

УДК 539.2:548

©1995

ПРИМЕСНЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ МОДЫ В КРИСТАЛЛАХ MgO-Fe^{2+} И MgO-Fe^{3+}

В.Г.Мазуренко, И.А.Вайнштейн, В.С.Кортов, А.Н.Вараксин

Уральский государственный технический университет,
620002, Екатеринбург, Россия
(Поступила в Редакцию 9 марта 1995 г.)

В рамках оболочечной модели рекурсивным методом проведены расчеты частот резонансных колебаний, индуцируемых примесью железа в различном зарядовом состоянии и катионной вакансией в кристаллах MgO . Полученные значения частот удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Получены также данные по смещениям ионов в дефектной области.

В связи с развитием вычислительных методов расчетов неэмпирических параметров межионных потенциалов взаимодействия в ионных кристаллах [1-3] стало возможным моделирование динамики решетки реальных кристаллов без каких-либо подгоночных параметров [4]. Такие модельные расчеты локализованных колебаний были проведены для ряда дефектных ионных кристаллов [4]. В плане распространения неэмпирических подходов к расчету деформации фононных спектров кристаллов представляет интерес моделирование колебательного спектра дефектных ионно-ковалентных кристаллов.

Настоящая работа посвящена исследованию деформации структуры кристаллов MgO примесями железа в различном зарядовом состоянии и влиянию этих примесей на колебательный спектр кристаллов.

1. Межионные потенциалы и структуры дефектов

При расчете энергетических характеристик дефектов использовали модель оболочек, короткодействующая часть в которой имеет вид

$$V(r) = A \exp(-r/\rho) - C/r^6.$$

Параметры потенциалов взаимодействия рассматриваемых ионов, полученные в работах [1,2], представлены в табл. 1. Из нее видно, что параметры потенциалов межионных взаимодействий пар $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}$ и $\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}$ близки друг к другу.

В настоящей работе рассмотрены следующие изолированные дефекты: примеси замещения Fe^{2+} , Fe^{3+} и катионная вакансия. Смещения ионов в дефектной области рассчитывали по программе MOLSTAT [5].

Параметры потенциалов межионного взаимодействия

Пары ионов	A , eV	ρ , Å	C , eV·Å ⁶
$Mg^{2+}-Mg^{2+}$	18147.90	0.15	0.53
$Mg^{2+}-O^{2-}$	1275.20	0.30	4.45
$O^{2-}-O^{2-}$	22764.30	0.15	20.37
$Fe^{2+}-Fe^{2+}$	12042.47	0.21	5.16
$Fe^{2+}-O^{2-}$	1249.10	0.31	29.73
$Fe^{3+}-Fe^{3+}$	30115.30	0.18	2.43
$Fe^{3+}-O^{2-}$	3970.28	0.27	19.16

Таблица 1 (продолжение)

Ион	Z , e	Y , e	k , eV·Å ⁻²
Mg^{2+}	+2.0	2.0	10000
O^{2-}	-2.0	-2.62	38.03
Fe^{2+}	+2.0	2.0	10000
Fe^{3+}	+3.0	3.37	10000

Таблица 2

Смещение ионов вблизи дефектов в кристаллах $MgO-Fe^{2+}$
и $MgO-Fe^{3+}$ (в долях постоянной решетки $a = 2.106$ Å)

Дефект	Первая координационная сфера	Вторая координационная сфера
Fe^{2+}	0.0072	—
Fe^{3+}	0.1221	-0.0240
Катионная вакансия	-0.0972	0.0327

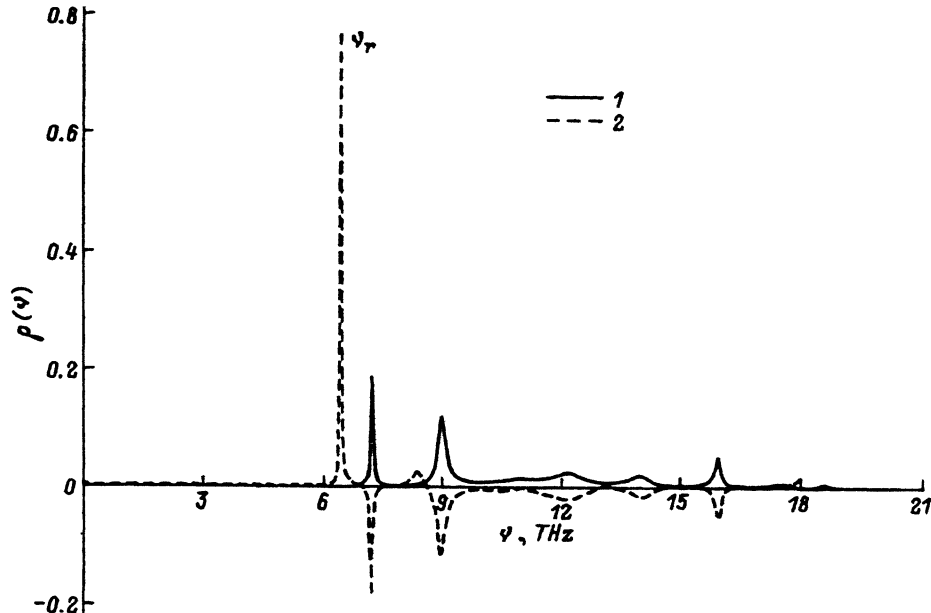
В табл. 2 приведены значения смещений ближайших к дефектам ионов в долях постоянной решетки. Эти значения согласуются с данными работы [6]. Знак — означает смещения ионов от дефекта.

В случае изовалентной примеси замещения Fe^{2+} наблюдается незначительное смещение ионов первой конфигурационной сферы, увеличение заряда примеси приводит к значительным смещениям ионов дефектной области. Для вакансии наблюдается смещение ионов от вакансии, что соответствует избыточному отрицательному заряду катионной вакансии.

2. Расчет локализованных колебаний

Введение дефектов в кристалл приводит к изменению его фононного спектра, что отражается в появлении квазилокальных или локальных колебаний.

Расчет частот локализованных колебаний проводили рекурсивным методом по схеме, описанной в [4]. Для этого сначала рассчитывали



СЛПС $\rho(\nu)$ (в относительных единицах) для кристалла $MgOF^{2+}(T_{1u})$.
 1 — идеальный кристалл, 2 — приращение СЛПС в дефектном кристалле.

симметризованные локальные плотности состояний (СЛПС) фононов в идеальном кристалле, а затем в кристалле с дефектом. Из приращения СЛПС для дефектного и идеального кристаллов выделяли частоты локализованных колебаний, индуцируемых различными дефектами.

Все исследуемые дефекты обладают позиционной симметрией O_h . Были выполнены расчеты симметризованных колебаний, спроектированных на первые две координационные сферы вокруг дефекта. Эта область содержит 19 ионов, и колебательное представление размерности (57×57) распадается по неприводимым представлениям точечной группы O_h следующим образом:

$$\Gamma = 2A_{1g} + 3E_g + 3T_{1g} + 3T_{2g} + A_{1u} + A_{2u} + E_u + 6T_{1u} + 3T_{2u}.$$

Отметим, что колебания симметрии A_{1g} , E_g , T_{2g} активны в Рамановском рассеянии, а T_{1u} — в ИК-поглощении.

Таблица 3

Расчетные значения частот локализованных колебаний в кристаллах MgO с дефектами (THz)

Дефект	Тип симметрии			
	A_{1g}	E_g	T_{2g}	T_{1u}
Fe^{2+}	—	15.83	—	6.47
Fe^{3+}	—	15.95	8.51	4.77
Катионная вакансия	8.69	—	—	—

Все расчеты проводили для кластеров из 200–250 ионов. Рассчитывали 10–11 пар коэффициентов функции Грина в непрерывную дробь [4]. Еще несколько десятков пар коэффициентов и их асимптотические значения определяли с помощью интерполяционной процедуры, описанной в [4].

На рисунке в качестве примера представлена СЛПС типа T_{1u} , спроектированная на первую координационную сферу из анионов, в идеальном кристалле MgO (сплошная линия) и приращение СЛПС в дефектном кристалле $MgO-Fe^{2+}$ (штриховая линия). В низкочастотной области спектра при введении примеси замещения появляется резонансное колебание ν_r с частотой 6.47 THz.

Результирующие данные расчетов локализованных колебаний для других типов симметрии и дефектов представлены в табл. 3.

3. Обсуждение результатов расчетов

Согласно экспериментальным данным, максимальная частота фононного спектра идеального кристалла MgO имеет значение $\nu_{max} \approx 22.18$ THz [7]. Известно, что для кристаллов MgO (структура $NaCl$), согласно теоретико-групповому анализу, спектр КР первого порядка отсутствует. Введение дефектов в кристалл может привести к нарушению правил отбора по волновому вектору, когда становятся активными фононы с ненулевым волновым вектором. Кроме того, могут появиться квазилокальные или локальные колебания. При введении ионов Fe^{2+} в решетку кристалла MgO в основном изменяется масса иона. Это приводит, по нашим расчетам, к появлению квазилокального колебательного уровня с частотой 6.47 THz.

К сожалению, данные по ИК-поглощению кристаллов $MgO-Fe^{2+}$ отсутствуют. В [8] приведены данные по КР света дефектными кристаллами $MgO-Fe^{2+}$ для A_{1g^-} , E_g^- и T_{2g^-} -типов симметрии. В этих спектрах наряду со структурой, совпадающей с однофононной плотностью состояний, авторы [8] наблюдали дополнительный широкий пик на частоте около 5.40 THz, который они связали с резонансным колебанием. Однако для этих типов симметрии сама примесь в колебаниях не участвует, и все искажения в фононном спектре могут быть обусловлены только изменением межйонных взаимодействий. Для системы $MgO-Fe^{2+}$ наши расчеты не дают каких-либо резонансных колебаний четных типов симметрии в области около 5.40 THz. Это вполне объяснимо, поскольку параметры межйонных взаимодействий, как отмечалось выше, для пар ионов $Mg^{2+}-O^{2-}$ и $Fe^{2+}-O^{2-}$ близки. Вероятно, пик в спектрах КР кристаллов $MgO-Fe^{2+}$ около 5.40 THz связан с какими-то другими дефектами.

Из наших расчетов следует, что в колебаниях симметрии E_g существует резонансное колебание с частотой около 15.83 THz. В эксперименте [8] наблюдается пик около 14.69 THz. Однофононная плотность состояний в этой области особенностей не имеет. Появление этого пика, вероятно, связано с изменением Ван-дер-Ваальсовского члена при переходе от взаимодействия $Mg^{2+}-O^{2-}$ к $Fe^{2+}-O^{2-}$. При введении ионов Fe^{3+} в решетку кристалла MgO в силу выполнения условий электронейтральности решетки необходимо образование катионных вакан-

сий для зарядовой компенсации. В настоящей работе рассмотрен случай нелокальной зарядовой компенсации, т.е. примесь Fe^{3+} и катионная вакансия находятся на значительном расстоянии друг от друга.

Согласно нашим расчетам, в кристаллах $\text{MgO}-\text{Fe}^{3+}$, так же как и в кристалле $\text{MgO}-\text{Fe}^{2+}$, существует низкочастотное квазилокальное колебание типа T_{1u} на частоте 4.77 ТГц, являющееся следствием изотопического эффекта (изменение массы). Кроме того, для колебаний симметрии E_g и T_{2g} наблюдаются резонансные колебания с частотами 15.95 ТГц (E_g) и 8.51 ТГц (T_{2g}) (табл. 3). Эти резонансные колебания являются следствием ужесточения силовых постоянных при переходе от ионов Fe^{2+} к ионам Fe^{3+} (табл. 1), а также релаксации решетки. Катионная вакансия индуцирует резонансное колебание симметрии A_{1g} на частоте около 8.69 ТГц.

В [9] исследовались спектры КР кристаллов $\text{MgO}-\text{Fe}^{3+}$. Так же как и в кристаллах $\text{MgO}-\text{Fe}^{2+}$, авторы [9] наблюдали в области до 22.18 ТГц спектр, соответствующий нарушениям правил отбора по волновому вектору. Наряду с низкочастотным квазилокальным колебанием 5.40 ТГц для геометрий опытов симметрий E_g и T_{2g} наблюдались два пика с частотами около 14.69 ТГц (E_g) и 9.29 ТГц (T_{2g}). Природу последних пиков авторы работы [9] не обсуждали.

Из наших расчетов следует, что пики в спектрах КР кристаллов $\text{MgO}-\text{Fe}^{3+}$ в области 5.40 ТГц связаны с рассеянием света на резонансных колебаниях, индуцируемых другими дефектами (не ионом Fe^{3+} или катионной вакансией), присутствующими в кристаллах. Пики же с частотами 14.69 ТГц (E_g) и 9.29 ТГц (T_{2g}) могут быть обусловлены рассеянием света на резонансных колебаниях, индуцируемых примесью Fe^{3+} с избыточным положительным зарядом. Для подтверждения сделанных выводов целесообразна постановка специальных экспериментов.

Список литературы

- [1] Stoneham A.M., Sangster M.J.L. Phil. Mag. **B43**, 4, 609 (1981).
- [2] Sangster M.J.L., Stoneham A.M. Phil. Mag. **B43**, 4, 597 (1981).
- [3] Никифоров А.Е., Пашкин С.Ю. Спектроскопия кристаллов. Л. (1989). С. 44–61.
- [4] Мазуренко В.Г., Кислов А.Н. ФТТ **33**, 11, 3433 (1991).
- [5] Колмогоров Ю.Н., Варакин А.Н. Деп. в ВИНИТИ, пер. № 2395 (1989).
- [6] Sangster M.J.L. J. Phys. **C14**, 2889 (1981).
- [7] Sangster M.J.L., Peckham G., Saunderson D.H. J. Phys. **C3**, 1026 (1970).
- [8] Billat A., Mon J.P., Voisin M. Phys. Stat. Sol. (b) **67**, 335 (1975).
- [9] Billat A., Mon J.P., Voisin M. J. Phys. **C9**, 1337 (1976).