

- [1] Kumaagi K., Nakamichi Y., Nakamura Y. // *Nур. Interact.* 1989. V. 50. P. 583—592.
- [2] Салихов К. М., Семенов А. Г., Цветков Ю. Д. *Электронное спиновое эхо и его применения.* Новосибирск: Наука, 1976. 341 с.
- [3] Tse D., Hartmann S. // *Phys. Rev. Lett.* 1968. V. 21. N 8. P. 511—514.
- [4] Сликтер Ч. *Основы теории магнитного резонанса.* М.: Мир, 1981. 448 с.
- [5] Бондарь А. В., Рябченко С. М., Федотов Ю. В. // *Письма в ЖЭТФ.* 1989. Т. 50. № 3. С. 133—134.
- [6] Tei M., Takai H., Mizoguchi K. // *Sol. St. Comm.* 1990. V. 74. N 10. P. 1117—1118.
- [7] Kumagai K., Nakamichi Y., Nakamura Y. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1990. V. 59. N 7. P. 2336—2338.
- [8] Завидонов А. Ю., Еремин М. В., Бахарев О. Н. и др. // *СФХТ.* 1990. № 8. С. 1597—1611.

Институт физики АН УССР  
Киев

Поступило в Редакцию  
13 марта 1991 г.

УДК 535.215 : 621.318.134.029.64

© Физика твердого тела, том 33, № 10, 1991  
*Solid State Physics, vol 33, N 10, 1991*

## О МЕХАНИЗМЕ ФОТОГЕНЕРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В МОНОКРИСТАЛЛАХ ГАДОЛИНИЙ-ГАЛЛИЕВОГО ГРАНАТА

*А. О. Матковский, Д. Ю. Сузак, И. М. Болеста,  
И. В. Савицкий*

Спектральная зависимость фотопроводимости монокристаллов гадолиний-галлиевого граната (ГГГ) характеризуется полосой в области зонных переходов (225—240 нм) и широкой полосой в диапазоне 240—400 нм, на фоне которой обнаружена серия узких интенсивных линий, соответствующих фотогенерации носителей заряда при возбуждении ионов  $Gd^{3+}$  (рис. 1). Для объяснения столь необычной фотопроводимости предполагалась возможность генерации носителей посредством оже-механизма [1, 2] или за счет косвенного взаимодействия  $4f$ -электронов  $Gd^{3+}$  с лигандами [3].

Полученные в последнее время данные о структуре разрешенных зон редкоземельных галлиевых гранатов (РЗГГ) [4, 5], их люминесценции [6], радиационно-оптических свойствах [7–9], а также о влиянии примесей двухвалентных металлов на фотоэлектрические свойства ГГГ [2, 10] позволяют конкретизировать механизм фотопроводимости в этих кристаллах.

Ширина запрещенной зоны ГГГ равна 5.4 эВ [11]. Из анализа фотоэлектронных спектров, полученных на ЭСХА спектрометре, следует, что основное состояние  $4f$ -электронов  $Gd^{3+}$  расположено вблизи потолка валентной зоны, формирующегося  $2p$ -состояниями ионов  $O^{2-}$  [5]. Так как внутрицентровому переходу  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6D$  в ионе  $Gd^{3+}$  соответствует энергия 5.06 эВ, можно предположить, что основное состояние ионов  $Gd^{3+}$  отстоит не более чем на 0.4 эВ от потолка валентной зоны кристалла (рис. 2).

Наличие слабого поглощения и широкой полосы фотопроводимости в области 250—350 нм свидетельствует о существовании заполненных электронных состояний, сформированных в запрещенной зоне кристалла наиболее вероятно дефектами кислородной подрешетки и, возможно, «неконтролируемыми» примесями (концентрация  $C \leq 10^{-4}$  мол. %).

Фотогенерация носителей заряда при поглощении света ионами гадолиния осуществляется при передаче энергии возбуждения от  $Gd^{3+}$  дефектным центрам с их последующей ионизацией. В рамках такого механизма

передача энергии может происходить как безызлучательным путем, так и путем перепоглощения энергии возбужденного иона гадолиния (в спектрах люминесценции ГГГ слабое свечение ионов  $Gd^{3+}$  в полосах 312 и 281 нм наблюдается при низких температурах [6]) центрами дефектной природы. В таком случае интенсивность фототока должна быть очень чувствительной к изменению дефектной подсистемы кристаллов.

Так, введение в кристаллы двухвалентных примесей Ca или Mg в концентрациях свыше чем  $3 \cdot 10^{-3}$  мас. % (соизмеримой с концентрацией собственных генетических дефектов) приводит к формированию комплексных центров окраски (КЦО)  $[F^+Me^{2+}]$  ( $Me=Ca, Mg$ ), имеющих основное и возбужденное состояния в запрещенной зоне кристалла, и к практически полному исчезновению фотопроводимости [10]. Это можно объяснить следующим образом. Поскольку компенсация заряда ионов  $Me^{2+}$  происходит за счет дефектов кислородной подрешетки, «связываемых» ионами  $Me^{2+}$

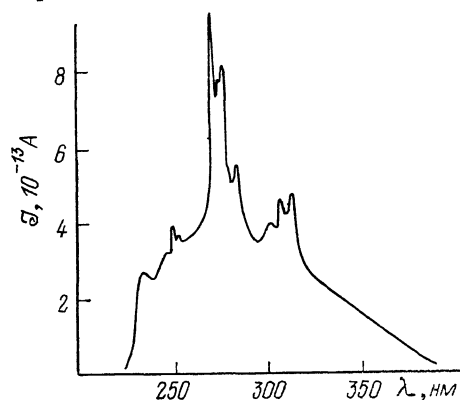


Рис. 1. Спектр фототока в монокристаллах гадолиний-галлиевого граната.

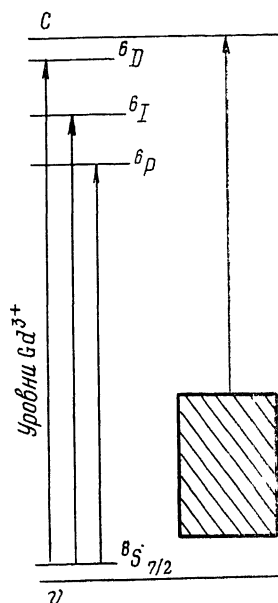


Рис. 2. Схема энергетических уровней в монокристалле гадолиний-галлиевого граната.

Заштрихована область уровней дефектов.

в КЦО, то вследствие этого в запрещенной зоне исчезают дефектные уровни, возбуждение которых обуславливало существование фотопроводимости в широкой полосе, и энергия, передаваемая возбужденными ионами  $Gd^{3+}$  КЦО, также не приводит к инжекции электронов в зону проводимости.

Под действием гамма-квантов в ГГГ происходит существенное изменение дефектной подсистемы за счет процессов радиационной перезарядки [8, 9]. Появление при этом сложной полосы дополнительного поглощения в области 330—700 нм свидетельствует об изменении структуры и энергетического состояния дефектов (рис. 2), которое должно отразиться на интенсивности фототока, что и было обнаружено экспериментально [2, 12].

Отсутствие фотопроводимости кристаллов  $Nd_3Ga_5O_{12}$  и  $Sm_3Ga_5O_{12}$  в области внутрицентровых  $f-f$ -переходов в ионах  $Nd^{3+}$  и  $Sm^{3+}$  можно объяснить, приняв во внимание высокую плотность электронных состояний этих ионов в запрещенной зоне кристаллов. Благодаря этому энергия, поглощенная ионами Nd и Sm, рассеивается при электрон-фононном взаимодействии, не приводя к выбросу электронов в зону проводимости.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Болеста И. М., Матковский А. О., Гальчинский А. В. и др. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 5. С. 1509—1511.  
 [2] Матковский А. О., Гальчинский А. В., Болеста И. М. и др. // Укр. физ. журн. 1987. Т. 32. № 6. С. 922—926.

- [3] Носенко А. Е., Шевчук В. Н., Гальчинский А. В. // ЖПС. 1987. Т. 46. № 1. С. 107—111.
- [4] Матковский А. О., Сугак Д. Ю., Костиков Ю. П. и др. // Изв. АН СССР, неорг. материалы. 1990. Т. 26. № 4. С. 788—792.
- [5] Носенко А. Е., Кытык И. В. // Укр. физ. журн. 1989. Т. 34. № 3. С. 386—389.
- [6] Матковский А. О., Ижнин И. И., Савчин В. П. и др. // Деп. в ВИНТИ. 1987. № 8224-В87. 14 с.
- [7] Матковский А. О., Сугак Д. Ю., Улманис У. А., Савицкий В. Г. // Препринт АН Латв. ССР. Саласпилс, 1987. 42 с.
- [8] Батенчук М. М., Волиженская Л. Г., Зоренко Ю. В. и др. // Физическая электроника. Львов. 1983. В. 26. С. 65—70.
- [9] Носенко А. Е., Костык Л. В. // Укр. физ. журн. 1986. Т. 31. № 1. С. 75—78.
- [10] Матковский А. О., Сугак Д. Ю., Болеста И. М. и др. // ЖПС. 1989. Т. 51. № 3. С. 542—545.
- [11] Батенчук М. М., Волиженская Л. Г., Зоренко Ю. В., Пашковский М. В. // Физическая электроника. Львов, 1984. В. 29. С. 32—38.
- [12] Носенко А. Е., Шевчук В. Н. // Изв. АН СССР, неорг. материалы. 1988. Т. 24. № 10. С. 1687—1689.

Львовский научно-исследовательский  
институт материалов

Поступило в Редакцию  
13 марта 1991 г.

УДК 548.5 · 669.76

© Физика твердого тела, том 33, № 10, 1991  
Solid State Physics, vol 33, N 10, 1991

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ СПЛАВОВ Bi—8 ат.% Sb—S

*В. Г. Шепелевич*

Сплавы висмут—сурьма, содержащие 8—12 ат.% Sb, относятся к термоэлектрическим материалам, электрические свойства которых зависят от содержания в них легирующих элементов. Известно, что только селен и теллур в указанных сплавах являются донорами. Например, коэффициент отдачи теллура составляет  $\eta=0.5$  [1]. В последние годы активно используются методы сверхбыстрой закалки из жидкой фазы для получения полупроводниковых соединений и твердых растворов на основе висмута и сурьмы [2—5]. Их применение приводит к более равномерному распределению компонентов, увеличению растворимости легирующих элементов и созданию структуры, которую невозможно получить традиционными методами [6]. В данной работе представлены результаты исследования структуры и электрических свойств быстрозатвердевших фольг тройных сплавов Bi—8 ат.% Sb—S.

Сплавы Bi—8 ат.% Sb—S, содержащие до 0.02 ат.% S, готовились сплавлением компонентов в кварцевой ампуле. Использовались висмут и сурьма чистотой 99.9999 % и сера чистотой 99.999 %. Сверхбыстрая закалка из жидкой фазы осуществлялась выплескиванием капли расплава на внутреннюю полированную поверхность вращающегося медного цилиндра. При кристаллизации образовывалась фольга толщиной 10—60 мкм. Скорость охлаждения, как показал расчет [7], достигала  $10^6$  К/с. Исследование текстуры проведено методом «обратных» полюсных фигур. Полюсная плотность дифракционных линий рассчитывалась по методу Харриса [8]. Рентгеноспектральный микроанализ быстрозатвердевших фольг выполнен на установке РЭМ-100У. Измерения удельного электросопротивления  $\rho$ , коэффициента Холла  $R$  и дифференциальной термоэдс  $\alpha$  проведены в интервале 77—300 К.

Фольги тройных сплавов Bi—8 ат.% Sb—S, полученные сверхбыстрой закалкой из расплава, имеют мелкозернистую структуру. В фольгах наблюдается равномерное распределение висмута и сурьмы. В таблице