

Учитывая гетеропереходный характер СЗГЗ общего типа в полупроводниках [2—6], поведение такого рода границ зерен с карбидно-оксидными преципитатами можно описать на основе модели зонной структуры, показанной на рис. 3. Согласно этой модели, структуру СЗГЗ можно качественно представить в виде гетероструктуры Si (зерно)—SiO₂—SiC—металл («ядро» СЗГЗ)—SiC—SiO₂—Si(зерно). Пространственное разделение областей с преобладанием SiC либо SiO₂ может быть обусловлено различием коэффициентов диффузии кислорода и углерода в кремнии.

Следуя [8], образование ловушек в карбиде кремния можно приписать атомам кремния с измененной координацией (возникающим, например, из-за наличия зернограницных дислокаций либо оборванных связей на границе раздела кремний—карбид). При этом естественно предположить наличие трех различных зарядовых состояний у таких дефектов в запрещенной зоне SiC (рис. 3, а). Нейтральный дефект D⁰ (оборванная связь атома кремния с одним электроном на ней) в этом случае располагается по энергии между заряженными дефектами D⁺ и D⁻. Отрицательно заряженный дефект D⁻ с двумя электронами на оборванной связи кремния лежит в области энергий около потолка валентной зоны, тогда как положительно заряженное состояние D⁺ оборванной связи с двумя дырками находится вблизи дна зоны проводимости. При приложении напряжения поперек плоскости границы носители заряда могут туннелировать через включения SiC и SiO₂, захватываясь заряженными ловушками (рис. 3, б). При захвате электрона (дырки) на центр D⁺ (D⁻) происходит переход дефекта D⁺ (D⁻) в состояние D⁰. Увеличение концентрации нейтральных дефектов в результате туннельной релаксации заряда и объясняет релаксацию ВАХ в этой модели.

1. Артемьев А. В., Горелик С. С., Евтодий Б. Н. и др. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1988. Т. 52. С. 1951.
2. Артемьев А. В., Горелик С. С., Евтодий Б. Н. и др. // Препринт ИПТМ и ОМ АН СССР. Черноголовка, 1989. С. 32.
3. Fedotov A. K., Evtodiy B. N., Katz E. A., Ilyashuk Ju. M. // Phys. Stat. Solidi(a). 1990. V. 119. P. 523.
4. Fedotov A., Evtodiy B., Katz E. et al. // Journ. Cryst. Growth. 1990. V. 104. P. 186.
5. Федотов А. К., Евтодий Б. Н., Кац Е. А., Ильяшук Ю. М. // Тез. докл. VII Всесоюз. конференции по физике полупроводников. 23—25 окт. 1990 г. Киев. 1990. Ч. 2. С. 267.
6. Ильяшук Ю. М., Федотов А. К. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1. 1990. № 3. С. 20.
7. Кац Е. А. Зеренная структура и электрическая активность границ зерен в профилированном поликристаллическом кремнии для фотопреобразователей: Дис. ...канд. физ.-мат. наук. М., 1990.
8. Селезнев В. Н. // Тр. физ. ин-та. им. П. Н. Лебедева. 1987. Т. 184. С. 90.

Поступила в редакцию 26.04.94.

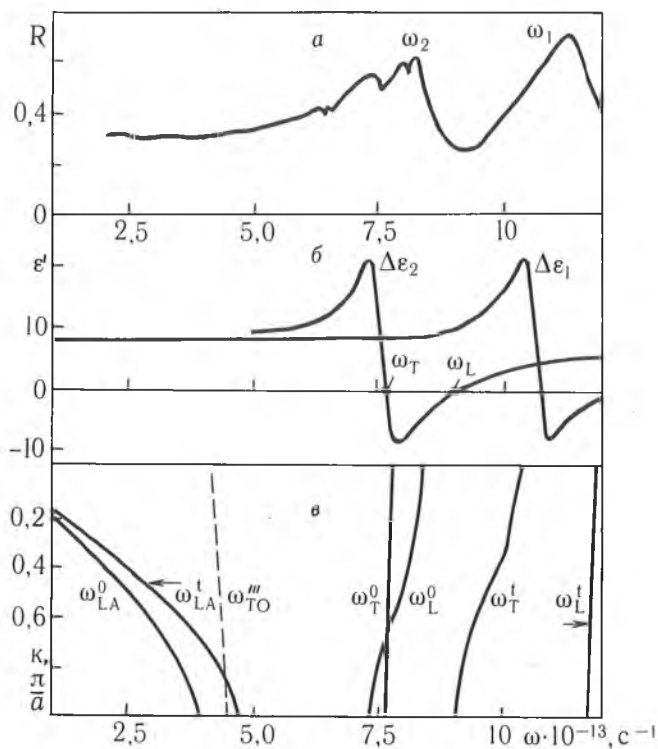
УДК 548.3:543.01

М. И. ДАНИЛЬКЕВИЧ

ЧАСТОТЫ ОПТИЧЕСКИХ ФОНОНОВ В КИСЛОРОДНЫХ ШПИНЕЛЯХ ПО СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ И АКУСТИЧЕСКИМ ДАННЫМ

The calculation rule for the ratio of resonance vibrational frequencies of ions in spinels has been proposed. Dielectric spectra of Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe₂O₄ have been determined in the region of lattice resonances and have been used as a basis for the curves of phonon dispersion.

В оптических спектрах кристаллов со структурой шпинели (MgAl₂O₄) в области резонансов решеточных колебаний наблюдается несколько характерных полос. Две наиболее интенсивные ω_1 и ω_2 (рисунок, а), впервые обнаруженные Уолдроном [1] по ИК поглощению в ферритах—шпинелях, до сих пор не имеют однозначной интерпретации. Измеренные нами спектры коэффициента отражения $R(\omega)$ Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe₂O₄, дополненные восстановленными из них диэлектрическими функциями $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$ и данными о скоростях ультразвуковых волн, позволяют отнести ω_1 к резонансу колебаний ионов, связанных в тетраэдрах, а ω_2 — к резонансу колебаний ионов октаэдрической координации.



Спектр коэффициента отражения $R(\omega)$ (а), восстановленные из него спектры составляющей диэлектрической проницаемости ϵ' (б) и дисперсия фононов (в) тетраэдрических (т) и октаэдрических (о) ионов (А — акустические, О — оптические фононы).

Минимальная длина волны, связанная с колебаниями кристаллической решетки, равна удвоенному кратчайшему межатомному расстоянию. При этом ближайшие соседи данного атома смещаются в противофазе. Для значений волнового вектора $|k| > 0$ эти колебания представляют собой упругие волны [2]. Если предположить, что их скорость v равна ультразвуковой, то в кристаллах шпинелей для предельных частот решеточных колебаний получим следующие выражения:

$$\omega_T^{\text{тетра}} = \frac{2\pi v_T}{\lambda_{\min}^{\text{тетра}}} = \frac{\pi \sqrt{G/\rho}}{(\sqrt{3/8})a}, \quad \omega_T^{\text{окта}} = \frac{2\pi v_T}{\lambda_{\min}^{\text{окта}}} = \frac{\pi \sqrt{G/\rho}}{a/4} \quad (1)$$

для поперечных (Т) колебаний и

$$\omega_L^{\text{тетра}} = \frac{2\pi v_L}{\lambda_{\min}^{\text{тетра}}} = \frac{\pi \sqrt{E/\rho}}{(\sqrt{3/8})a}, \quad \omega_L^{\text{окта}} = \frac{2\pi v_L}{\lambda_{\min}^{\text{окта}}} = \frac{\pi \sqrt{E/\rho}}{a/4} \quad (2)$$

для продольных (L) колебаний. Здесь G и E — упругие модули, a — постоянная решетки, ρ — плотность кристалла.

Для поликристаллической шпинели $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ значения входящих в (1) и (2) констант, определенные нами экспериментально, а для G заимствованные из работы Гримса [3], составили $G = 14,25 \cdot 10^{10}$ Па, $E = 25,15 \cdot 10^{10}$ Па, $a = 8,398 \cdot 10^{-8}$ см, $\rho = 5,36$ г/см³. Тогда рассчитанные предельные частоты оптических фононов ($k \rightarrow \pi/a$) этой шпинели в последовательности, принятой в (1) и (2), составят

$$8,94 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}; 7,72 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}; 11,86 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}; 10,24 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}.$$

Частоты, определенные из максимумов и нулей диэлектрических функций (см. рисунок, б) при $k \rightarrow 0$, равны соответственно

$$10,35 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}; 7,74 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}; 11,90 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}; 8,42 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}.$$

Диэлектрические спектры $\Delta\epsilon'(\omega) + \epsilon_\infty$ основных колебательных мод получены совмещением расчетного спектра

$$R(\omega) = |\sqrt{\epsilon^*(\omega)} - 1|^2 \cdot |\sqrt{\epsilon^*(\omega)} + 1|^{-2}$$

со спектром экспериментальным [4]. Для описания низкочастотной полосы ω_2 применялась трехосцилляторная модель ($i=3$). Для дальнейших обсуждений использовано усредненное значение их частоты $8,42 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

Экспериментальные значения характеристических частот обычно находят по минимумам пропускания или соответствующим им максимумам поглощения или отражения. В $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ максимум высокочастотной полосы $R(\omega)$ лежит при $11,25 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, а низкочастотной — при $8,2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. В одноосцилляторной модели максимум решеточного отражения расположен посередине между ω_T и ω_L [5]. Поэтому полученные по (1) и (2) оценочные значения частот можно считать удовлетворительными и полосу ω_1 отнести к резонансу колебаний ионов, связанных в тетраэдрах, а ω_2 — к резонансу октаэдрически связанных ионов. Такое же отнесение полос ω_1 и ω_2 дается и в [6].

Согласно (1) и (2), резонансные частоты тетраэдрически связанных ионов и резонансные частоты октаэдрических ионов соотносятся как:

$$\omega_0^{\text{тетра}} : \omega_0^{\text{окта}} = 2 : \sqrt{3} \approx 1,16. \quad (3)$$

Сопоставление экспериментальных отношений ω_{01} и ω_{02} с соотношением (3) для ряда шпинелей приведено в таблице.

Шпинель	$\omega_{01} \cdot 10^{-13}, \text{ с}^{-1}$	$\omega_{02} \cdot 10^{-13}, \text{ с}^{-1}$	ω_{01}/ω_{02}	$2/\sqrt{3}$	Литературный источник по ω_1, ω_2
MgAl_2O_4	13,565	10,739	1,26	1,16	[7]
ZnAl_2O_4	12,999	10,833	1,20	1,16	[8]
ZnCo_2O_4	12,623	10,965	1,15	1,16	— « —
ZnCr_2O_4	11,963	10,117	1,18	1,16	— « —
CoCo_2O_4	12,660	11,116	1,14	1,16	— « —
ZnFe_2O_4	9,834	8,007	1,23	1,16	наши данные
CoFe_2O_4	10,531	7,687	1,37	1,37**	— « —
$\text{Mn}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}\text{Fe}_2\text{O}_4$	11,220	7,586	1,46	1,40**	— « —
$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	11,250	8,200	1,37	1,39**	— « —

П р и м е ч а н и е. * — монокристалл, ** — вычислено с учетом кислородного параметра $u < 3/8$.

Кроме приведенных в таблице, можно указать около двух десятков других исследованных в инфракрасном диапазоне шпинелей, для которых отношение ω_1/ω_2 совпадает с (3) с разницей не более 5 %. В ряду отношений ω_1/ω_2 наблюдается хорошо выраженная тенденция увеличения отношения по мере перехода от слабомагнитных к сильномагнитным шпинелям. Для последних лучшее согласие с экспериментом получается в том случае, если соотношение (3) записать с учетом кислородного параметра u , выражающего статические смещения ионов кислорода от их позиций в идеальной плотной упаковке, и положить $u < 3/8$.

На величину отношения (3) может влиять также и тот факт, что смещения ионов, связанных в октаэдрической координации, происходят не только в направлениях $\langle 100 \rangle$, а ионов тетраэдрической координации — $\langle 110 \rangle$, как это было предположено при вычислениях ω_T и ω_L . При учете смещений в других направлениях, для которых упругие постоянные отличаются [7] от принятых в (1) и (2), диапазон отно-

шений $\omega_0^{\text{тетра}} / \omega_0^{\text{окта}}$ расширится от 1,1 до 1,6 и перекроет все известные экспериментальные данные.

Определив из спектров $\Delta \epsilon'_i(\omega) + \epsilon_\infty$ значения предельных частот $\omega_0(k \rightarrow 0)$, а по ним силовые постоянные C отдельно для тетраэдрических ионов C_A и ионов октаэдрической координации C_B из соотношений

$$\omega_{\text{от}}^{\text{тетра}} = \sqrt{2C_A \left(\frac{1}{M_{\text{КА}}} + \frac{1}{M_{\text{О}2-}} \right)}, \quad \omega_{\text{от}}^{\text{окта}} = \sqrt{2C_B \left(\frac{1}{M_{\text{КВ}}} + \frac{1}{M_{\text{О}2-}} \right)},$$

можно рассчитать дисперсию частот соответствующих оптических и акустических фононов в модели цепочки колеблющихся атомов с двумя атомами в примитивной ячейке

$$\omega_i^2(k) = \frac{C}{M_1 M_2} \left[(M_1 + M_2) \pm \sqrt{(M_1 + M_2)^2 - 2M_1 M_2 (1 - \cos ka)} \right].$$

Результаты расчета приведены на рисунке 8. Для продольных оптических фононов тетраэдрических ионов и поперечных фононов октаэдрически связанных ионов дисперсия получена интерполяцией между частотами $\omega_0(k=0)$ и $\omega_0(k=\pi/a)$. Проверка правильности полученной картины дисперсии при отсутствии экспериментальных данных может быть сделана на основе теоремы Брута [9]. Она связывает суммы квадратов частот решеточных колебаний при заданном k и сжимаемость κ кристалла. Для значений k на краях зоны Бриллюэна эта теорема или правило сумм запишется следующим образом:

$$\sum_i \omega_{oi}^2(k=0) = \sum_i \omega_{oi}^2(k=\frac{\pi}{a}) = \frac{18R_0}{\kappa} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right). \quad (4)$$

При использовании этого соотношения межионные расстояния R_0 и массы катионов M_1 мы усредняли по тетраэдрически- и октаэдрически связанным ионам. Для $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$

$$\kappa = (C_{12} + 2C_{44})^{-1} = 0,45 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{дин}^{-1}.$$

Согласно данным, представленным на рис. 1, 8,

$$\sum_{i=1}^4 \omega_{oi}^2(k=0) = 379 \cdot 10^{26} \text{ с}^{-2}, \quad \sum_{i=1}^6 \omega_{oi}^2(k=\frac{\pi}{a}) = 375 \cdot 10^{26} \text{ с}^{-2},$$

а правая часть (4) равна $396 \cdot 10^{26} \text{ с}^{-2}$. Небольшое превышение рассчитанной по сжимаемости суммы квадратов частот над их значениями, взятыми из расчетного спектра дисперсии фононов, очевидно, связано с учетом низкочастотных колебательных мод, представляющих обертону основных. Намеченная на рисунке 8 пунктиром частота, дополняющая основные до выполнения правила Брута, практически совпадает с обертон ω_3 , предсказанным Уолдроном [1]. След этой полосы замечен и на спектре $R(\omega)$.

Доводом в пользу предложенного способа восстановления основных черт фононного спектра шпинели по диэлектрическому может служить то, что наблюдение фононов в шпинели методом неупругого рассеяния нейтронов [10] дает картину, близкую к рисунку 8.

1. Waldron R. D. // Phys. Rev. 1955. V. 99. P. 1727.
2. С л е т е р Дж. Диэлектрики, металлы, полупроводники. М., 1969.
3. Grimes N. W. // Phys. Stat. Sol.(b). 1973. V. 58. K 129.
4. Д а н и л ь к е в и ч М. И. // Тез. докл. Всесоюз. конференции по физике магнит. явлений. Харьков, 1979. С. 222.
5. Пу л е А., А т ь е Ж.—П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. М., 1973.
6. Josyulu O. S., Sobhanardi J. // Phys. stat. sol.(a). 1981. V. 65. P.479.
7. Grimes N. W. // Spectrochim. acta. 1972. V. 28. № 11. P.2217.
8. Preudhomme J., Tarte P. // Ibid. 1971. V. 27A. № 9. P. 1817.
9. Brout R. // Phys. Rev. 1959. V. 113. № 1. P. 43.
10. Thompson P., Grimes N. W. // Sol. stat. com. 1978. V. 25. № 8. P.609.

Поступила в редакцию 11.04.94