

УДК 539.2:548.7

©1994

## ЛОКАЛЬНАЯ ДИНАМИКА РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛОВ $\text{CaF}_2:\text{Gd}^{3+}$

*А.Г.Гусев, В.Г.Мазуренко, А.Е.Никифоров, С.Ю.Шашкин*

Проведен расчет динамики решетки примесного кристалла  $\text{CaF}_2:\text{Gd}^{3+}$ . Избыточный заряд примесного иона приводит к значительному расширению размеров дефектной области и затрудняет использование традиционных подходов. Показано, что использование рекурсивного метода позволяет в полной мере учесть специфику заряженной примеси в ионном кристалле. Рассчитаны симметризованные локальные плотности фононных состояний в идеальном и примесном кристаллах. Выделены частоты резонансных колебаний различных типов симметрии, наведенных примесью  $\text{Gd}^{3+}$ .

Заряженные дефекты в ионных кристаллах приводят к деформации решетки около дефекта, захватывающей значительную область. При этом изменяются взаимодействия между большим числом ионов из-за медленно убывающего кулоновского взаимодействия. В этом случае использование традиционного метода функции Грина или расширенной ячейки [1] для расчета резонансных или локальных колебаний, индуцируемых дефектами, приводит к значительным вычислительным трудностям, что связано с необходимостью оперировать матрицами больших размеров. Ранее были предприняты попытки разработать методы расчета частот локализованных колебаний, радиус которых много больше постоянной решетки [2-5]. Так, в работах [2,3] задача учета дальнего действия была решена для линейной цепочки. В работах [4,5] рассмотрены трехмерные кристаллы с заряженными дефектами. Однако результаты этих работ носили общий характер и дальнейшего развития не получили. Каких-либо расчетов для конкретных дефектов в реальных кристаллах проведено не было. В данной работе в рамках единой модели проведен последовательный расчет равновесной структуры идеального кристалла, определены локальные искажения вблизи примеси и рассчитана динамика примесного кристалла.

В последнее время для описания динамики решетки дефектных кристаллов успешно используется рекурсивный метод [6]. В частности, в работе [7] рассчитаны частоты резонансных и щелевых колебаний изоэлектрических примесей в щелочно-галогенидных кристаллах, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными. В данной работе рассмотрено обобщение метода на заряженные дефекты. В качестве конкретного объекта взят кристалл  $\text{CaF}_2:\text{Gd}^{3+}$ , в котором образуются примесные центры, связанные с различными типами зарядовой компенсации.

В нашей работе рассматриваются нелокально компенсированные примесные ионы.

## 1. Межионные потенциалы и структура нелокально компенсированного примесного центра

Внедрение примесного иона гадолиния в кристалл  $\text{CaF}_2$ , при котором трехвалентный ион  $\text{Gd}^{3+}$  замещает двухвалентный ион кальция, вызывает локальное искажение решетки. Ионы дефектной области смещаются в кулоновском поле избыточного заряда, и, кроме того, учет ангармонического взаимодействия между смещающимися ионами дефектной области приводит к изменению силовых постоянных ионов. Поэтому, несмотря на то что динамика решетки рассматривается в данной работе в гармоническом приближении, структура дефектной области должна находиться с учетом ангармонического вкладов.

Структура дефектной области определялась из минимизации потенциальной энергии примесного кристалла, рассчитанной в модели парных потенциалов центрального типа [8]. Примесный кристалл разбивается на две области: дефектную область, которая включает в себя примесный ион с релаксирующим окружением, и область, содержащую остаток кристалла со структурой идеального кристалла. Размер дефектной области определялся на основании экспериментальных данных по двойному электронно-ядерному резонансу ДЭЯР [9] и того факта, что учет более далеких сфер окружения дефекта, чем четвертая, практически не оказывает влияния на положения ионов в первых сферах. В данной работе дефектная область включала в себя 5 координационных сфер, содержащих 75 атомов.

При расчете энергии кристалла потенциалы парных взаимодействий аппроксимировались типичными для оболочечной модели аналитическими выражениями, использованными, например, в работе [10]. Вклад в энергию, отвечающий парному взаимодействию  $i$ -го и  $j$ -го ионов, дается выражением

$$V_{ij} = \frac{X_i X_j}{r_{ij}} + \frac{Y_i X_j}{|r_{ij} + l_i|} + \frac{X_i Y_j}{|r_{ij} + l_j|} + \frac{Y_i Y_j}{|r_{ij} + l_i - l_j|} + f_{ij}(r_{ij}) + g_{ij}(|r_{ij} + l_i - l_j|) + \frac{1}{2} (K_i l_i^2 + K_j l_j^2), \quad (1)$$

где функция

$$f_{ij}(\tau) = -A_{ij} \exp(-B_{ij}\tau)/\tau \quad (2)$$

описывает близкодействующее электростатическое экранирование, а функция

$$g_{ij}(R) = C_{ij} \exp(-D_{ij}R) - \lambda_{ij}/R^6 \quad (3)$$

описывает близкодействующее отталкивание и ван-дер-ваальсово взаимодействие;  $X_i, Y_i$  — заряды остова и оболочки  $i$ -го иона;  $l_i$  — сдвиг оболочки  $i$ -го иона по отношению к его остову;  $K_i$  — упругая постоянная остова-оболочка  $i$ -го иона;  $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$  — расстояние между остовами ионов.

Параметры потенциала близкого действия  $F^- - F^-$  рассчитаны нами неэмпирически [10]. Потенциал  $Gd^{3+} - F^-$  взят из работы [11].

Поскольку близкое действие ионов (функция (2) и (3)) определяется строением их электронных оболочек, мы предполагаем, что потенциал взаимодействия  $Ca^{2+} - F^-$  может быть достаточно корректно аппроксимирован потенциалом  $K^+ - F^-$ . Значительное различие ионных радиусов  $Ca^{2+}$  и  $K^+$  (1.00 и 1.38 Å соответственно [12]) не может, по нашему мнению, считаться аргументом в пользу существенного различия обсуждаемых потенциалов близкого действия  $Ca^{2+} - F^-$  и  $K^+ - F^-$ . Действительно, ионные радиусы определяются путем обобщения экспериментальных данных о межатомных расстояниях в различных кристаллах и, следовательно, величины ионных радиусов несут информацию как об эффектах близкого действия, так и об эффектах кулоновского дальнего действия. Рассчитанные нами с использованием хартри-фоковских волновых функций [13] электронные плотности ионов  $Ca^{2+}$  и  $K^+$  оказались близкими, что иллюстрируется, например, существенно более близкими по сравнению с ионными радиусами значениями средних радиусов электронных оболочек (радиус 3s-оболочки равен 0.61 Å для  $Ca^{2+}$  и 0.68 Å для  $K^+$ ; радиус 3p-оболочки равен 0.67 Å для  $Ca^{2+}$  и 0.76 Å для  $K^+$ ). Таким образом, для аппроксимации парного потенциала  $Ca^{2+} - F^-$  мы используем близкое действующую часть неэмпирического потенциала  $K^+ - F^-$  из работы [10]. Упругая постоянная остов-оболочка  $K_{Ca}$  получена на основании рассчитанной в [14] поляризуемости иона  $Ca^{2+}$ . Близким действием положительно заряженных ионов мы, как и в [10], пренебрегаем.

Используемые нами параметры парных потенциалов приведены в табл. 1. Окончательный вывод о корректности выбранных потенциалов  $F^- - F^-$  и  $Ca^{2+} - F^-$  можно сделать на основании результатов расчета статических и динамических характеристик идеального кристалла  $CaF_2$ , проведенных нами с использованием комплекса программ ICSMS [15]. Результаты расчетов вместе с экспериментальными данными приведены в табл. 2 и на рис. 1.

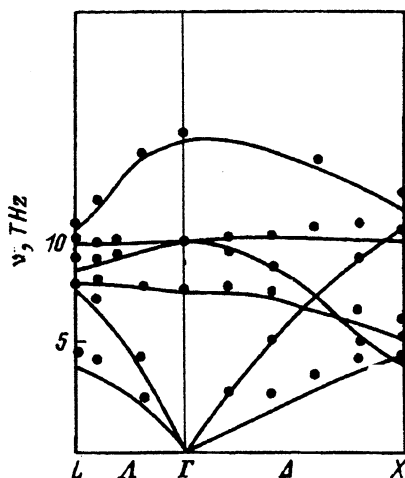


Рис. 1. Дисперсионные кривые для идеального кристалла  $CaF_2$ .

Сплошная линия — наш расчет, точки — эксперимент [23].

Параметры парных потенциалов (at, u.)

Ион	A	B	C	D	$\lambda$
$F^- - F^- [^{10}]$	36.4562	1.37783	157.083	1.89265	69.5469
$Ca^{2+} - F^- [^{10}]$	95.6881	1.66925	274.984	2.01762	0.0
$Gd^{3+} - F^- [^{11}]$	0.0	0.0	137.65	1.870	0.0

$$X_F = 5, X_{Ca} = 8, Y_F = Y_{Ca} = -6, K_F = 4.1799 [^{10}], K_{Ca} = 11.04 [^{14}].$$

Таблица 2

Постоянная решетки ( $\text{\AA}$ ), упругие постоянные (GPa), диэлектрические проницаемости и частоты поперечных оптических колебаний (THz) в центре зоны Бриллюэна для кристалла  $CaF_2$

	a	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$	$\epsilon_0$	$\epsilon_\infty$	$\omega_{TO}$	$\omega_R$
Расчет	5.714	183.4	57.52	20.74	6.93	2.17	8.33	10.5
Эксп. [16]	5.444	171.2	46.75	36.24	6.47	2.05	8.18	10.0

Структура дефектной области нелокально компенсированного примесного центра  $CaF_2:Gd^{3+}$  впервые была рассчитана в работе [17]. Однако предсказываемое в [17] направление смещения первой координационной сферы окружения дефекта противоречит данным, полученным на основании эксперимента [18], и результатам более позднего расчета [19]. Отличием нашего расчета (табл. 3) от проведенного в [19] также в рамках парного приближения является учет пятой координационной сферы окружения дефекта и использование набора неэмпирических потенциалов для описания свойств идеального кристалла и невозмущенного кристаллического остатка.

## 2. Расчет резонансных колебаний примесного центра

Расчет искажений фонового спектра  $CaF_2$  примесью  $Gd^{3+}$  проводили в модели оболочек рекурсивным методом с использованием комплекса программ RECMOD [21]. Примеси могут приводить к появлению дополнительных пиков в локальной плотности состояний (ЛПС) фоно-

Таблица 3

Локальные искажения ( $\text{\AA}$ ) вблизи примесного центра  $CaF_2:Gd^{3+}$

Координационная сфера	Эксперимент	Расчет		
		[17]	[19]	наст. раб.
Первая ( $8F^-$ )	-0.030 [18]	0.005	-0.029	-0.112
Вторая ( $12Ca^{2+}$ )		0.058		0.004
Третья ( $24F^-$ )	-0.036 [20]	-0.033	-0.018	-0.036
Четвертая ( $6Ca^{2+}$ )				0.022

нов, отсутствующих в ЛПС идеального кристалла. Эти пики связываются с квазилокальными (резонансными) колебаниями, индуцируемыми примесями. В рекурсивном методе ЛПС фононов рассчитывается по формуле

$$g_u(\omega^2) = -\frac{2\omega}{\pi} \operatorname{Im} G_{uu}(\omega^2 + i\varepsilon), \quad (4)$$

где диагональные элементы функции Грина представляются в виде непрерывной дроби

$$G_{uu}(\omega^2) = \frac{1}{\omega^2 - a_1 - \frac{b_1}{\omega^2 - a_2 - \frac{\vdots}{\omega^2 - a_n - b_n t(\omega)}}}, \quad (5)$$

$t(\omega)$  имеет вид

$$t(\omega) = \left[ (\omega^2 - a_\infty) - \sqrt{(\omega^2 - a_\infty)^2 - 2b_\infty} \right] / 2b_\infty, \quad (6)$$

а коэффициенты разложения функции Грина определяются рекуррентным соотношением

$$|n+1\rangle = D|n\rangle - a_n|n\rangle - b_{n-1}|n-1\rangle. \quad (7)$$

Здесь  $D$  — динамическая матрица кластера размером  $(3N \times 3N)$ ,  $N$  — число атомов в кластере. Если в качестве начального вектора  $|1\rangle$  выбрать вектор, преобразующийся по неприводимому представлению соответствующей точечной группы позиционной симметрии, то по формуле (4) можно рассчитать симметризованную локальную плотность состояний (СЛПС) соответствующего типа. Необходимые формулы и алгоритм расчетов СЛПС в модели оболочек с явным учетом кулоновского дальнего действия приведены в работах [7,22].

В настоящей работе СЛПС рассчитывалась для кластера из 250 ионов. Наибольший интерес представляют фононы  $A_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $F_{2g}$ ,  $F_{1u}$  типов симметрии, активных в спектрах КР и ИК.

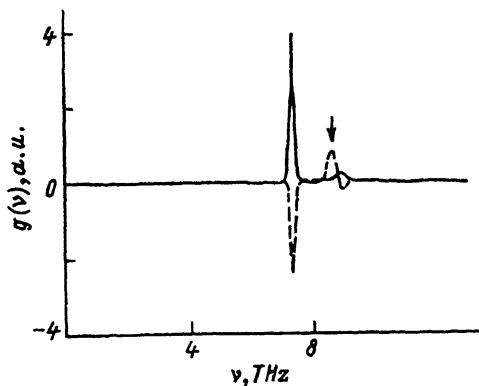


Рис. 2. СЛПС типа  $A_{1g}$  в идеальном кристалле  $\text{CaF}_2$  (сплошная линия). Приращение СЛПС типа  $A_{1g}$  при введении в кристалл примеси  $\text{Cd}^{3+}$  (штриховая линия).

Таблица 4

Значения частот квазилокальных колебаний, индуцируемых ионом  $\text{Cd}^{3+}$  в кристалле  $\text{CaF}_2$

Тип симметрии	Частота, ТГц
$A_{1g}$	8.8
$E_g$	8.3, 8.7
$F_{2g}$	5.5, 9.1
$F_{1u}$	2.6, 6.4, 7.6, 9.5

В качестве примера на рис. 2 представлены СЛПС типа  $A_{1g}$  в идеальном кристалле  $\text{CaF}_2$  (сплошная линия) и приращение СЛПС ( $\Delta g_{\Gamma} = g_{\Gamma} - g_{\Gamma}^0$ ), соответствующее введению в кристалл  $\text{CaF}_2$  примеси  $\text{Gd}^{3+}$  (штриховая линия). Отметим, что  $g_{\Gamma}$ ,  $g_{\Gamma}^0$  — СЛПС типа  $\Gamma$  в дефектном и идеальном кристаллах соответственно. Дополнительный пик в  $\Delta g_{\Gamma}$  на частоте 8.8 ТГц соответствует квазилокальному колебанию симметрии  $A_{1g}$ , индуцируемому примесью  $\text{Gd}^{3+}$ .

В табл. 4 приведены значения частот квазилокальных колебаний для других типов симметрии. Четные колебания симметрии  $A_{1g}$ ,  $E_g$ , и  $F_{2g}$  активны в спектрах КР. Отметим, что в колебаниях этих типов симметрии примесь участия не принимает.

Нечетные колебания  $F_{1u}$  активны в спектрах ИК поглощения. Низкочастотный резонанс на частоте 2.6 ТГц связан, вероятно, с изотопическим эффектом, изменением массы иона при замене иона  $\text{Ca}^{2+}$  более тяжелым ионом  $\text{Gd}^{3+}$ . Все остальные резонансы связаны с изменением силовых постоянных.

Таким образом, в рамках единого подхода на основе неэмпирических параметров потенциалов межйонных взаимодействий проведены расчеты структурных и динамических характеристик примеси с избыточным зарядом. Получен набор частот резонансных колебаний различных типов симметрии, индуцируемых примесным ионом.

При моделировании структуры центра  $\text{CaF}_2:\text{Gd}^{3+}$  было установлено, что релаксация решетки в результате введения примеси с избыточным зарядом распространяется вплоть до ионов в пятой координационной сфере.

В идеальном кристалле  $\text{CaF}_2$ , согласно правилам отбора, активны в спектрах КР колебания  $F_{2g}$  и в спектрах ИК поглощения — колебания  $F_{1u}$ . Введение примеси  $\text{Gd}^{3+}$  в решетку  $\text{CaF}_2$  может привести как к нарушению правил отбора, так и появлению квазилокальных колебаний. Как следует из наших расчетов, примесь  $\text{Gd}^{3+}$  в  $\text{CaF}_2$  индуцирует квазилокальные колебания и, таким образом, в спектре КР дефектного кристалла возможно наблюдение дополнительных колебаний симметрии  $A_{1g}$ ,  $E_g$  и  $F_{2g}$ , а в спектре ИК поглощения — дополнительных резонансов симметрии  $F_{1u}$ .

Данная работа выполнена в рамках государственной программы «Университеты России».

## Список литературы

- [1] Sangster M.J.L., Strauch D. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1990. V. 51. N 7. P. 609-639.
- [2] Oitmaa T., Maradudin A.A. // *Solid State Comm.* 1969. V. 7. N 18. P. 1371-1377.
- [3] Пересада В.И., Петрова Т.Г. // *Тр. ФТИИТ АН УССР*. 1973. В. 23. С. 111-117.
- [4] Брыскин В.В., Фирсов Ю.А. // *ЖЭТФ*. 1970. Т. 58. № 3. С. 1025-1039.
- [5] Litzman O., Rózsa P. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1973. V. 58. N 2. P. 451-456.
- [6] Black J.E., Laks B., Mills D.L. // *Phys. Rev. B*. 1980. V. 22. N 4. P. 1818-1829.
- [7] Мазуренко В.Г. // *ФТТ*. 1990. Т. 32. № 11. С. 3399-3404.
- [8] *Computer Simulation of Solids* / Ed. C.R.A. Catlow, W.C. Mackrodt. Berlin: Springer, 1982. 320 p.
- [9] Батин А.М., Легких Н.В., Мехоношин А.А., Рокеах А.И. // *Тез. докл. XIX Всес. конф. по физике магнитных явлений*. Ташкент. 1991. Ч. 3. С. 29.
- [10] Никифоров А.Е., Шашкин С.Ю. *Спектроскопия кристаллов*. Л.: Наука, 1989. С. 44-61.
- [11] Bijvank E.J., den Hartog H.W. // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 22. N 9. P. 4133-4142.
- [12] Shannon R.D. // *Acta Cryst.* 1976. V. 32A. P. 751-755.
- [13] Clementi E., Roetti C. // *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. 1976. V. 14. N 3-4. P. 177-478.
- [14] Fowler P.W., Madden P.A. // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. N 12. P. 2581-2587.
- [15] Мазуренко В.Г., Никифоров А.Е., Шашкин С.Ю. // *ФТТ*. 1992. Т. 34. № 2. С. 561-570.
- [16] Catlow C.R.A., Norgett M.J. // *J. Phys. C*. 1973. V. 6. N 8. P. 1327-1339.
- [17] Малкин Б.З. *Спектроскопия кристаллов*. Л.: Наука 1973. С. 38-41.
- [18] Baberschke K. // *Phys. Lett. A*. 1971. V. 34. P. 41-42.
- [19] Yeung Y.Y. // *J. Phys. C*. 1988. V. 21. P. L549-L553.
- [20] Bill H. // *Phys. Lett. A*. 1969. V. 29. P. 593.
- [21] Мазуренко В.Г., Кортов В.С. // *ЖСХ*. 1990. Т. 31. № 6. С. 176-178.
- [22] Мазуренко В.Г., Кислов А.Н. // *ФТТ*. 1992. Т. 34. № 11. С. 3403-3407.
- [23] Elcombe M.M., Pryor A.W. // *J. Phys. C*. 1970. V. 3. N 3. P. 492-499.

Уральский государственный  
университет им. А.М. Горького  
Екатеринбург

Поступило в Редакцию  
14 июля 1993 г.  
В окончательной редакции  
10 декабря 1993 г.