

ԵՐԿԱԹԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ $YAlO_3$ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ ԳՈՒՆԱՎՈՐՄԱՆ
ԿԵՆՏՐՈՆՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Տ. Ի. ԲՈՒԹԱԵՎԱ, Կ. Լ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ա. Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է $YAlO_3$, $YAlO_3-Pr^{3+}$, $YAlO_3-Fe$ և $YAlO_3-Fe$, Si բյուրեղների ուլտրամանուշակագույն կլանումը: Ցույց է տրված, որ 0,25 և 0,27 մկմ ալիքի երկարությամբ մաքսիմումներով կլանման շերտերը պայմանավորված են Fe^{2+} իոններով: Հետազոտված է այդ շերտերի վարքի կինետիկան քսենոնային լամպի ճառագայթման ազդեցության դեպքում, կախված ճառագայթման շափից, բյուրեղների բաղադրությունից և նրանց մեջ կետային ու խառնուրդային թերությունների խտությունից, որոնք կարգավորվում են օքսիդացնող և վերականգնող միջավայրում թրծման ժամանակ:

INFLUENCE OF IRON ON THE FORMATION OF COLOUR CENTRES IN $YAlO_3$ CRYSTALS

T. I. BUTAEVA, K. L. OVANESYAN, A. G. PETROSYAN

The ultraviolet absorption in $YAlO_3$, $YAlO_3-Pr^{3+}$, $YAlO_3-Fe$ and $YAlO_3-Fe$ Si crystals has been investigated. It is shown that absorption bands with maxima at 0,25 and 0,27 μm are due to the presence of Fe^{2+} ions. The dependence of these bands on irradiation dose, crystal composition and concentration of point and impurity defects controlled at annealing in oxidizing and reducing media was studied.

Изв. АН Армянской ССР, Физика, т. 23, вып. 3, 160—164 (1988)

УДК 539.124.6

ПОЗИТРОННАЯ АННИГИЛЯЦИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ
ГЕРМАНАТА СВИНЦА

А. Г. МАЛОЯН, А. Л. ТЕР-МИНАСЯН

Институт физических исследований АН АрмССР

(Поступила в редакцию 6 июня 1987 г.)

Методом позитронной аннигиляции обнаружены два центра аннигиляции в монокристалле германата свинца. Выполнен полуэмпирический расчет энергетических уровней комплексов GeO_4 и Ge_2O_7 .

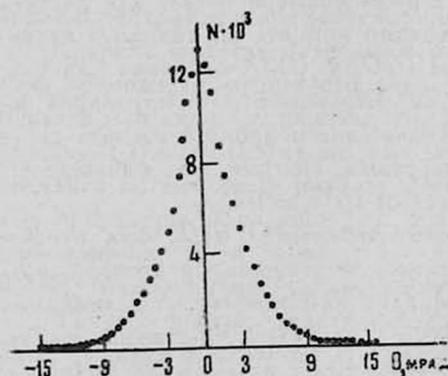
Благодаря ряду практически важных свойств, таких как сегнето-, пьезо- и пьезоэффекты, а также способности менять знак оптической активности и фотовольтаического тока во внешнем электрическом поле, германат свинца $\alpha-Pb_5Ge_3O_{11}$ является интересным объектом исследования. Несмотря на большое число публикаций [1] по германату свинца, сообщений об изучении этого объекта методами аннигиляции позитронов мы не встречали. Наш интерес связан с выяснением вопроса, насколько аннигиляционные характеристики чувствительны к структуре такого сложного монокристалла, каким является германат свинца.

Измерения проводились на образцах, полученных из Уральского политехнического института, на двух спектрометрах: спектрометре по измерению угловых распределений аннигиляционных фотонов (УРАФ) [2] и спектрометре по измерению времен жизни позитронов в кристаллах.

1. Аннигиляция позитронов в монокристаллах германата свинца

Практически беспримесные образцы (0,001% Gd) были выращены методом Чохральского в атмосфере гелия и вырезаны в плоскости, перпендикулярной к оси роста кристалла, в виде плоско-параллельной пластины толщиной 1 мм и площадью 1,5 см². Измерения кривых УРАФ проводились в условиях повышенной разрешающей способности спектрометра (0,55 мрад). Вид экспериментальной кривой при комнатной температуре приведен на рисунке. Полуширина этой кривой оказалась равной $5,70 \pm 0,06$ мрад.

При предварительном анализе формы кривой складывалось впечатление, что она состоит по крайней мере из двух компонент со сравнимыми интенсивностями, но сильно различающимися полуширинами. Действительно, сравнительно узкая вершина кривой не соответствует ее широкому основанию. Как известно, обычная процедура разложения спектров УРАФ по программе «РААКФИТ» [3] успешно проводится несколькими гауссианами даже в том случае, когда экспериментальный спектр соответствует одному центру аннигиляции. В таких случаях выделение нескольких компонент носит подгоночный характер. В нашем случае разложение на две компоненты не является формальной процедурой, а связано с наличием двух центров аннигиляции. Действительно, в результате такой обработки без фиксации полуширин и интенсивностей компонент выделялись две составляющие с полуширинами $\Gamma_1 = 5,4$ мрад и $\Gamma_2 = 14,2$ мрад и интенсивностями соответственно $I_1 = 40,4\%$ и $I_2 = 59,6\%$.



Экспериментальный спектр УРАФ в германате свинца; по оси ординат отложено число совпадений N_i в единицу времени, по оси абсцисс — вертикальные углы θ .

Однако, как нам кажется, к этому разложению нужно подходить с некоторой осторожностью вследствие плохого параметра подгонки. Это является свидетельством того, что искомые компоненты спектра УРАФ могут быть описаны одиночными гауссианами весьма приблизительно. С целью получения дополнительной информации экспериментальная кривая была продифференцирована по Z -компоненте импульса. Анализ формы этой кривой подтвердил наличие двух компонент разложения с приблизительно

одинаковыми интенсивностями. Однако значения полуширин оказались несколько смещенными в сторону меньших значений: $\Gamma_1 \approx 4$ мрад и $\Gamma_2 \approx 12$ мрад.

На тех же образцах нами были выполнены измерения спектра времени жизни позитронов в условиях приборного временного разрешения (380 пс). Разложение его с помощью ЭВМ по общепринятой программе „Positron-fit“ позволило выделить два значения времени жизни $\tau_1 = 224 \pm 8$ пс и $\tau_2 = 396 \pm 5$ пс с интенсивностями соответственно $I_1 = 46 \pm 2\%$ и $I_2 = 54 \pm 2\%$. Таким образом, временные измерения подтвердили наличие в беспримесных образцах германата свинца двух различных центров аннигиляции.

2. Расчет энергетических уровней GeO_4 и Ge_2O_7

Как известно [1], структура $\alpha-Pb_3Ge_3O_{11}$ имеет островной характер и построена из одиночных $(GeO_4)^{4-}$ и вдвоенных $(Ge_2O_7)^{6-}$ германий-кислородных тетраэдров, соединенных друг с другом связями $Pb-O$. Группы GeO_4 и Ge_2O_7 составляют чередующиеся слои перпендикулярные к оси „с“. В каждом слое содержатся либо только комплексы GeO_4 , либо битетраэдры Ge_2O_7 .

Измеренные спектры показали наличие двух различных групп уровней, на которых происходит аннигиляция позитронов. Эти энергетические уровни группируются вокруг значений $E_1 = 1-1,5$ эВ и $E_2 = 9-12$ эВ. Электронам с различающимися почти в 3 раза значениями импульсов должны соответствовать столь же различные длины связей. Такими группами электронов, учитывая кристаллическую структуру германата свинца, могут быть: 1) группа валентных электронов комплексов $GeO_4-Ge_2O_7$ (короткая связь) и 2) группа электронов, осуществляющих связь между ионами свинца и отмеченными группами (длинная связь). Учитывая существенно ковалентный характер связей в этом монокристалле, для расчета электронной структуры уровней необходимо принять во внимание взаимодействие валентных электронов группы GeO_4 и Ge_2O_7 с ионами свинца, расположенными в ближайшем окружении тетраэдров и битетраэдров и осуществляющими связь между ними. Выполнение подобного расчета связано с большими математическими трудностями. Поэтому мы вынуждены были ограничиться выделенными комплексами GeO_4 и Ge_2O_7 .

Расчет тетраэдрического молекулярного комплекса GeO_4 был проведен методом молекулярных орбиталей—линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО) в приближении Малликена-Вольфсберга-Гельмгольца [4]. В качестве расчетного базиса брались $3d$ -, $4s$ - и $4p$ -атомные орбитали германия и $2p$ -орбитали кислорода. Интегралы перекрытия вычислялись по известным формулам Малликена для случаев s - и p -орбиталей. Перекрытия в случае d -орбиталей определялись из соответствующих формул Джаффе [5].

Значения резонансных интегралов H_{ik} определялись полуэмпирически по соответствующим потенциалам ионизации. Диагональные элементы

H_{ii} составили $-13,614$ эВ; $-8,13$ эВ и -30 эВ соответственно для $2p$ -, $4s/4p$ - и $3d$ -орбиталей.

Недиагональные элементы вычислялись по известной формуле

$$H_{ik} = K \frac{H_{ii} + A_{kk}}{2} S_{ik},$$

где коэффициент $K = 1,67$ в случае σ -связи и $K = 2,0$ в случае π -связи.

Задача нахождения уровней энергии электронов молекулярного комплекса GeO_4 сводится, таким образом, к поиску всех корней секулярного уравнения 21-й степени

$$|H_{ik} - E S_{ik}| = 0.$$

Расчет был выполнен на ЭВМ и показал, что электронные уровни комплекса GeO_4 разделяются на четыре группы:

- а) три уровня в области $-5,24$ эВ;
- б) одиночный уровень $-6,33$ эВ;
- в) 12 уровней в области от $13,3$ до $-14,2$ эВ;
- г) 5 уровней $-30,02$ эВ.

Основное состояние получается при распределении тридцати четырех электронов по 17 наиболее нижним уровням.

Коэффициенты C_k при атомных волновых функциях определялись по формуле

$$\sum C_k (H_{ik} - E S_{ik}) = 0.$$

Так, например, для $E_4 = -30,02$ эВ волновая функция есть $\psi_4 = 0,999 [3d] + 0,0005 [2p(\pi)] - 0,039 [2p(\sigma)] - 0,005 [4p(\sigma)]$. Таким образом, состояния с энергиями в области -30 эВ обусловлены почти исключительно $3d$ -орбиталями центрального атома. С другой стороны, для $E_1 = -5,24$ эВ и $E_3 = -13,52$ эВ степень участия $3d$ -атомной орбитали составляет соответственно $0,05$ и $0,075$.

Крайняя малость интегралов перекрытия ($S(3d-3d) < 5 \cdot 10^{-5}$) сделала возможным произвести расчет битетраэдра без учета $3d$ -орбиталей. В расчете были использованы определенные ранее для случая GeO_4 значения S_{ik} и H_{ik} . Значения же дополнительных интегралов перекрытия определялись по тем же формулам Джаффе с использованием интерполяционной процедуры Лагранжа [6]. Ввиду установленного в случае GeO_4 малого влияния учета перекрытия лигандов на конечные результаты (менее $0,1$ эВ) межлигандное взаимодействие полагалось равным нулю.

Таким образом, задача сводится к решению секулярного уравнения 29-го порядка и решается с помощью малой ЭВМ.

Согласно расчету уровни энергии электронов Ge_2O_7 распределяются следующим образом:

- а) 18 уровней с $E_4 = -13,91$ эВ;
- б) 6 уровней с $E_3 = -8,83$ эВ;
- в) 3 уровня с $E_2 = -5,27$ эВ;
- г) 2 уровня с $E_1 = -5,01$ эВ.

42 электрона полностью занимают группу уровней с $E_4 = -13,91$ эВ; заняты также 3 уровня с $E_3 = -8,83$ эВ.

Таким образом, расчеты подтвердили, что электронные уровни комплексов $GeO_4-Ge_2O_7$ с энергиями —13—14 эВ могут обусловить широкую компоненту спектра УРАФ и короткоживущую часть временного спектра в монокристалле германата свинца.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Iwasaki H. et al.* J. Appl. Phys., 43, 4907 (1972).
2. *Захарянц А. Г., Малоян А. Г., Тер-Минасян А. Л.* Изв. АН АрмССР, Физика, 21, 140 (1986).
3. *Kirkegaard P., Modensen D.* Risö—M—1615, Denmark, 1973.
4. *Wolfsberg M., Helmholtz L. J. J.* Chem. Phys., 20, 837 (1952).
5. *Jaffe H. H., Doak G. O. J.* Chem. Phys., 21, 195 (1953).
6. *Круляк Ю. А., Дядюша Г. Г.* Методы расчета электронной структуры и спектров молекул. Изд. Наукова думка, Киев, 1969.

ՊՈԶԻՏՐՈՆՆԵՐԻ ԱՆԻՀԻԼՅԱՑԻԱՆ ԿԱՊԱՐԻ ԳԵՐՄԱՆԱՏԻ ՄԻԱԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ

Ա. Հ. ՄԱԼՈՅԱՆ, Ա. Լ. ՏԵՐ-ՄԻՆԱՍՅԱՆ

Պոզիտրոնների անհիլյացիայի մեթոդով կապարի զերմանատի միարյուրեղնորում հայտնաբերված են անհիլյացիայի երկու կենտրոններ: Կատարված է GeO_4 և Ge_2O_7 կոմպլեքսների էներգետիկ մակարդակների կիսաէմպիրիկ հաշվարկ:

POSITRON ANNIHILATION IN LEAD GERMANATE SINGLE CRYSTALS

A. G. MALOYAN, A. L. TER—MINASYAN

Two annihilation centers were observed in lead germanate single crystals by means of positron annihilation. Semiempirical calculations of energy levels of GeO_4 and Ge_2O_7 complexes were carried out.

Изв. АН Армянской ССР, Физика, т. 23, вып. 3, 164—168 (1988)

УДК 537.638.214

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕРРИТАХ-ГРАНАТАХ ИТТРИЯ

С. А. МНАЦАКАНЯН, А. М. МАЙСУРЯН

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 10 июля 1987 г.)

В температурной зависимости параметров электронного магнитного резонанса ферритов-гранатов системы $Y_{3-x}Ca_xFe_{5-x}Sn_xO_{12}$ при температурах заметно ниже температуры Кюри обнаружены особенности, характер-