

УДК 539.2 : 548
 © 1991

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛОВ $M'-YTaO_4$

В. Г. Мазуренко, М. Г. Зуев

Измерены колебательные спектры поликристаллов $YTaO_4$ со структурой M' -фергусонита с различным содержанием ниобия. Рассчитаны частоты идеального и дефектного кристаллов $M'-YTaO_4$. Показано, что кислородные вакансии и примесные атомы ниобия индуцируют квазилокальные колебания в акустической и оптической частях спектра.

Кристаллы $YTaO_4$ со структурой M' -фергусонита относятся к эффективным рентгенолюминофорам [1]. Введение атомов ниобия в подрешетку тантала изменяет спектр свечения и увеличивает интенсивность люминесценции кристаллов $M'-YTaO_4$. Это, по-видимому, обусловлено процессами передачи энергии возбуждения от поглощающих групп TaO_4 к группам NbO_4 . Одним из возможных каналов передачи возбуждения может быть нерезонансная передача энергии с участием фононов. Для анализа этих процессов требуется детальная информация о колебательных спектрах кристаллов. Исследование динамики решетки дефектных кристаллов представляет также самостоятельный интерес в плане изучения условий возникновения квазилокальных колебаний.

Настоящая работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию фононных спектров идеальных и дефектных кристаллов $M'-YTaO_4$.

1. Экспериментальные результаты

Изучены колебательные спектры поликристаллических образцов при комнатной температуре. ИК спектры записывали на приборах Spesord IR-75 и Spesord M-80, КР-спектры регистрировали при возбуждении He—Ne лазером на спектрометре ДФС-24.

Фактор-групповой анализ длинноволновых оптических колебаний приводит к следующим результатам. Пространственная группа $M'-YTaO_4 - P2/a (C_{2h}^2)$ в нестандартной установке. В примитивной ячейке содержится одна формульная единица. Полное колебательное представление состоит из следующих неприводимых представлений $\Gamma = 8A_g (КР) + 10B_g (КР) + 7A_u (ИК) + 8B_u (ИК)$. В скобках указана активность колебаний данного типа в спектре ИК и КР. Экспериментальные значения частот фононов кристаллов $M'-YTaO_4$ с различным содержанием примеси Nb представлены в табл. 1. Здесь образец I соответствует кристаллу $YNb_{0.005}Ta_{0.995}O_4$, а образец II — $YNb_{0.03}Ta_{0.97}O_4$. Измерения ИК- и КР-спектров проводили на поликристаллических образцах. Поэтому удалось провести разделение экспериментально наблюдаемых частот только по их активности в ИК- или КР-спектрах. Часть колебаний, не измеренных в экспериментах, может находиться в области ниже 7 ТГц для ИК-спектров и 3.4 ТГц для КР-спектров. Отметим, что при увеличении концентрации Nb в спектрах появляются дополнительные колебания ~5.7, 10.5, 21 ТГц.

Таблица 1

Частоты длинноволновых оптических фононов (ТГц)
в идеальных и примесных кристаллах $M'-YTaO_4$

Спектр КР				Спектр ИК			
наш расчет		эксперимент		наш расчет		эксперимент	
тип симметрии	частота	кристалл		тип симметрии	частота	кристалл	
		I	II			I	II
A_g	3.30	3.40	3.40	B_u	1.38		
B_g	4.65	4.35	4.05	B_u	5.49		
A_g	5.58	4.95	4.65	A_u	6.45	7.01	7.01
B_g	7.46	5.40	5.40	A_u	9.26	8.75	8.75
B_g	7.70	6.30	5.70	B_u	10.28	9.68	9.59
B_g	7.94	6.74	6.29	B_u	10.64	10.79	10.49
B_g	8.06	8.39	8.39	B_u	11.39	11.75	10.91
A_g	8.24	8.84	8.99	A_u	11.69	13.04	11.69
A_g	10.10	10.34	9.68	A_u	12.56	13.43	13.10
B_g	11.57	11.24	10.34	A_u	12.71	16.43	13.31
B_g	12.20	12.44	12.44	B_u	16.82	17.39	16.49
A_g	14.66	12.74	14.99	A_u	16.88	19.03	17.54
B_g	16.88	14.09	19.79	B_u	17.15	24.22	19.19
A_g	17.09	15.14	20.98	A_u	23.95	32.67	24.22
B_g	17.56	19.78	22.78	A_u	29.59		
B_g	18.53	22.63	24.43				
A_g	23.29	24.58					
A_g	24.58						

2. Результаты расчетов и обсуждение

Идеальный кристалл $M'-YTaO_4$. Для расчета частот длинноволновых оптических колебаний M' -фергусонита выбрана модель жестких ионов. Короткодействующая часть потенциала взаимодействия между ионами k и k' представлена в виде

$$\Phi_{kk'}(r) = A_{kk'} e^{-\rho_{kk'} r} - c_{kk'}/r^6. \quad (1)$$

Параметры потенциалов взаимодействия определяли путем подгонки вычисленных частот оптических фононов к их экспериментальным значениям для кристалла M' -фергусонита. Полученные значения параметров модели приведены в табл. 2.

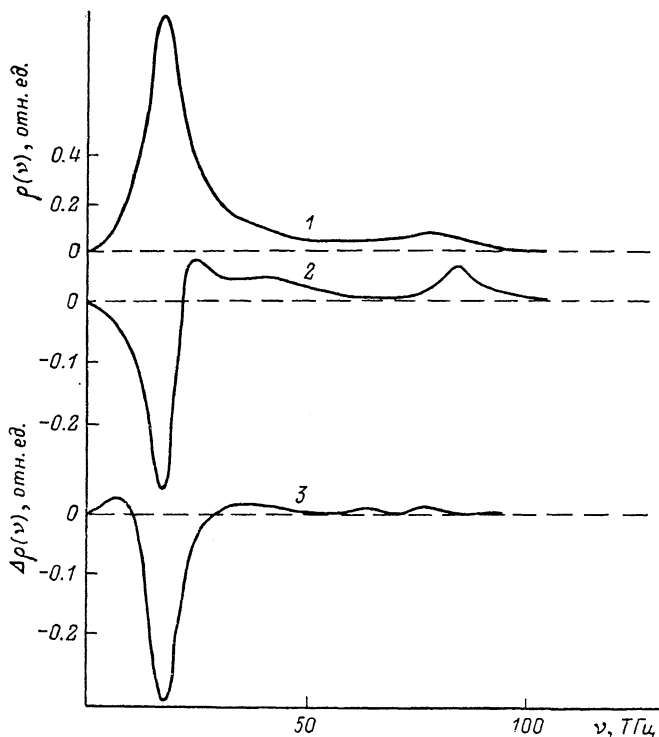
Таблица 2
Значения параметров
парных потенциалов взаимодействия

Пара ионов	A , эВ	ρ , \AA^{-1}	c , эВ/ \AA^6
Y—O	2187.0	2.976	64.077
Ta—O	1500.2	2.890	0.000
O—O	22764.0	6.771	135.12

С помощью этих параметров рассчитывались частоты длинноволновых оптических колебаний кристалла $M'-YTaO_4$ (табл. 1). Блочную диагонализацию динамической матрицы и распределение вычисленных частот фононов по неприводимым представлениям проводили по программе [2]. Наблюдается удовлетворительное согласие рассчитанных и экспериментальных частот. К сожалению, отсутствие экспериментальных данных по модулям упругости и диэлектрических проницаемостей кристалла $M'-YTaO_4$ не позволяет провести дополнительную проверку корректности полученных потенциалов расчетом этих величин.

Для вычислений локальной плотности состояний (ЛПС) фононов рекурсивным методом [3] выбирали кластер из 1965 атомов. Кулоновскую часть диагональных элементов динамической матрицы кластера рассчитывали по методу [4]. С помощью динамической матрицы вычисляли 9 пар коэффициентов разложения функции Грина в непрерывную дробь. Используя процедуру экстраполяции [5], получали еще 50 пар коэффициентов. Для примера на рис. 1 приведена ЛПС атома Та.

Дефектные кристаллы $M'-YTaO_4$. Наиболее важными типами дефектов в рассматриваемых кристаллах являются примеси замещения (в позиции Та ионы Nb) и вакансии в кислородной подрешетке. Для исследования влияния этих дефектов на фононные спектры кристал-



Локальная плотность состояний в позиции атома тантала в кристалле $M'-YTaO_4$. 1 — идеальный кристалл, 2 и 3 — изменение ЛПС в кристалле с примесью ниобия и с кислородной вакансией.

лов M' -фергусонита рассчитывали ЛПС в дефектном кристалле (ρ), а также изменение ЛПС ($\Delta\rho = \rho - \rho_0$). Особенности в приращении $\Delta\rho$, не совпадающие с максимумами ЛПС идеального кристалла, связывались с квазилокальными колебаниями, наведенными дефектами.

Наибольшее возмущение на динамику движения атомов кристалла при введении точечных дефектов испытывают ближайшие к дефекту атомы. Поэтому в случае кислородной вакансии ЛПС, а также ее изменение рассчитывали с позиции ближайшего к вакансии атома Та (см. рисунок, кривая 2). В этом случае наблюдается появление трех квазилокальных колебаний: одного — в акустической части спектра с частотой 0.85 ТГц и двух — с частотами 6.25 и 10.1 ТГц в оптической области.

Для кристаллов с примесью замещения использовалась изотопическая модель. Считали, что потенциал взаимодействия примеси Nb с окружающими ионами такой же, как и для Та в идеальном кристалле. Изменение ЛПС в случае примеси замещения приведено на рисунке. При этом наблюдаются два квазилокальных колебания в оптической части спектра с частотами 3.8 и 13.5 ТГц.

Таким образом, рассмотренные точечные дефекты наводят в кристаллах $M'-YTaO_4$ квазилокальные колебания в акустической и оптической

частях спектра. Как отмечалось выше, в образцах с большим содержанием Nb появляются две дополнительные линии около 5.7 ТГц для КР- и ~10.5 ТГц для ИК-спектров. Расчет дает частоты дополнительных колебаний при 3.8 и 13.5 ТГц. Расхождение может быть обусловлено пренебрежением изменения потенциалов взаимодействия при внедрении примеси в кристалл и релаксацией решетки.

Список литературы

- [1] Brixner L. H., Chen H.-Y. // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. N 12. P. 2435—2443.
- [2] Boyer L. L. // J. Comput. Phys. 1974. V. 16. N 2. P. 167—185.
- [3] Мазуренко В. Г., Кортов В. С., Зацепин А. Ф. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 11. С. 266—268.
- [4] Gillan M. Y., Jacobs P. W. M. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. N 2. P. 759—777.
- [5] Allen G. // J. Phys. C. 1984. V. 17. N 22. P. 3945—3955.

Институт химии УрО АН СССР
Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило в Редакцию
12 января 1990 г.
В окончательной редакции
4 июня 1990 г.

