

ние между которыми $\mathcal{L} \sim N^{1/2} \approx 10^{-6} \div 10^{-5}$ м, много меньше, чем длительность отдельных импульсов t_u . Действительно, при коэффициенте температуропроводности $\lambda = 10^{-2} \div 10^{-1}$ м²/с для t получается значение $t \sim \mathcal{L}/\lambda = (10^{-12} - 10^{-10}) / (10^{-2} - 10^{-1}) = (10^{-10} - 10^{-9})$ с, что меньше, чем длительность импульса $t_u = 10^{-4}$ с.

Детальный учет рассмотренных в настоящей работе инструментальных и других побочных эффектов необходим при постановке новых экспериментов при уточнении механизма электронно-пластического эффекта в условиях продолжающейся дискуссии по этому явлению.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Троицкий О. А. // Письма в ЖЭТФ. 1969. Т. 10. № 1. С. 18—20.
- [2] Троицкий О. А., Розно А. Г. // ФТТ. 1970. Т. 12. № 1. С. 203—210.
- [3] Климов К. М., Новиков И. И. // Изв. АН СССР, металлы. 1983. № 3. С. 155—158.
- [4] Лебедев В. П., Хоткевич В. И. // ФММ. 1982. Т. 54. № 2. С. 353—360.
- [5] Okazaki K., Kagawa M., Conrad H. // Ser. Metal. 1978. V. 12. N 11. P. 1063—1068.
- [6] Varma S., Cornwell L. // Ser. Metal. 1979. V. 13. N 10. P. 733—738.
- [7] Троицкий О. А., Калымбетов П. У. // ФММ. 1981. Т. 51. № 5. С. 1056—1059.
- [8] Троицкий О. А., Спицин В. И., Стащенко В. И. // Изв. АН СССР, металлы. 1982. № 1. С. 160—166.
- [9] Ажива В. И., Гуменюк В. С., Лебедев С. В. // ФММ. 1971. Т. 32. № 3. С. 652—656.
- [10] Бобров В. С., Осипьян Ю. А. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 11. С. 3266—3268.
- [11] Гантмахер В. Ф., Гаспаров В. А., Кулеско Г. И., Матвеев В. Н. // ЖЭТФ. 1972. Т. 63. № 5 (11). С. 1752—1760.
- [12] Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. М., 1967. 654 с.

Московский институт
химического машиностроения
Москва

Поступило в Редакцию
14 декабря 1988 г.
В окончательной редакции
20 октября 1989 г.

УДК 538.913.08

© Физика твердого тела, том 32, № 4, 1990
Solid State Physics, vol. 32, N 4, 1990

ПРИМЕСНЫЕ ИОНЫ Fe^{2+} , Fe^{3+} В КРИСТАЛЛАХ MF_2 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

С. А. Саттаров, У. Ю. Юлдашев, В. М. Рейтеров, Л. М. Трофимова

Кристаллы со структурой флюорита MF_2 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) с примесями ионов группы железа являлись предметом многочисленных исследований [1]. Однако в настоящее время сведения о состоянии ионов железа в SrS_2 и BaF_2 отсутствуют. Между тем такие данные позволили бы составить общую картину образования примесных центров ионов железа в ряду изоструктурных кристаллов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 . Применение в данном случае эффекта Мессбауэра, кроме традиционно употребляемых методов (ЭПР, оптика), может намного облегчить задачу исследования.

В настоящей работе приведено изучение методом эффекта Мессбауэра кристаллов Fe^{2+} , Fe^{3+} : MF_2 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Монокристаллы MF_2 с примесью $^{57}\text{FeF}_3$ с различной концентрацией (до 3 мол% по шихте) выращивались по методу Бриджмена—Стогбаргера в условиях ГОИ. Спектры ЯГР снимались в режиме постоянных ускорений на стандартном спектрометре КФКИ(ВНР) на базе многоканального анализатора NTA-1024. Для оптимальной съемки спектров и удобного сравнения их между собой поглотители готовились в виде порошков в кювете толщиной $\ell = 2/\mu_e$ [2], где μ_e — массовый коэффициент электронного поглощения. Для более достоверного извлечения парциальных компонент, соответствующих раз-

личным валентным состояниям. спектры обрабатывались с помощью программы, основанной на симметричности парциальных спектров [3]. Найденные значения изомерных сдвигов совпадают с результатами обработки по методу наименьших квадратов с лоренцевской формой линии. Все изомерные сдвиги даны относительно нитропруссид натрия, ошибка значений параметров дана в круглых скобках.

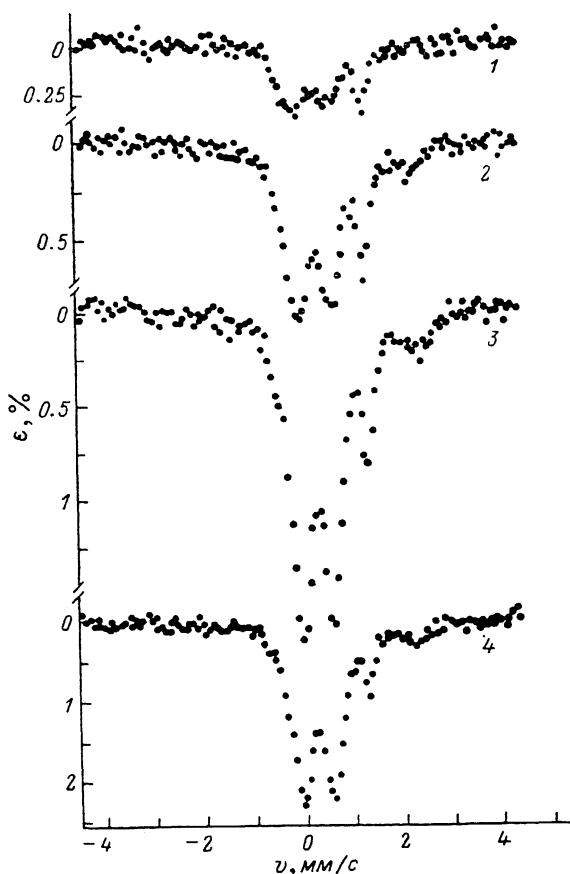


Рис. 1. Мессбауэровские спектры кристаллов $\text{SrF}_2\text{--}^{57}\text{FeF}_3$ 1 мол.% при 290 К. Источник $^{57}\text{Co}(\text{Pd})$.

1—4 соответствуют выбору образца в буре с шагом в 1 мм.

С помощью дифрактометра ДРОН-УМ1 в кристаллах с примесью было обнаружено увеличение параметра решетки на среднюю величину $0.0027(5) \text{ \AA}$. Это указывает на раздвигание решетки из-за большого радиуса ионов фтора, встроенных в междоузлия. Такое размещение фтора происхо-

Значения изомерных сдвигов ионов Fe^{2+} (А)
в CdF_2 , CaF_2 , SrF_2

Кристалл	Расстояние металл-лиганд, \AA	Изомерный сдвиг δ , мм/с
CdF_2	2.33 (1)	1.701 (6) [6]
CaF_2	2.36 (1)	1.745 (1)
SrF_2	2.39 (1)	1.752 (3)

дит вследствие зарядовой компенсации ионов Fe^{3+} . Как следует из анализа мессбауэровских спектров $\text{SrF}_2\text{--}^{57}\text{FeF}_3$ 1 мол.% при 290 К (рис. 1), в кристаллах имеется сильная зависимость распределения примеси по на-

правлению роста, ранее наблюдавшейся уже при активации ионами Co^{2+} [4]. В связи с этим для мессбауэровских измерений достаточной концентрацией железа обладают только нижние слои буля. При таком «естественном» распределении примеси (уменьшении от начала роста) меняется отношение парциальных спектров $S_{\text{Fe}^{3+}}/S_{\text{Fe}^{2+}}$ в сторону увеличения доли Fe^{2+} . Верхний предел содержания двухвалентных ионов Fe^{2+} в позиции замещения катиона Fe^{2+} (А) [5] рассчитан. Он равен 0.02 ат. % (200 ppm) для CaF_2 (1.5 мол. %) и SrF_2 (3 мол. %) (рис. 2). Концентрация найдена из

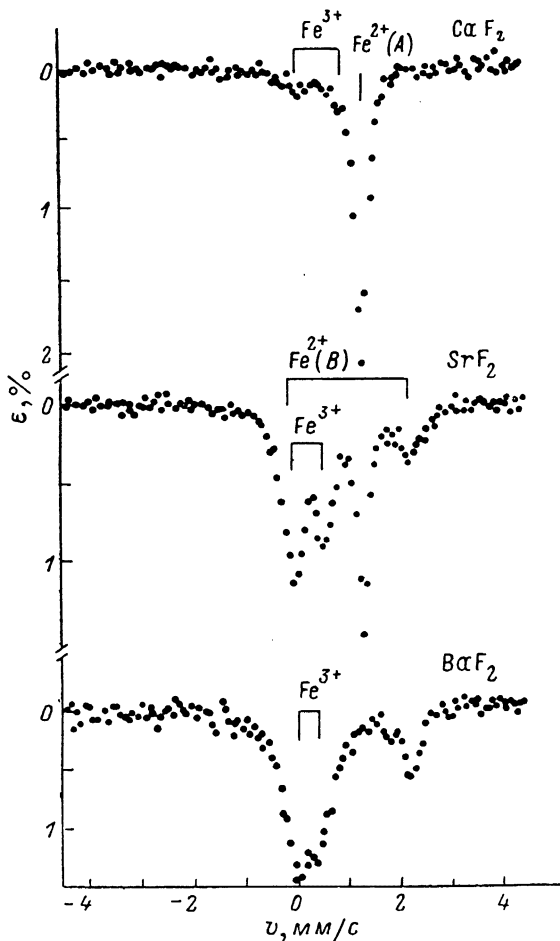


Рис. 2. Мессбауэровские спектры кристаллов $\text{MF}_2-^{57}\text{FeF}_3(\text{M}-\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})$ при 290 К. Концентрация примеси 1.5, 3, 3 мол. % по шихте соответственно для $\text{MF}_2(\text{M}-\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})$. Источник $^{57}\text{Co}(\text{Pd})$.

величины эффекта, если принять из (1) эффективную температуру Дебая для Fe^{2+} (А) равной 430 и 470 К для CaF_2 и SrF_2 соответственно

$$\Theta_{\text{эфф}} = \Theta_D \sqrt{\frac{M_h}{M_i}}. \quad (1)$$

Здесь M_h , M_i — масса атома матрицы и примеси. Расчеты $\Theta_{\text{эфф}}$ из температурной зависимости площади для Fe^{2+} (А) в CaF_2 дают, что $\Theta_{\text{эфф}} = 480$ (60) К.

Двухвалентные ионы Fe^{2+} , которые получают путем восстановления Fe^{3+} в процессе роста кристалла, размещаются по двум неэквивалентным позициям А и В. Спектр ионов Fe^{2+} в позиции А для CaF_2 и SrF_2 наблюдается в виде узкой одиночной линии ($\delta = 1.745$ (1) и 1.752 (3) мм/с соответственно). Разница в изомерных сдвигах ($\Delta\delta = 0.01$ мм/с) вызвана различием в расстоянии металл—лиганд. Однако это не единственный фактор, так как уменьшение этого расстояния на такую же величину в CdF_2 приводит к более резкому уменьшению изомерного сдвига (см. таблицу).

Отсутствие замещающих ионов Fe^{2+} (А) в кристаллах BaF_2 объясняется большим различием ионных радиусов Ba^{2+} (1.36 Å) и Fe^{2+} (0.77 Å). Ввиду близости величины радиуса междоузлия в BaF_2 (~0.65 Å) к радиусу ионов Fe^{2+} последним энергетически выгодно размещаться в междоузельной позиции.

При 290 К дублет линий Fe^{2+} (В) с несколько различающимися параметрами присутствует как в SrF_2 ($\delta_1=1.50$ (2), $\Delta_1=2.51$ (4) мм/с), так и в BaF_2 ($\delta_1=1.540$ (3), $\Delta_1=2.199$ (6) мм/с, $\delta_2=1.59$ (1), $\Delta_2=1.34$ (2) мм/с). Подобные линии были ранее обнаружены в поглотителях $\text{Fe}^{2+} : \text{CaF}_2$ [7], а также с небольшим различием в параметрах и в монокристаллических источниках $^{57}\text{Co} : \text{CaF}_2$ [5]. Исходя из значений изомерного сдвига и квадрупольного расщепления, можно предположить, что позиция В соответствует междоузлию с различной зарядовой компенсацией, возможно, как катионной вакансией, так и междузельными ионами фтора. Анализ спектров при различной концентрации (рис. 1) показывает, что существование Fe^{2+} (В) по крайней мере в кристаллах SrF_2 объясняется превышением предела размещения ионов Fe^{2+} в позиции А.

Ионы Fe^{3+} из-за необходимой кулоновской устойчивости должны находиться в позиции А. Это связано с тем, что при размещении их в междоузельной позиции может возникнуть неустойчивое состояние, так как в этом случае во второй координационной сфере будет находиться шесть катионов. Такое размещение ионов наблюдается и для редких земель TR^{3+} [8]. Для этих ионов тип зарядовой компенсации в кристаллах CaF_2 и BaF_2 различный (разное расположение зарядокомпенсирующего иона фтора). Подобное разграничение зарядовых компенсаций в ряду Ca, Sr, Ba в случае ионов Fe^{3+} может иметь место, так как значения квадрупольных расщеплений при 290 К сильно различаются (0.81 (8), 0.65 (1), 0.38 (2) мм/с соответственно). Точное расположение зарядокомпенсирующих ионов фтора в ряду Ca, Sr, Ba может выяснить расчет градиента электрического поля (ГЭП). Однако такой расчет в рамках модели точечных зарядов (МТЗ) затруднен, ибо следует учитывать деформацию анионной подрешетки. Косвенное подтверждение размещения ионов Fe^{3+} в положении замещения катиона дает температурное изменение спектра $\text{Fe}^{3+} : \text{SrF}_2$. При 4.2 К дублетный спектр ионов Fe^{3+} расщепляется на секстет линий с эффективным магнитным полем на ядре $H_{\text{эфф}}=540$ (10) кЭ. Мы считаем, что температурное поведение сверхтонкой структуры отвечает суперпарамагнитным кластерам [9] ионов Fe^{3+} с температурой перехода в магнитоупорядоченное состояние $T=30$ К. Возникновение обменного взаимодействия можно объяснить за счет взаимодействия $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ через промежуточные ионы фтора, так как при большой концентрации возникает последовательное чередование ионов Fe^{3+} и F^- в анионной подрешетке. Подобные кластеры, но с более высокой температурой перехода возникают в системе $^{57}\text{Co} : \text{MF}_2$ (M=Ca, Sr), исследованной ранее эмиссионным методом ЯГР-спектроскопии [10].

Таким образом, изучение кристаллов MF_2-FeF_3 (M=Ca, Sr, Ba) с помощью эффекта Мессбауэра позволило проанализировать размещение ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} в кристаллической решетке типа флюорита. Найдено, что в кристаллах BaF_2 размещение ионов Fe^{2+} в позиции А не реализуется. Подтверждено ранее известное свойство об убывании восстановительных способностей решетки MF_2 в ряду Ca, Sr, Ba.

Авторы приносят благодарность Н. К. Черезову за методическую помощь, Е. Ю. Цымбал за полезные советы по обработке спектров, С. В. Чернову за фторирование $^{57}\text{FeF}_3$.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Gehlhoff W., Ulrici W. // Phys. St. Sol. (b). 1980. V. 102. N 11. P. 11—59.
- [2] Long G. L. // MERDJ. 1983. V. 6. N 2. P. 42—49.
- [3] Афанасьев А. М., Цымбал Е. Ю., Юлдашев У. Ю. // ДАН УзССР. 1988. № 9. С. 35—37.

- [4] Столов А. Л., Яковлева Ж. С. // ФТТ. 1968. Т. 10. № 5. С. 1513—1517.
 [5] Garcin C. e. a. // J. Physique. 1986. V. 47. N 11. P. 1977—1989.
 [6] Steger J., Kostiner E. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. N 8. P. 3389—3400.
 [7] Cruset A., Friedt J. M. // Phys. St. Sol. (b). 1971. V. 47. P. 655—662.
 [8] Corish J., Catlow C. R. A. // Phys. Rev. 1982. V. B25. N 10. P. 6425—6438.
 [9] Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. М., 1986. 365 с.
 [10] Юлдашев У. Ю. // Изв. АН УзССР, сер. физ.-мат. 1987. № 5. С. 105—106.

Ташкентский политехнический институт
 им. Беруни
 Джизакский филиал
 Джизак

Поступило в Редакцию
 18 мая 1989 г.
 В окончательной редакции
 24 октября 1989 г.

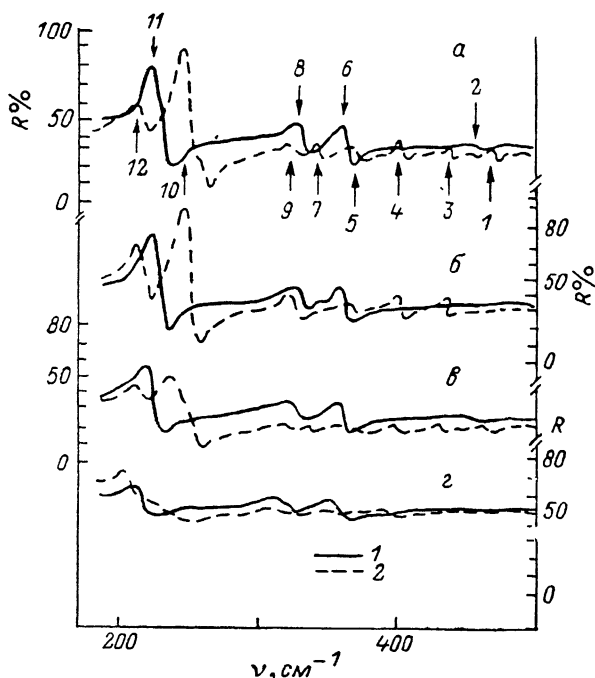
УДК 621.315.592

© Физика твердого тела, том 32, № 4, 1990
 Solid State Physics, vol. 32, N 4, 1990

ВЛИЯНИЕ НАРУШЕНИЯ СТЕХИОМЕТРИИ НА ДИНАМИКУ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ В ДИФОСФИДЕ ЦИНКА ЧЕРНОЙ МОДИФИКАЦИИ

Н. Н. Сырбу, Х. Нойман, Л. Г. Пеев, Х. Собота,
 С. Б. Хачатурова

В полупроводниковом соединении дифосфида цинка черной модификации обнаружено несколько типов кристаллов, экситонные оптические спектры которых различаются [1, 2]. Одновременно с экситонными со-



Спектры отражения в области однофононного резонанса кристаллов ZnP_2 при 300 К.
 а — моноклинных симметрии C_2^5 ; б, в, г — «ромбических» типа II, III, IV соответственно.
 $E \parallel c$ (1), $E \perp c$ (2).

стояниями наблюдается обратная водородоподобная серия (ОВС) линий, которая также зависит от технологии получения кристаллов [2, 3]. Существование различных типов монокристаллов ZnP_2 вызвано структурными нарушениями кристаллической решетки.