

- [7] Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. (B). 1964. V. 136. N 3. P. 804—871.
 [8] Koneko K., Morimoto K., Koda T. // J. Phys. Soc. Jap. 1983. V. 52. N 12. P. 4385—4396.
 [9] Perdew J. P. // Int. J. Quant. Chem. 1986. V. 19. P. 497.
 [10] Hybersten M. S., Louie S. G. // Phys. Rev. (B). 1986. V. 34. N 8. P. 5390—5414.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступило в Редакцию
10 марта 1989 г.
В окончательной редакции
1 июня 1989 г.

УДК 548 : 537.611.44

Физика твердого тела, том 31, в. 11, 1989
Solid State Physics, vol. 31, № 11, 1989

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ УПРУГИМИ ПОСТОЯННЫМИ И МЕЖАТОМНЫМИ СИЛОВЫМИ КОНСТАНТАМИ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ХРОМОВЫХ ШПИНЕЛЕЙ

$M\text{Cr}_2\text{X}_4$ ($M = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Hg}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$)

Г. М. Квашин, О. П. Квашина

В настоящем сообщении представлены результаты расчета упругих постоянных соединений типа $M\text{Cr}_2\text{X}_4$ с использованием силовых констант, которые вычислены в работах [1, 2] из спектров инфракрасного и комбинационного рассеяния. В нашем расчете был использован метод сравнения упругой энергии с энергией деформированной решетки, выраженной через силовые константы f [3-5]. В отличие от работ [3-5] нами были учтены не только центральные, но и угловые силовые константы, что позволило более точно рассчитать упругие постоянные C_{12} и C_{44} . Расчет проводился в приближении ближайших соседей.

В соответствии с [1] в примитивной ромбоэдрической ячейке нормальной шпинели выделяем четыре локальные внутренние координаты с соответствующими им силовыми константами f_i ($i = 1, 2, 3, 4$), причем f_1 и f_3 соответствуют линейным $M-X$ и $\text{Cr}-X$ связям, а f_2 и f_4 угловым $X-M-X$ и $X-\text{Cr}-X$ связям.

Изменение длины связи между i и j атомами под действием внешних сил запишем следующим образом [6]:

$$\Delta r_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} (r_{ij}, S_i - S_j), \quad (1)$$

где r_{ij} — расстояния между i и j атомами; S_i, S_j — смещения i и j атомов. Переходя к декартовым координатам, с учетом симметричной части тензора деформации получим

$$\Delta r_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} \sum_{\alpha, \beta} e_{\alpha\beta} (S_{\alpha i} - S_{\alpha j}) (S_{\beta i} - S_{\beta j}), \quad (2)$$

где $S_{\alpha i}, S_{\beta i}$ — декартовы координаты ($\alpha, \beta = x, y, z$) i -го атома ($i, j = 1, 2, \dots, 14$); $e_{\alpha\beta}$ — компоненты симметризованного тензора деформации. Аналогично получаем изменение угла между связями [6]

$$\Delta \varphi_{ijk} = \frac{1}{r_{ik}^2} \frac{1 - \cos \varphi_{ijk}}{\sin \varphi_{ijk}} \sum_{\alpha, \beta} e_{\alpha\beta} [(S_{\alpha i} - S_{\alpha k}) (S_{\beta i} - S_{\beta k}) + (S_{\alpha j} - S_{\alpha k}) (S_{\beta j} - S_{\beta k})] \quad (i, j, k = 1, 2, \dots, 14). \quad (3)$$

Потенциальная энергия деформированной элементарной ячейки U , выраженная через силовые константы и изменения внутренних локальных

координат с учетом принятой в работе [1] нумерации атомов, запишется в виде

$$2U = 32 \left(2f_1 \sum_{j=2}^5 \Delta r_{1j}^2 + 2f_2 r_{M-X}^2 \sum_{\substack{i,j=2 \\ i < j}}^5 \Delta \varphi_{i1j} + \right. \\ \left. + 4f_3 \sum_{j=12}^{14} \Delta r_{ij}^2 + 4f_4 r_{Cr-X}^2 \sum_{\substack{i,j=12 \\ i < j}}^{14} \Delta \varphi_{i7j} \right), \quad (4)$$

где r_{M-X} , r_{Cr-X} — расстояния между атомами М и X и атомами Cr и X. Сравнивая (4) с упругой энергией кубической решетки, находим следующие соотношения между упругими постоянными и силовыми константами:

$$C_{11} = \left(\frac{32}{9} f_1 + \frac{128}{3} f_2 \right) \frac{r_{M-X}^2}{v} + (16f_3 + 48f_4) \frac{r_{Cr-X}^2}{v}, \\ C_{12} = \left(\frac{32}{9} f_1 + \frac{128}{3} f_2 \right) \frac{r_{M-X}^2}{v} + 48f_4 \frac{r_{Cr-X}^2}{v}, \\ C_{44} = \left(\frac{32}{9} f_1 + \frac{128}{9} f_2 \right) \frac{r_{M-X}^2}{v}, \quad (5)$$

где $v = a^3$ — объем элементарной кубической ячейки.

В реальных шпинелях кубическая структура искажена [7] и межатомные расстояния r_{M-X} и r_{Cr-X} определяются экспериментально. В случае идеальной кубической шпинельной структуры

$$r_{M-X} = \frac{\sqrt{3}}{8} a, \quad r_{Cr-X} = \frac{a}{4}. \quad (6)$$

Тогда выражение (5) упрощается

$$C_{11} = \frac{1}{a} \left(\frac{1}{6} f_1 + 2f_2 + f_3 + 3f_4 \right), \quad C_{12} = \frac{1}{a} \left(\frac{1}{6} f_1 + 2f_2 + 3f_4 \right), \\ C_{44} = \frac{1}{a} \left(\frac{1}{6} f_1 + \frac{2}{3} f_2 \right). \quad (7)$$

В случае центральных сил, т. е. $f_2 = f_4 = 0$, получаем из (7) соотношение Коши $C_{12} = C_{44} = f_1/6a$. Результаты численного расчета по формулам (5) упругих постоянных ряда халькогенидных шпинелей при 300 К приве-

Рассчитанные значения упругих постоянных C_{ij} (10^{10} Н/м²), температуры Дебая θ_D (К) и объемной сжимаемости β (10^{-11} м²/Н) хромовых шпинелей при $T=300$ К

C_{ij}	CdCr ₂ Se ₄	CdCr ₂ S ₄	ZnCr ₂ Se ₄	HgCr ₂ Se ₄
C_{11}	11.14	10.43	10.70	11.23
C_{12}	4.41	4.27	3.65	3.59
C_{44}	2.89	2.91	2.00	2.45
θ_D	275	328	257	248
β	1.50	1.58	1.67	1.63

дены в таблице. Значения f_i и r_{M-X} взяты из работ [1, 2]. Значительное различие в упругих постоянных C_{12} и C_{44} указывает на существенно ковалентный характер межатомного взаимодействия в халькогенидных хромовых шпинелях.

Для CdCr₂Se₄ из значений скоростей распространения упругих волн, измеренных нами импульсно-фазовым методом при 300 К [8], определены упругие постоянные $C_{11}=10.01$, $C_{12}=4.81$, $C_{44}=3.58$ (в ед. 10^{10} Н/м²),

которые находятся в удовлетворительном согласии с рассчитанными (см. таблицу). В таблице также приведены значения температуры Дебая Θ , шпинелей, рассчитанные методом де Лоней [9], и сжимаемость β , рассчитанная по формуле $\beta = 3/(C_{11} + 2C_{12})$.

Таким образом, метод силовых постоянных позволяет с удовлетворительной точностью рассчитать упругие постоянные таких сложных соединений, как шпинели, даже в приближении ближайших соседей, но с обязательным учетом угловых силовых констант.

Список литературы

- [1] Bruesch P., D'Ambrogio F. // Phys. St. Sol. (b). 1972. V. 50. N 2. P. 513—526.
- [2] Wakamura K., Arai T. A., Orati S. // J. Phys. Soc. Jap. 1973. V. 35. N 5. P. 1430—1436.
- [3] Pandey H. // Phys. St. Sol. 1965. V. 11. N 3. P. 743—751.
- [4] Grimes N. W., Collet A. J. // Phys. St. Sol. (b). 1971. V. 43. N 2. P. 591—599.
- [5] Waldron R. D. // Phys. Rev. 1965. V. 99. N 6. P. 1727—1735.
- [6] Коптев Ю. А., Пентин Г. С. Расчет колебаний молекул. М., 1977. 220 с.
- [7] Смит Я., Вейн Х. Ферриты. М., 1962. 504 с.
- [8] Капитонов А. М., Квашнина О. П., Квашнин Г. М. // Тез. докл. XIV Всес. конф. по физике магнитных явлений. Харьков, 1979. С. 413—414.
- [9] Алерс Дж. Физическая акустика / Под ред. У. Мэсона. Т. IIIБ. Динамика решетки. М., 1968. С. 13—61.

Красноярский политехнический институт
Красноярск

Поступило в Редакцию
11 января 1989 г.
В окончательной редакции
2 июня 1989 г.

УДК 548.4 : 539.219.3

Физика твердого тела, том 31, в. 11, 1989
Solid State Physics, vol. 31, № 11, 1989

СТАБИЛИЗАЦИЯ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛАХ KCl

В. В. Гаверилов, А. В. Гектин, В. Я. Серебрянный, А. Н. Варахсин

Образование центров окраски в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) при стационарном облучении является во многом структурно-чувствительным эффектом [1]. При этом в чистых кристаллах определяющую роль играют не дислокации, а дефекты вакансионного типа [2]. По аналогии с данными о стабилизации H -центров (Cl_2) атомами примеси [3] или примесно-вакансионными диполями [4] можно предположить возможность подобного явления и за счет стабилизирующего действия дивакансий. Для проверки этого предположения методом абсорбционной спектроскопии с временным разрешением (АСВР) [5] исследовалась кинетика затухания F -полосы поглощения в кристаллах KCl (560 нм), наведенной импульсом электронов сильноточного ускорителя ($E_e = 400$ кэВ, 3 нс при 290 К). В качестве объекта исследования использовались номинально чистые кристаллы KCl (суммарное содержание двухвалентных примесей было менее $2 \cdot 10^{-5}$ вес. %). Образцы с избыточной концентрацией дивакансий (C_b , определенная методом контрольного окрашивания, составляла $\sim 10^{17}$ см $^{-3}$) создавались путем кратковременного (3 мин) отжига ($T = 220$ °С) облученных до 1000 Мрад образцов [6].

На рис. 1 показана кинетика затухания F -полосы в исходном (кривая 1) и содержащем 10^{17} см $^{-3}$ дивакансий (кривая 2) кристаллах KCl. В обоих типах образцов часть F -центров разрушается за характерные времена 240 нс, но доля сохраняющихся в обогащенном вакансионными центрами кристалле F -центров в 1.5 раза больше, чем в исходном. Поскольку сравне-