

- [6] Корбутяк Д. В., Литовченко В. Г. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 5. С. 1411—1416.  
 [7] Skettrup T. // Sol. St. Comm. 1977. V. 23. N 10. P. 741—744.  
 [8] Райс Т., Хенсел Дж., Филлипс Г. Электронно-дырочная жидкость в полупроводниках. М.: Мир, 1980. 349 с.  
 [9] Аснин В. М., Рогачев А. А., Степанов В. И., Чурпоров А. Б. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 6. С. 1713—1722.  
 [10] Kolb D. M.; Schulz H. J. // Curr. Top. Mater. Sci. Amsterdam, 1981. V. 7. P. 227—268.  
 [11] Келдыш Л. В., Сплин А. П. // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. № 3 (9). С. 1053—1057.  
 [12] Корнейчук В. А., Шейнкман М. К., Яремко А. М. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 5. С. 1534—1536.

Ереванский государственный университет  
Ереван

Поступило в Редакцию  
1 июля 1988 г.  
В окончательной редакции  
21 апреля 1989 г.

УДК 538.913—405

Физика твердого тела, том 31, в. 11, 1989  
Solid State Physics, vol. 31, N 11, 1989

## ФОНОННЫЙ СПЕКТР КРИСТАЛЛОВ $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> С НАРУШЕННОЙ СТЕХИОМЕТРИЕЙ

В. Г. Мазуренко, В. С. Кортов, А. Ф. Зацепин

В связи с исследованием природы высокотемпературной сверхпроводимости повышается интерес к изучению влияния нестехиометрии на фоновые спектры кристаллов [1, 2]. В настоящее время выполнены расчеты фоновых спектров кристаллов с простой кубической решеткой [3],

Таблица 1

Параметры модели кристаллов GeO<sub>2</sub>

Пары ионов (Ж, К') и расстояния между ними $r_{kk'}$ , Å	Первые и вторые производные потенциала взаимодействия, Н/м	
	$\varphi'_{kk'}/r$	$\varphi''_{kk'}$
Ge—O 1.736—1.7413	30.04	340.0
Ge—Ge 3.1534	0	82.18
O—O 2.7828—2.9028	—8.7136	52.735
O—O 3.0245	0	3.0742
O—O 3.1930	0	0.62689
O—O 3.53368	0	3.0028

Таблица 2

Частоты оптических фононов (ТГц) кристаллов  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> в центре зоны Бриллюэна

Тип симметрии	Эксперимент [13]		Расчет
	ИК спектры	спектры КР	
E	28.8	28.7	28.8
A <sub>2</sub>	26.4	—	27.3
A <sub>1</sub>	—	26.3	26.9
E	—	25.6	26.9
E	17.5	17.5	17.2
A <sub>2</sub>	16.2	—	17.1
E	14.7	14.7	16.1
A <sub>1</sub>	—	13.1	14.9
A <sub>2</sub>	10.3	—	11.3
E	9.9	9.7	11.5
E	7.9	—	8.1
A <sub>1</sub>	—	7.8	9.4
A <sub>2</sub>	7.5	—	8.8
E	6.3	6.3	6.6
A <sub>1</sub>	—	4.9	5.6
E	3.7	3.6	3.6

Si [4], GdTe [5], флюорита [6, 7] и  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> [8] с вакансиями. Во всех случаях, кроме кристаллов с кубической решеткой, вакансии приводят к появлению резонансных колебаний в акустической или оптической частях спектра. В кристаллах  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> вакансии генерирует резонансное колебание вблизи запрещенной полосы [8].

В продолжение работы [8] с целью установления общих закономерностей нами выполнены расчеты фононного спектра для ближайшего аналога  $\alpha$ -кварца — кристалла  $\alpha$ - $\text{GeO}_2$  с нарушенной стехиометрией.

Необходимым этапом исследования дефектных кристаллов является моделирование идеального кристалла. Кристаллы  $\text{GeO}_2$  кварцеподобной модификации содержат 9 атомов в примитивной ячейке. Для описания силового поля исследуемого кристалла мы использовали модель Борна—Кармана, содержащую 12 параметров (первые и вторые производные потенциалов взаимодействия между атомами; табл. 1). Шесть параметров модели (первые производные) определены нами из условий равновесия кристалла [9], остальные — из наилучшего согласия рассчитанных и экспериментальных частот. Значения найденных параметров приведены в табл. 1.

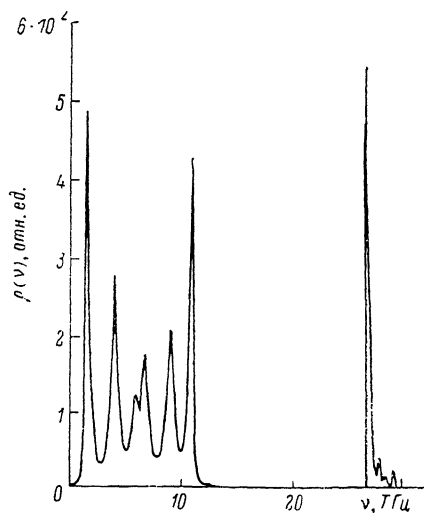


Рис. 1. ЛПС в позиции германия в идеальном кристалле  $\alpha$ - $\text{GeO}_2$ .

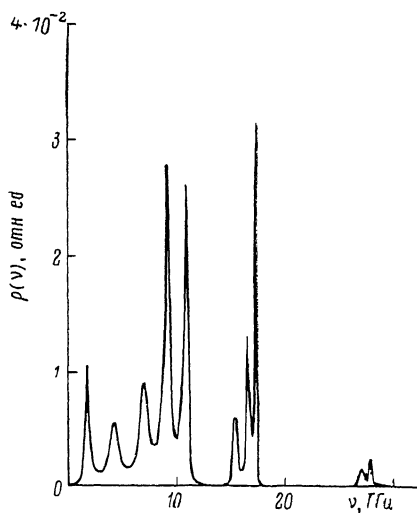


Рис. 2. ЛПС в позиции германия в кристалле  $\alpha$ - $\text{GeO}_2$  с вакансией.

С использованием этих параметров по известным формулам строилась динамическая матрица кристалла, собственные значения которой являются квадратами частот нормальных колебаний в кристалле  $\alpha$ - $\text{GeO}_2$ . Симметрия фононов, их рассчитанные и экспериментальные частоты представлены в табл. 2. Наблюдается удовлетворительное согласие рассчитанных и экспериментальных частот, свидетельствующее о корректности предварительных расчетов.

Найденные параметры потенциалов взаимодействия между атомами использовались далее для расчета плотности фононных состояний идеальных и дефектных кристаллов  $\text{GeO}_2$  рекурсивным методом. Локальная плотность состояний (ЛПС) в позиции атома  $l$  в направлении  $\alpha$  связана с мнимой частью фононной функции Грина соотношением [10]

$$\rho_{\alpha\alpha}(ll; \omega) = \frac{2\omega}{i\pi} \text{Im} G_{\alpha\alpha}(ll; \omega + i\varepsilon), \quad (4)$$

где  $\varepsilon$  — бесконечно малая положительная величина.

В рекурсивном методе элементы функции Грина представлены в виде непрерывной дроби [10]:

$$G_{\alpha\alpha}(ll; z) = \frac{1}{z^2 - a_1} - \frac{b_1^2}{z^2 - a_2} - \dots - \frac{b_n}{z^2 - a_{n+1}} - \dots \quad (2)$$

Здесь  $z = \omega + i\varepsilon$ . Коэффициенты разложения рассчитаны были из рекуррентного соотношения [10]. Для расчетов выбирали кластер, содержащий 3100 атомов. При этом точно вычислено 15 пар коэффициентов. Остальные 90—

100 пар коэффициентов получены путем их представления в виде ряда комплексных экспонент [11]. Обрезание дроби проводили по известной методике [11].

На рис. 1 представлена ЛПС в позиции атома германия в идеальном кристалле  $\alpha\text{-GeO}_2$ . Следует отметить наличие широкой полосы запрещенных частот 16—26.5 ТГц. Для сравнения: в  $\alpha\text{-SiO}_2$  область запрещенных частот в спектре ЛПС, по данным расчета [12], равна 24—28 ТГц. Расширение запрещенной полосы для  $\alpha\text{-GeO}_2$  по сравнению с  $\alpha\text{-SiO}_2$  следует связать с большей разницей масс атомов германия и кислорода.

Образование в кристалле вакансии в кислородной подрешетке приводит к искажению фононного спектра кристалла  $\text{GeO}_2$ . Спектр ЛПС вблизи анионной вакансии приведен на рис. 2. Наблюдается уменьшение ЛПС в высокочастотной области по сравнению с идеальным кристаллом. В области запрещенных частот появляются три щелевых колебания с частотами 15.4, 16.6 и 17.4 ТГц.

Таким образом, полученные результаты, а также известные литературные данные [3-8] позволяют утверждать, что в кристаллах с вакансиями генерируются квазилокальные колебания в акустической или оптической областях спектра фононов в зависимости от структурного типа кристаллической решетки. Конкретные значения частот дефектных колебаний зависят от характера химической связи. Для изоструктурных кристаллов  $\alpha\text{-SiO}_2$  и  $\alpha\text{-GeO}_2$  с нарушенной стехиометрией можно выделить общие черты в искажении фононных спектров — наличие щелевых колебаний.

#### Список литературы

- [1] Горьков Л. П., Элиашберг Г. М. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. Приложение. С. 98—101.
- [2] Matsuura T., Kazumasu M. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 4. P. 407—409.
- [3] Lengeler B., Ludwig W. // Z. Phys. 1963. Bd 171. N 1. S. 273—290.
- [4] Suzuki K., Schmeltzer D., Maradudin A. A. // J. Phys. (France). Colloq. C6. Suppl. 1981. V. 42. N 12. P. 640—642.
- [5] Madhavan Y. // Phys. St. Sol. B. 1985. V. 127. N 1. P. K15—K18.
- [6] Nerenberg M. A., Haridasan T. M., Govindarajan J., Jacobs P. W. M. // J. Phys. and Chem. Solids. 1981. V. 41. N 11. P. 1217—1222.
- [7] Haridasan T. M., Govindarajan J., Nerenberg M. A., Jacobs P. W. M. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. N 8. P. 3474—3480.
- [8] Мазуренко В. Г., Кортов В. С., Зацепин А. Ф. // Укр. физ. журн. 1988. Т. 33. № 1. С. 128—130.
- [9] Boyer L. L. // Phys. Rev. B. 1974. V. 8. N 6. P. 2684—2692.
- [10] Hercovici C., Fibich M. // J. Phys. C. 1980. V. 13. N 9. P. 1635—1647.
- [11] Allan G. // J. Phys. C. 1984. V. 17. N 21. P. 3945—3955.
- [12] Мазуренко В. Г., Кортов В. С., Зацепин А. Ф. // Поверхность. 1987. № 11. С. 110—114.
- [13] Лазарев Л. Н., Миргородский А. П., Игнатьев И. С. Колебательные спектры сложных окислов. М., 1974.

Уральский политехнический институт  
им. С. М. Кирова  
Свердловск

Поступило в Редакцию  
24 апреля 1989 г.

## МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ ИТТРИЯ И ЦИРКОНИЯ В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ $\text{YFe}_2$ и $\text{ZrFe}_2$

В. А. Васильковский, А. А. Горленко, А. К. Курпrianов

Наличие сверхтонких полей на ядрах иттрия и циркония в магнитоупорядоченных соединениях  $\text{YFe}_2$  и  $\text{ZrFe}_2$  указывает на то, что в этих материалах вблизи номинально немагнитных атомов подрешеткой железа индуцируется спиновый магнитный момент. Этот момент принято считать малой