

амплитуды (см. рисунок и формулу (5)), линейную зависимость времени появления сателлитов и уменьшение их амплитуды при возрастании t_p (формула (4)), трансформацию мультиплетной структуры при изменении t_p , δ , σ и ω_1 . При этом эффект расщепления эхо-сигнала на компоненты всецело обусловлен нерезонансным воздействием возбуждающих импульсов на спиновую систему.

Наконец, отметим, что формулы (2)—(3) легко обобщаются на случай неравных длительностей импульсов, приводящий к увеличению числа компонент до девяти [3].

Список литературы

- [1] Kinnear R. W. N., Campbell S. J., Chaplin D. H. // Phys. Lett. A. 1980. V. 76. N 3—4. P. 311—314.
- [2] Fowler D. K., Creagh D. C., Kinnear R. W. N., Wilson G. V. H. // Phys. St. Sol. A. 1985. V. 92. N 2. P. 545—553.
- [3] Рейнгардт А. Е., Цифринович В. И., Новоселов О. В., Малыцев В. К. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 10. С. 3163—3164.
- [4] Цифринович В. И., Мушаилов Э. С., Бакшеев и др. // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. № 4. С. 1481—1489.
- [5] Чекмарев В. П., Куркин М. И., Голощанов С. И. // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. № 5. С. 1675—1684.
- [6] Рутковский И. З., Тарасевич А. Д., Федорук Г. Г. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 4. С. 287—288.
- [7] Чекмарев В. П., Малышев В. Г. // ФТТ. 1988. Т. 30, № 5. С. 1570—1572.
- [8] Kunitomo M., Kaburagi M. // Phys. Rev. A. 1984. V. 29. N 1. P. 207—216.

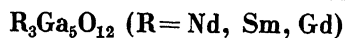
Институт физики твердого тела
и полупроводников АН БССР
НИИ прикладных физических проблем
им. А. Н. Севченко
Минск

Поступило в Редакцию
16 июня 1989 г.

УДК 539.33/34

© Физика твердого тела, том 32, № 2, 1990
Solid State Physics, vol. 32, N 2, 1990

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ГАЛЛИЕВЫХ ГРАНАТОВ



Я. И. Дутчак, И. Д. Щерба, А. С. Шулаков, М. С. Ридош,
А. П. Степанов, А. Е. Носенко

До настоящего времени галлиевые гранаты изучались в основном методами оптической спектроскопии [1, 2], поэтому многие вопросы структуры валентной зоны этого класса соединений остаются невыясненными. Рентгеновская спектроскопия дает непосредственную информацию о распределении электронных соединений по энергии, а также позволяет оценить вклад каждого компонента в формирование электронной структуры соединений. Эти особенности метода использованы для изучения электронной структуры галлиевых гранатов.

Монокристаллы галлиевых гранатов выращивались методом Чохральского с индукционным нагревом. Исследуемые оксидные соединения относятся к структурному типу граната, характеризующегося пространственной группой $1a3d-O_h^{10}$ [3].

K -спектры галлия были получены на рентгеновском спектрографе ДРС-2М с использованием трубки БХВ-7. Методика получения L -спектров галлия аналогична описанной в [4]. Фотоэлектронные спектры (ФЭС) валентной зоны монокристаллов получены на электронном спектрометре, конструкция которого описана в [5]. Условия получения $4d$ -спектров эмиссии редкоземельного элемента R ($R = Nd, Sm, Gd$) и K -полос кислорода приведены в [6, 7].

Рассмотрим структуру энергетического спектра валентных электронов исследуемых соединений (рис. 1). Полоса K -спектра галлия в гранатах, так же как и в чистом галлии [7], состоит из K_{β_2} (переход $3d \rightarrow 1s$)- и K_{β_1} (переход $4p \rightarrow 1s$)-подполос (соответственно максимумы A и B), энергетическое расстояние между которыми в соединении существенно уменьшается, что приводит к увеличению перекрытия волновых функций p - и d -симметрии. В гранатах наблюдается уменьшение относительной интегральной интенсивности K_{β_2} -подполосы, что говорит о понижении плотности p -электронов в сфере излучающего атома. Для галлидов переходных

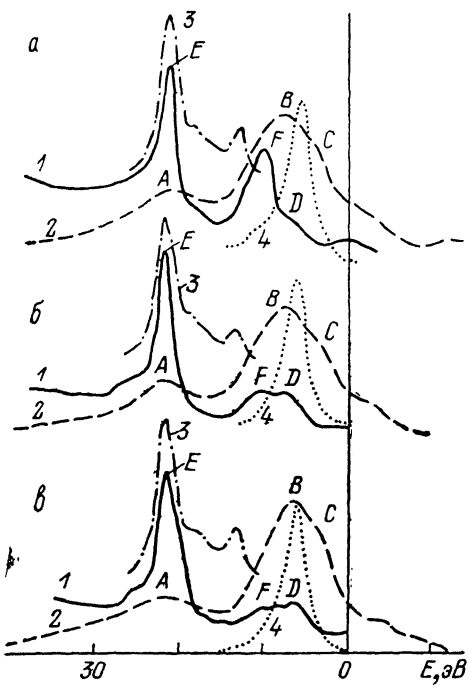


Рис. 1. Совмещенные рентгеновские спектры галлиевых гранатов $Gd_3Ga_5O_{12}$ (а), $Sm_3Ga_5O_{12}$ (б), $Nd_3Ga_5O_{12}$ (в).

1 — фотоэлектронный спектр валентных электронов, 2 — $K_{\beta_{2,5}}$ -эмиссионная полоса Ga, 3 — $L_{\alpha_{1,2}}$ -эмиссионная линия Ga, 4 — K_{α} -эмиссионная полоса O.

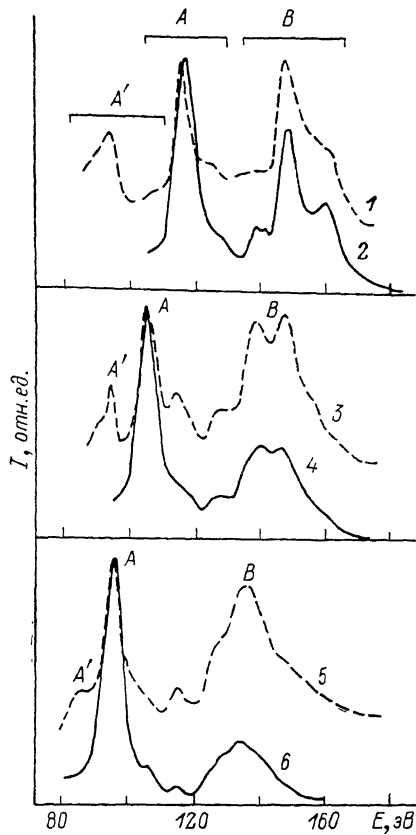


Рис. 2. $4d$ -спектры эмиссии редкоземельных элементов в галлиевых гранатах и оксидах: $Gd_3Ga_5O_{12}$ (1), Gd_2O_3 (2), $Sm_3Ga_5O_{12}$ (3), Sm_2O_3 (4), $Nd_3Ga_5O_{12}$ (5), Nd_2O_3 (6).

металлов [8] характерно отсутствие тонкой структуры K_{β_2} -подполосы галлия. В случае гранатов на K_{β_2} -подполосе появляется дополнительный максимум C . Можно предположить, что две компоненты K_{β_2} -подполосы возникают из-за наличия двух сортов атомов галлия, имеющих различное кислородное окружение в кристаллической решетке граната: октаэдрическое и тетраэдрическое. При совмещении спектров в единой шкале энергий максимум B K_{β_2} -полосы галлия совпадает с пиком D ФЭС валентных электронов кристалла. В эту же область энергий подпадает и максимум K_{α} -полосы кислорода, что дает право интерпретировать особенность D как проявление p -состояний галлия и кислорода. Максимум F ФЭС с энергией 10—11 эВ соответствует вкладу $4f$ -электронов редкоземельного элемента. Особенность E , которая приходится на энергию 20 эВ, обусловлена вкладом d -электронов галлия, что подтверждается совпадением ее с максимумом K_{β_2} -подполосы. Энергия связи $5p$ -электронов редкоземельных металлов (Nd, Sm, Gd) приблизительно равна 20 эВ [9], поэтому в гранатах они также

вносят вклад в формирование максимума E ФЭС, хотя и несколько меньший, нежели d -электроны галлия, поскольку сечение фотоионизации последних больше [10].

Неизменность параметров L -спектров галлия в гранатах указывает на слабое участие в химической связи электронов заполненной d -оболочки.

На рис. 2 показаны $4d$ -спектры эмиссии R в гранатах и полуторных оксидах R_2O_3 . Спектры получены при анодном напряжении 500 В. Они имеют сложную мультиплетную структуру и большую энергетическую протяженность. Согласно [6], низкоэнергетическая часть (максимум A) сформирована внутренними $5p \rightarrow 4d$ переходами, а высокоэнергетическая (максимум B) возникает в результате радиационного распада квазискретных автоионизационных состояний, ответственных за образование гигантских $4d$ -резонансов фотопоглощения. Спектры R в гранатах и оксидах R_2O_3 имеют весьма сходную структуру. Меньшая контрастность спектров гранатов, очевидно, связана с меньшим содержанием атомов R в излучающем слое по сравнению с оксидами. Поскольку и в оксидах, и в гранатах атомы R координированы кислородом, из сходства структуры мультиплетов можно сделать вывод о том, что степень участия $4f$ -состояний в химическом связывании с кислородом в этих соединениях одинакова.

Наиболее существенным отличием $4d$ -спектров эмиссии R в гранатах от оксидов R_2O_3 является заметно большая относительная интенсивность высокоэнергетической части B . Можно предположить, что этот эффект вызван совокупным действием нескольких причин: изменением условий рассеивания электронов пучка в образце и условий поглощения выходящего излучения атома R вследствие разницы химического состава гранатов и оксидов R_2O_3 ; изменением характера волновой функции в области $5p$ -состояний с $2s$ -состояниями кислорода; изменением характеристик эффективного потенциала $4f$ -электронов вследствие изменения координационного числа атомов R по кислороду от 6 в оксидах до 8 в гранатах. Обнаруженный эффект доказывает чувствительность структуры $4d$ -спектров к кристаллохимическому состоянию атомов редкоземельного элемента и может быть использован при проведении исследований.

Таким образом, рентгеноспектральные данные позволяют качественно описать структуру валентной зоны галлиевых гранатов. Она носит сложный характер и состоит из нескольких частично перекрывающихся полос: верх зоны формируют электроны p -симметрии галлия и кислорода, в середине зоны преобладают $4f$ -состояния редкоземельного элемента, вклад которых неодинаков в различных соединениях. Дно зоны состоит из $3d$ -состояний галлия, $5p$ -электронов R и $2s$ -состояний кислорода.

Список литературы

- [1] Grunberg P., Konigstein J. A. // J. Opt. Soc. Amer. 1973. V. 63. N 12. P. 1613—1617.
- [2] Билый А. И., Носенко А. Е., Кравчишин В. В. // УФЖ. 1984. Т. 29. № 3. С. 362—365.
- [3] Geller S. // Z. Krist. 1967. V. 125. N 1/6. P. 1—47.
- [4] Кавич И. В., Щерба И. Д. // Металлофизика. 1981. Т. 6. С. 38—42.
- [5] Грицина В. Т., Першин В. Ф., Сидоренко Ю. П. // Тез. докл. Всес. совещ. «50 лет отечественного рентгеновского приборостроения». Л., 1978. С. 232.
- [6] Зимкина Т. М., Шулаков А. С., Брайко А. П., Степанов А. П., Фомичев В. А. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 7. С. 1981—1986.
- [7] Воскресасенко Л. С., Дидык В. В., Николаев Л. И. // ДАН УССР, сер. А. 1977. № 5. С. 461—463.
- [8] Дутчак Я. И., Щерба И. Д., Язык Б. Н. // УФЖ. 1983. Т. 28. № 4. С. 559—563.
- [9] Hagstrom S. V. M., Broden G., Heden P. O., Logfren H. // Coll. Int. CNRS. 1971. N 196. P. 269—273.
- [10] Электронная и ионная спектроскопия твердых тел / Под ред. Л. Фирманса, Дж. Ванника, В. Декейсера. М.: Мир, 1981. С. 467.

Львовский государственный университет
Львов

Ленинградский государственный университет
Ленинград

Поступило в Редакцию
18 февраля 1988 г.
В окончательной редакции
22 июня 1989 г.