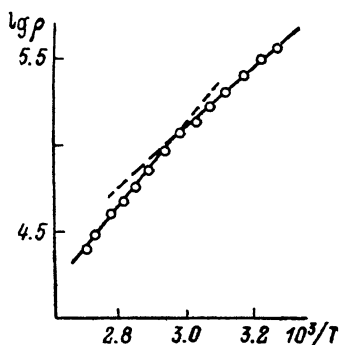


Рис. 2. Температурная зависимость логарифма удельного электросопротивления хромита  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ .

структурный переход, в результате которого кубическая структура шпинели изменяется на тетрагонально-искаженную с  $c/a < 1$ .

Синтез образца  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  был проведен по керамической технологии. Первый отжиг проводился при  $800^\circ\text{C}$  в течение 6 ч, а окончательное спекание — при  $900^\circ\text{C}$  в течение 5 ч. Оба отжига проводились на воздухе. При комнатной температуре образец обладает тетрагонально-искаженной структурой шпинели с  $c/a = 0.912$  ( $c = 7.792 \text{ \AA}$ ,  $a = 8.537 \text{ \AA}$ ). В интервале температур 293—380 К были проведены измерения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  на частоте 1 кГц, термоэдс  $E$ , удельного электросопротивления  $\rho$  и теплового расширения  $\Delta l/l$  (тензометрическим методом).

На рис. 1 приведены результаты измерений величин  $\epsilon$ ,  $\Delta l/l$  и коэффициента термоэдс  $E/\Delta T$ . Видно, что в интервале температур 330—360 К эти свойства испытывают аномальное поведение. На кривой  $\epsilon(T)$  имеет место резко выраженный максимум типа  $\lambda$ -аномалии, как в точке Кюри у сегнетоэлектриков. Исходя из поведения зависимости  $\Delta l/l(T)$ , можно сделать вывод, что в данном образце происходит структурный переход, сопровождающийся значительным изменением коэффициента линейного расширения. Из зависимости  $E/\Delta T(T)$  следует, что при охлаждении образца в районе 350 К изменяется проводимость с электронной на дырочную. Следует отметить, что такое поведение проводимости обычно имеет место при возникновении зарядового упорядочения [6]. Однако не удалось установить, происходит ли при 350 К переход из параэлектрической в сегнето- или антисегнетоэлектрическую фазу, поскольку у этого образца электропроводность порядка  $10^{-4}$  см/Ом, что не позволяет про-

вести непосредственное измерение величины электрической поляризации. Известно, что у сегнетоэлектриков-полупроводников переход в полярную фазу всегда сопровождается скачком энергии активации  $\Delta E$ . На рис. 2 приведена зависимость  $\lg(1/T)$ , из которой видно, что в районе фазового перехода при 350 К наблюдается скачок энергии активации  $\Delta E = 0.11$  эВ.

Таким образом, мы считаем, что в хромите  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , кроме ферримагнитного упорядочения (150 К), имеет место и зарядовое упорядочение (350 К). Поэтому это соединение можно отнести к сегнетомагнетикам. В данном сегнетомагнетике со структурой шпинели возможность сосуществования спонтанной намагниченности и спонтанной электрической поляризации не находится в противоречии с общими критериями возникновения ферримагнетизма и сегнетоэлектричества. Магнитное упорядочение в таких соединениях возникает в результате обменного взаимодействия, а зарядовое — в результате смещения катионов и лигандов.

Следовательно, полученные результаты для образца  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  подтверждают, что причиной возникновения зарядового упорядочения в хромитах со структурой шпинели является смещение октаэдрических ионов  $\text{Cr}^{3+}$  из центров октаэдров.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

[1] Белов К. П., Горяга А. Н., Шереметьев В. Н. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 42 № 1. С. 37—39.  
 [2] Grimes N. W., Collet A. J. // Phys. St. Sol. (B). 1971. V. 43. N 2. P. 591—596.  
 [3] Ford R. A., Hill O. F. // Spectrochim. Acta. 1960. V. 16. N 11/12. P. 1318—1321.  
 [4] Prince E. // Acta Crystallographica. 1957. V. 10. P. 554.  
 [5] Bertaut E. F., Delorme C. // Acad. Sci. 1954. V. 61. N 239. P. 504.  
 [6] Когутюк И. П., Когутюк П. П., Прядко М. Д. // Изв. вузов, физика. 1985. № 5. С. 26—29.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова  
Москва

Поступило в Редакцию  
11 мая 1989 г.

УДК 621.315.592

© Физика твердого тела, том 32, в. 1, 1990  
Solid State Physics, vol. 32, N 1, 1990

**ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ИНДИЯ  
НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОПРОВОДЯЩИЕ  
СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ—СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ  
 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$**

*Б. А. Акимов, В. В. Борщевский, Н. Б. Брандт, Ю. А. Пирогов*

В настоящей работе были проведены экспериментальные исследования влияния примесей на диэлектрические и фотопроводящие свойства полупроводников—сегнетоэлектриков класса  $\text{A}^4\text{B}^6$ . В качестве объекта исследований были выбраны легированные индием и германием сплавы  $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ . Исследования проводились путем измерения зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от температуры образцов. Измерения осуществлялись в диапазоне СВЧ (17—38 ГГц) волноводно-резонансным методом, основанным на использовании резонансных свойств отрезка волновода, заполненного исследуемым диэлектриком и закороченного металлической пластиной [1].

Полупроводники  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  (In) обладают весьма высокой фоточувствительностью вплоть до дальней области ИК диапазона. Поэтому для подавления внешней фоновой засветки образцов часть волновода перед образцом заполнялась вспененным полистиролом, коэффициент поглощения