

- [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.

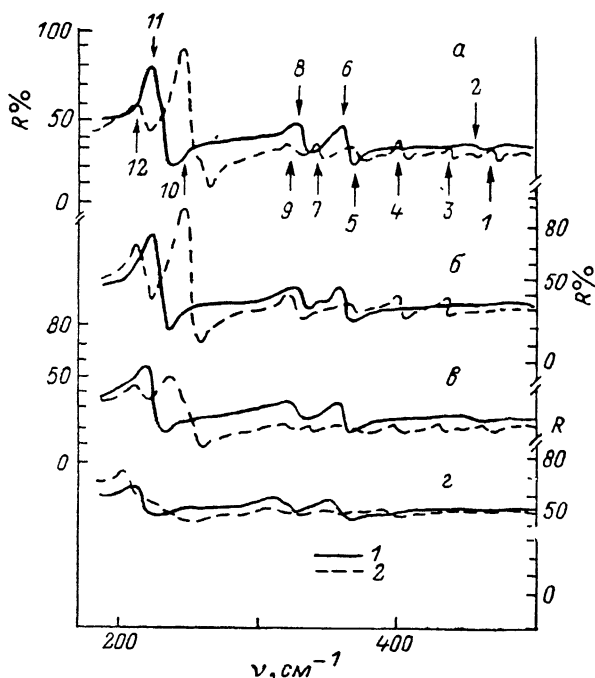
УДК 621.315.592

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

ВЛИЯНИЕ НАРУШЕНИЯ СТЕХИОМЕТРИИ НА ДИНАМИКУ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ В ДИФОСИДЕ 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_2^3 ; 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.

В настоящей работе рассмотрено изменение одно- и двухфононных ИК спектров отражения и поглощения различных типов кристаллов дифосфида цинка, полученных из газовой фазы в условиях нарушенной стехиометрии состава. Область гомогенности для этого соединения составляет 2 ат. % Р [4], что дает возможность, нарушая в этих пределах стехиометрию (по фосфору), изучить влияние собственных дефектов на динамику кристаллической решетки ZnP_2 . Дифосфид цинка (ZnP_2) кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа C_{2h}^5 [5]). Структура ZnP_2 содержит связи Р—Р и Zn—Zn. Атомы фосфора образуют цепочки, которые соединяются друг с другом в трехмерную цепочку посредством внутрицепочечных связей между Р-атомами. Эти связи и связи Zn—Zn лежат в слоях, параллельных плоскости *bc* кристалла.

В кристаллах ZnP_2 моноклинной модификации (кристаллы получены при соблюдении стехиометрического соотношения компонент) в области частот 180—500 cm^{-1} обнаружено 12 поляризованных полос отражения (см. рисунок, *a*), обусловленных однофононными процессами, а именно ИК-активными фононами симметрии A_u в поляризации $E \perp c$ и B_u в поляризации $E \parallel c$. Параметры фононов подробно обсуждены в работах [6, 7]. В таблице приведены частоты поперечных ω_{TO_j} и продольных ω_{LO_j} колебаний, фактор затухания Γ_j , сила осциллятора S_j , высокочастотная ϵ_∞ и статическая ϵ_s диэлектрические проницаемости, которые

Параметры фононов в кристаллах ZnP_2 черной модификации

Модя	C_{2h}^5			Тип II			Тип III			Тип IV		
	ω_{TO_j} , cm^{-1}	ω_{LO_j} , cm^{-1}	S_j	ω_{TO_j} , cm^{-1}	ω_{LO_j} , cm^{-1}	S_j	ω_{TO_j} , cm^{-1}	ω_{LO_j} , cm^{-1}	S_j	ω_{TO_j} , cm^{-1}	ω_{LO_j} , cm^{-1}	S_j
12	212	215	0.42	209	214	0.53	209	211	0.25	202	207	0.58
10	236	254	4.07	238	249	0.64	231	251	0.96	—	—	—
9	324	325	0.07	323	325	0.08	322	323	0.05	—	—	—
7	340	342	0.06	—	—	—	338	338.2	0.004	—	—	—
5	371	372	0.04	365	366	0.02	365	366	0.05	—	—	—
4	401	402	0.04	402	403	0.04	400	401	0.03	—	—	—
3	438	439	0.03	438	439	0.12	433	435	0.05	397	398	0.04
1	470	471	0.03	—	—	—	466	467	0.02	—	—	—
$E \perp C$	$\epsilon_\infty=8.9$	$\epsilon_s=10.6$		$\epsilon_\infty=7.7$	$\epsilon_s=9.1$		$\epsilon_\infty=7.2$	$\epsilon_s=9.0$		$\epsilon_\infty=7.0$	$\epsilon_s=7.7$	
11	219	229	0.91	219	228	0.67	216	224	0.76	—	—	—
8	326	330	0.20	328	330	0.11	323	327	0.23	214	217	0.49
6	358	362	0.18	359	361	0.11	358	361	0.16	319	321	0.44
2	457	458	0.02	459.0	459.4	0.01	—	—	—	357	361	0.42
$E \parallel C$	$\epsilon_\infty=9.0$	$\epsilon_s=10.5$		$\epsilon_\infty=8.3$	$\epsilon_s=9.2$		$\epsilon_\infty=9.0$	$\epsilon_s=10.1$		$\epsilon_\infty=7.0$	$\epsilon_s=7.7$	
	$a=8.85$, $b=7.20$, $c=7.56$ Å, $\beta=102.3^\circ$, $\alpha=\gamma=90^\circ$			$b=7.10 \pm 0.01$, $c=7.56 \pm 0.01$ Å, $a=?$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$			$b=7.3 \pm 0.1$, $c=7.6 \pm 0.1$ Å, $a=?$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$			$b=7.36 \pm 0.1$, $c=7.7 \pm 0.1$ Å, $a=?$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$		

определялись из расчета спектров отражения с помощью моноосцилляторной модели, используя функцию комплексной диэлектрической проницаемости вида

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^n \frac{S_j \omega_{T0j}^2}{\omega_{T0j}^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_j}.$$

В области частот 500—1000 см⁻¹ в кристаллах ZnP₂-C₂H₅⁵ в спектрах поглощения наблюдается большое количество поляризованных полос (36 линий), обусловленных двухфононным поглощением. (Спектры двухфононного поглощения детально рассмотрены, но не приводятся в этой работе с целью сокращения объема).

В спектре отражения кристаллов ZnP₂ типа II в области частот 180—500 см⁻¹ в поляризации E || с наблюдаются все полосы ИК-активных фононов симметрии B_u (Γ₄), присутствующие в моноклинных кристаллах, а в поляризации E ⊥ с исчезают полосы 1 и 7 симметрии A_u (Γ₂). Как следует из таблицы, частоты решеточных колебаний, за исключением полосы 5, практически не меняются, однако падает их затухание и происходит перераспределение сил осциллятора. В дифосфиде цинка высокочастотные колебательные моды описываются P—P связями [8]. Полученные данные свидетельствуют о том, что внедрение фосфора до небольших концентраций в пределах области гомогенности соединения ZnP₂ происходит в слоях, формирующих элементарную ячейку кристалла. При этом внедренные атомы фосфора разрушают только две колебательные моды (1 и 7), блокируют их. Эти моды исчезают с нарушением стехиометрии подобно «мягкой» моде, зависящей от температуры. Двухфононные спектры поглощения в этих кристаллах имеют более размытую структуру по сравнению с кристаллами моноклинной модификации.

Кристаллы, полученные при дальнейшем увеличении содержания фосфора (тип III), в области однофононного резонанса сохраняют все полосы отражения (см. рисунок, в). Параметры моды 2 не рассчитывались в силу ее малой интенсивности. В кристаллах этого типа наблюдается значительное увеличение затухания и уменьшение частот фононных колебаний, кроме 4, 6 и 9 мод (см. таблицу). В двухфононной области наблюдается слабо выраженное в обеих поляризациях поглощение.

На рисунке, г представлены спектры отражения ZnP₂ типа IV, полученного при значительном увеличении содержания фосфора. В этих кристаллах полностью исчезают моды 1—3, 5, 7, 9, 10, а частоты фононов 8, 11 и 12 уменьшаются в большей степени, чем в кристаллах типа III, и их затухание возрастает (см. таблицу). В двухфононной области спектр поглощения практически бесструктурный.

Результаты исследования спектров одно- и двухфононного поглощения в ZnP₂ свидетельствуют о том, что внедрение избыточного относительно стехиометрии состава фосфора, по-видимому, приводит к протеканию в кристаллах двух процессов. 1) К нарушению связей P в фосфорных цепочках, что обуславливает исчезновение полос 1 и 7 и оставляет практически неизменными остальные полосы. В кристаллах ZnP₂ (D₄⁸) показано, что высокочастотные полосы обусловлены давидовскими квартетами (неэквивалентным положением атомов P в слоях элементарной ячейки). 2) Сильное отклонение от стехиометрии приводит к дефектообразованию, нарушению совершенства кристаллической решетки, что обуславливает размытие всех колебательных полос.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что отклонение от стехиометрии оказывает влияние на динамику кристаллической решетки в кристаллах ZnP₂: избирательно ослабляет некоторые моды, изменяет силу осцилляторов, увеличивает затухание и незначительно уменьшает частоты ИК-активных фононов, уменьшает ε_∞ и ε_g, ослабляет двухфононное поглощение. Одновременно с этим происходит уменьшение зонных параметров ZnP₂ и изменение параметров экситонов. Нарушение стехиометрии приводит также к ослаблению (исчезновению) линий ОВС.

- [1] Певцов А. Б., Пермогоров С. А., Селькин А. В., Сырбу Н. Н., Уманец А. Г. // ФТП. 1982. Т. 16. № 8. С. 1399—1405.
 [2] Сырбу Н. Н., Мамаев В. М. // ФТП. 1983. Т. 17. № 4. С. 694—698.
 [3] Селькин А. В., Стамов И. Г., Сырбу Н. Н., Уманец А. Г. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 35. № 2. С. 51—53.
 [4] Лазарев В. Б., Шевченко В. Я., Маренкин С. Ф. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1979. Т. 15. № 10. С. 1701—1712.
 [5] Hegyi I. J., Loebner E. E., Poor E. W., White J. G. // Phys. Chem. Sol. 1963. V. 23. N 2. P. 333—337.
 [6] Sobotta H., Neuman H., Syrbu N. N., Riede N. // Phys. St. Sol. (b). 1983. V. 112. N 2. P. K555—K558.
 [7] Сырбу Н. Н., Хачатурова С. Б. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 9. С. 2687—2690.
 [8] Горбань И. С., Горыня В. А., Луговой В. И., Маковецкая А. П. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 6. С. 1638—1641.

Кишиневский политехнический институт
им. С. Лазо
Кишинев

Поступило в Редакцию
23 мая 1989 г.
В окончательной редакции
25 октября 1989 г.

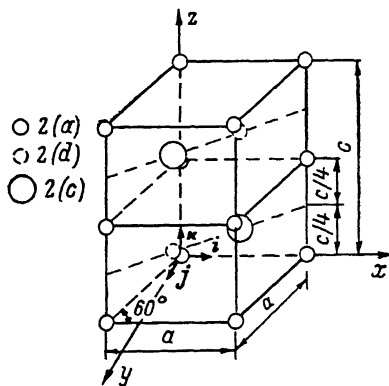
УДК 539.143.43

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

РАСЧЕТ ДИПОЛЬНЫХ ПОЛЕЙ НА ЯДРАХ ^{55}Mn В MnSb

И. Г. Кишинтари, А. М. Ахалкаци

Недавно на основе анализа спектров ЯМР нами была произведена численная оценка вклада различных механизмов в формирование сверхтонкого (СТ) поля на ядрах ^{55}Mn в ферромагнитном интерметаллическом соединении MnSb [1, 2], а также изучены многоквантовые механизмы формирования эха в упомянутой системе [3]. В настоящей публикации приводятся результаты расчета сдвигов СТ полей, связанных с дипольным взаимодействием спинового магнитного момента ядра $\text{Mn } 2(a)$ с $3d$ -моментами окружающих атомов. Соответствующие сдвиги $\Delta H_i^{\text{дип}}$ отличны от нуля только



Элементарная ячейка решетки MnSb .

Узлы $2(d)$ в стехиометрически чистом MnSb не заняты атомами. Магнитный момент атомов Sb в узлах $2(c)$ равен нулю [6]. Параметры решетки: $a=4.130$, $c=5.780 \text{ \AA}$.

для некубических кристаллов и могут быть представлены в виде [4]

$$\Delta H_i^{\text{дип}} = \lambda_i [1 - 3(\mathbf{MR})^2], \quad (1)$$

где $\lambda_i = \mu_{\text{Mn}}/r_i^3$; \mathbf{M} — вектор, задающий направление намагниченности в домене; \mathbf{R} — единичный вектор в направлении ближайших соседей. $\mu_{\text{Mn}} = 3.55 \mu_B$ — магнитный момент атомов $\text{Mn } 2(a)$; r_i — расстояние до i -й магнитной координационной сферы. Поскольку дипольное взаимодействие быстро убывает с расстоянием, можно ограничиться рассмотрением вклада магнитных атомов, расположенных внутри сферы радиусом $5-6 \text{ \AA}$, т. е. учесть сдвиги СТ полей от атомов 2, 3 и 6 координационных сфер (см. таблицу в [2]).