

УДК 539.2
© 1991

ЛОКАЛЬНАЯ ДИНАМИКА КРИСТАЛЛОВ ТИПА ФЛЮОРИТА С МЕЖДОУЗЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ И ВАКАНСИЯМИ

В. Г. Мазуренко, А. Н. Кислов, Б. В. Шульгин

Рекурсивным методом в модели жестких ионов проведены расчеты частот резонансных колебаний в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , индуцируемых междуузельными ионами фтора и анионными вакансиями. Исследовано влияние релаксации решетки на частоты дефектных колебаний. Для кристалла SrF_2 проведены также расчеты локальной динамики вблизи анионной вакансии с различным зарядовым состоянием. Полученные данные удовлетворительно согласуются с имеющимися расчетами других авторов и экспериментом.

Простейшими собственными дефектами в кристаллах CaF_2 , SrF_2 и $\text{BaF}_2(\text{MF}_2)$, определяющими разнообразие их физических свойств, являются междуузельные ионы фтора и анионные вакансии. Теоретические расчеты резонансных колебаний, индуцируемых междуузельными ионами F^- и вакансиями в кристаллах CaF_2 , представлены в работах [1, 2]. Известна также одна экспериментальная работа [3] по исследованию динамики решетки кристаллов SrF_2 , активированных редкоземельными ионами с компенсирующим фтором в ближайшем междуузлии анионной подрешетки. Что касается вакансии, то здесь можно отметить экспериментальное исследование методом спектроскопии комбинационного рассеяния F -центров (анионная вакансия, захватившая электрон) в кристаллах SrF_2 [4]. Теоретическая модель F -центра в кристалле SrF_2 разработана авторами [5].

Настоящая работа посвящена последовательному расчету искажений фононных спектров кристаллов флюоритов междуузельными ионами фтора и вакансиями с различным зарядовым состоянием.

1. Межионные потенциалы и дисперсионные кривые идеальных кристаллов MF_2

Расчеты фононных спектров кристаллов флюоритов проводили в модели жестких ионов. Параметры короткодействующей части потенциалов межионного взаимодействия выбирали в соответствии с работами [6, 7] (далее модели I и II соответственно). В обоих случаях парные потенциалы получены путем подгонки рассчитанных значений модулей упругости и диэлектрических проницаемостей к их экспериментальным значениям. С помощью этих параметров нами рассчитаны дисперсионные кривые в высокосимметричных направлениях зоны Бриллюэна для кристаллов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 . На рис. 1 в качестве примера представлены результаты расчетов дисперсионных кривых кристалла CaF_2 для двух моделей в сравнении с экспериментом [8]. Наблюдается небольшое расхождение между двумя моделями, поэтому в дальнейшем мы будем проводить вычисления для модели I. Вычисленные дисперсионные кривые хорошо описывают акустические и поперечные оптические ветви. Продольная оптическая ветвь идет выше экспериментальных значений, что является следствием недостатков модели жестких ионов.

2. Расчет локальной плотности фононных состояний

Локальные плотности состояний (ЛПС) фононов в идеальных и дефектных кристаллах флюоритов рассчитывали рекурсивным методом. Методика расчетов и необходимые формулы приведены в работах [9, 10]. Для расчетов выбирали кластер из 2500 атомов. При этом вычисляли 9—10 пар коэффициентов представления функции Грина в виде непрерывной дроби. Используя процедуру экстраполяции [11], получали еще 130—150 пар коэффициентов и их асимптотические значения. Отметим, что увеличение кластера не оказывало существенного влияния на результаты расчетов.

а) Идеальные кристаллы MF_2 . По описанной выше методике проведены расчеты ЛПС в позициях катионов и анионов для различ-

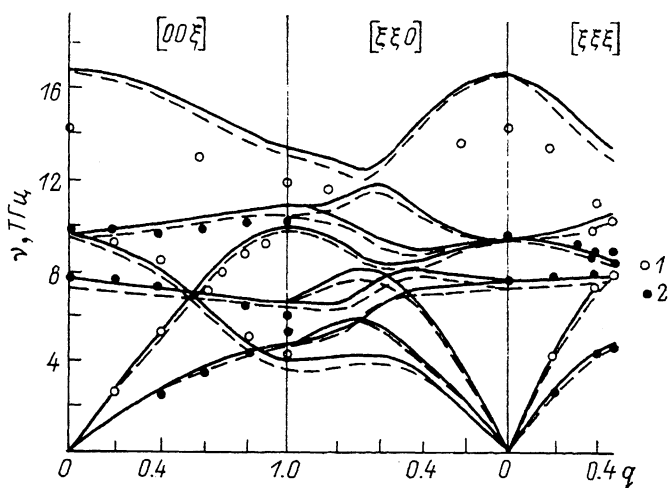


Рис. 1. Дисперсионные кривые для кристалла CaF_2 .

Штриховые линии — модель I, сплошные — модель II, Точки — эксперимент [8]: 1 — продольные, 2 — поперечные колебания.

ных направлений в идеальных кристаллах флюоритов. На рис. 2 приведены полные плотности фононных состояний (ППС) идеальных кристаллов в сравнении с данными расчетов ППС в модели оболочек интегрированием по зоне Бриллюэна [8, 12, 13].

Наблюдается удовлетворительное согласие наших расчетов с более точными данными. Отметим, что расчеты [12] для кристалла SrF_2 показывают наличие узкой щели в фононном спектре, а в кристалле BaF_2 — двух щелей [13]. В наших расчетных спектрах нет четко выраженных запрещенных полос, хотя наблюдается уменьшение плотности состояний в соответствующих областях частот. Это, вероятно, связано с использованием модели жестких ионов, приводящей к некоторому завышению оптических частот и размазыванию запрещенных полос. Полученные результаты для идеальных кристаллов свидетельствуют о корректности настоящего подхода и позволяют перейти к рассмотрению дефектных кристаллов.

б) Кристаллы MF_2 с междоузельными ионами F^- . Расчеты ЛПС в дефектных кристаллах проводили на том же кластере, что и в случае идеального кристалла. Особенности в приращении ЛПС ($\Delta g = g - g_0$, где g, g_0 — ЛПС дефектного и идеального кристаллов), не совпадающие с максимумами g_0 , мы связывали с квазилокальными колебаниями, индуцируемыми дефектами. Следует подчеркнуть, что изменения ЛПС рассчитывали для всех неэквивалентных атомов, окружающих рассматриваемый дефект. Это позволило соотнести рассчитанные частоты к различным типам симметрии. В качестве примера на рис. 3 приведены g_0, g и Δg в кристалле CaF_2 в позиции кальция, ближайшего к между-

узелному иону F^- . Вертикальной стрелкой отмечено положение поперечной частоты резонансного колебания, обусловленного наличием дефекта. Полученные таким образом частоты резонансных колебаний для всех рассматриваемых кристаллов приведены в табл. 1.

На примере кристалла CaF_2 проведены расчеты резонансных колебаний с учетом релаксации решетки. Смещенные координаты атомов около междоузельного иона F^- , полученные путем минимизации полной энергии, даны в работе [1]. Вычисления показали, что релаксация решетки существенна для резонансных колебаний типов A_g и E_g (табл. 1). Наблю-

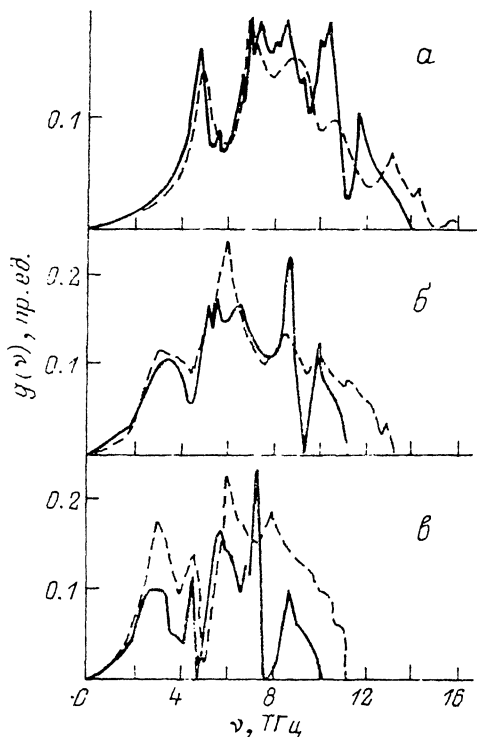


Рис. 2. ПДС фононов в CaF_2 (а), SrF_2 (б) и BaF_2 (в).

Сплошная кривая — расчет [8] (а), [12] (б) и [13] (в); штриховая кривая — расчет на основе модели II.

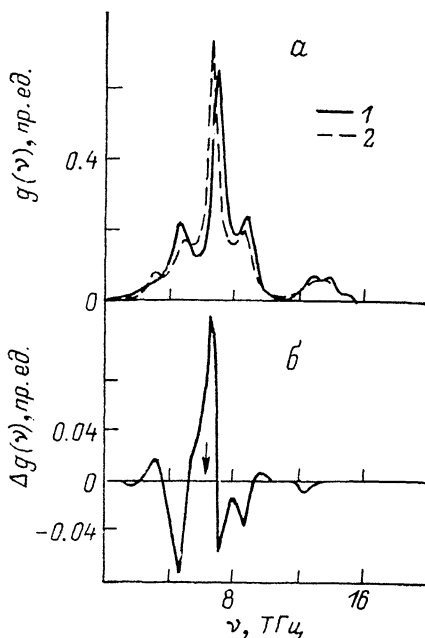


Рис. 3. ЛПС в позиции атома Ca кристалла CaF_2 (а). Разность между ЛПС в позиции атома Ca идеального и дефектного кристаллов (б).

1 — в идеальном кристалле, 2 — для релаксированной решетки с междоузельным F^- и поперечных колебаний.

дается изменение числа дефектных колебаний при учете релаксации решетки. Значения же частот изменяются незначительно. Отсутствие данных по релаксации решетки для кристаллов SrF_2 и BaF_2 не позволило провести уточнение частот резонансных колебаний в этих случаях.

В табл. 1 представлены также результаты расчетов методом функции Грина резонансных колебаний в кристаллах CaF_2 с междоузельными ионами F^- [1] и экспериментальные данные для кристаллов BaF_2 [3]. Для кристалла CaF_2 наши данные хорошо согласуются с расчетом [1] по значениям частот, но отличаются по количеству дефектных колебаний. Поскольку как в нашем подходе, так и в работе [1] используются различные приближения, то однозначный вывод о корректности вычислений можно сделать, сравнивая расчеты с экспериментом. В этом плане для кристалла BaF_2 наблюдается хорошее согласие рассчитанных частот резонансных колебаний с экспериментальными значениями по ИК поглощению. Следует отметить отсутствие в эксперименте полос с частотой 3.7 и 11.9 ТГц. Это может быть связано с тем, что данные колебания не активны в ИК процессе.

Таблица 1

Частоты резонансных колебаний (ТГц),
наведенных междузельными ионами F⁻ в кристаллах флюоритов

Кристалл	Тип симметрии	Расчет			Эксперимент [3]
		наст. раб.		[1]	
		без учета релаксации	с учетом релаксации		
CaF ₂	A _{1g}	4.1	3.7 6.5	9.2 6.7	
	E _g	6.8 7.5	6.8		
	F _{1u}	11.6	12.6	10.9	
		14.9	13.9	12.9	
SrF ₂	A _{1g}	2.7			
	E _g	4.8 6.5			
	F _{1u}	11.2			
		13.9			
BaF ₂	A _{1g}	2.4		2.3	
	E _g	3.7 4.8		4.7	
	F _{1u}	5.1		4.0	
		11.9			

Таблица 2

Частоты резонансных колебаний (ТГц),
индуцируемых анионными вакансиями в кристаллах
флюоритов

Кристалл	Тип симметрии	Расчет		
		наст. раб.		[2]
		без учета релаксации	с учетом релаксации	
CaF ₂	A	3.4	1.7	9.2
		6.5	5.4	
	E	11.5	11.2	—
		12.6	13.6	
	F ₂	3.7	4.1	5.1
		6.8	6.8	8.8
F ₁	9.9	9.6	11.4	
SrF ₂	A	1.02		
		4.8		
	E	10.2 10.9		
	F ₂	2.4		
		5.4		
F ₁	6.5			
BaF ₂	A	1.36		
		4.8		
	E	9.5 11.6		
	F ₂	1.7		
		4.4		
F ₁	5.4			

в) Кристаллы MF₂ с анионными вакансиями. На первом этапе провели расчеты искажений фоновных спектров кристаллов флюоритов анионными вакансиями с избыточным положительным зарядом. Результаты расчетов для всех кристаллов приведены в табл. 2. Для кристаллов CaF₂ исследовано влияние релаксации решетки около дефекта на частоты резонансных колебаний. Число дефектных колебаний при этом

не меняется, а наблюдается только небольшое изменение значений частот. В табл. 2 приведены также значения частот резонансных колебаний, полученных методом функции Грина [2]. Хорошее согласие наших данных с расчетом [2] наблюдается для трехкратно вырожденных колебаний. Плохо согласуются данные для колебаний типов *A* и *E*. Отметим отсутствие каких-либо экспериментальных данных по дефектным колебаниям, связанным с анионными вакансиями с избыточным положительным зарядом для всех кристаллов флюоритов.

На втором этапе рассчитывали изменения ЛПС в кристаллах с *F*-центрами. Как уже отмечалось, *F*-центр представляет собой анионную вакансию, захватившую электрон. Наш расчет дает значение частоты резонансного колебания, индуцируемого *F*-центром, равное ~ 8.2 ТГц. Это значение удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением ~ 9.2 ТГц [4], полученным с помощью метода комбинационного рассеяния.

3. Обсуждение результатов

Удовлетворительное согласие полученных значений резонансных колебаний, индуцируемых точечными дефектами в кристаллах со структурой типа флюоритов, с имеющимися экспериментальными данными свидетельствует о корректности настоящего подхода. Следует отметить, что в отличие от большинства работ по динамике решетки неидеальных кристаллов, носящих характер интерпретации экспериментальных данных, предложенный подход является прогнозирующим. Это существенно при исследовании реальных кристаллов, особенно в тех случаях, когда экспериментальное измерение фононных спектров затруднено.

Известно, что одним из текстов, определяющих адекватность описания силового поля кристалла, является совпадение рассчитанных частот резонансных колебаний с их экспериментальными значениями. В этом плане проведенные расчеты, а также данные других авторов по моделированию различных свойств кристаллов со структурой типа флюорита [6] говорят о корректности используемых межионных потенциалов.

Данные расчетов локальной динамики кристаллов SrF_2 с вакансиями с различным зарядовым состоянием позволяют сделать вывод о существенном вкладе кулоновских сил в условия формирования резонансных колебаний, индуцируемых вакансиями. Изменение заряда вакансии приводит к количественным и качественным искажениям фононных спектров кристаллов флюоритов.

Как и следовало ожидать, число и симметрия резонансных колебаний не зависят от типа кристалла — матрицы, — а определяются типом дефекта и его локальной симметрией. Можно отметить, что в случае междоузельного иона фтора резонансные частоты соответствующих типов симметрии уменьшаются при переходе от CaF_2 к BaF_2 . Это, вероятно, связано с увеличением эффективной массы дефектной области. Для кристаллов флюоритов с вакансиями такой однозначной зависимости частот резонансных колебаний от масс ионов, образующих кристалл, не наблюдается.

Список литературы

- [1] Haridasan T. M., Govindarian J., Nerenberg M. A., Jacobs P. W. M. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. N 8. P. 3462—3473.
- [2] Haridasan T. M., Govindarian J., Nerenberg M. A., Jacobs P. W. M. // Phys. Rev. B. V. 20. N 8. P. 3474—3480.
- [3] Morlot G., Hadni A., Le Colier V., Stimer P. // C. R. Acad. Sci. 1975. V. B281. N 23. P. 599—602.
- [4] Glynn T. J., Hayes W., Wiltshire M. C. K. // J. Phys. C. 1977. V. 10. N 1. P. 137—143.
- [5] Bartram R. H., Hayes W., Wiltshire M. C. K. // J. Physique. Colloq. 1980. C6. V. 41. P. 465—467.
- [6] Catlow C. R. A., Norgett M. J., Ross T. A. // J. Phys. C. 1977. V. 10. N 10. P. 1627—1640.
- [7] Gillan M. J., Jacobs P. W. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. N 2. P. 759—777.

- [8] Elcombe M. M., Pryor A. W. // J. Phys. C. 1970. V. 3. N 3. P. 492—499.
[9] Haydock R., Heine V., Kelly M. J. // J. Phys. C. 1972. V. 5. N 20. P. 2845—2858.
[10] Мазуренко В. Г., Кортов В. С., Зацепин А. Ф. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 11. С. 266—268.
[11] Allan G. // J. Phys. C. 1984. V. 17. N 22. P. 3945—3955.
[12] Elcombe M. M. // J. Phys. C. 1972. V. 5. N 19. P. 2702—2710.
[13] Hurrell J. P., Minkiewicz V. J. // Solid State Commun. 1970. V. 8. N 6. P. 463—466.

Уральский политехнический
институт им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило в Редакцию
5 ноября 1990 г.