

УДК 539.2:548

© 1992

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛОВ  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ 

В. Г. Мазуренко, М. Г. Зуев

Приводятся результаты экспериментальных и теоретических исследований колебательных спектров идеальных и дефектных кристаллов  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ . Частоты фундаментальных колебаний кристаллов  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$  определены путем измерения спектров ИК поглощения и комбинационного рассеяния. В модели жестких ионов проведены расчеты длинноволновых колебаний идеальных кристаллов  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ . Параметры межионных потенциалов определены из наилучшего согласия рассчитанных частот фундаментальных колебаний с их экспериментальными значениями. Рекурсивным методом рассчитаны частоты квазилокальных колебаний, индуцируемых точечными дефектами в кристаллах  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ . Рассматриваются примеси замещения в изотопической модели, а также анионные вакансии вблизи ионов La и Ta. Вакансия вблизи иона Ta не искажает колебательный спектр кристалла  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ .

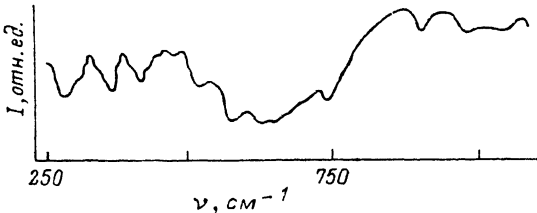
Кристаллы  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ , активированные ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), в частности неодимом, относятся к объектам со слабым концентрационным тушением люминесценции ионов РЗЭ [1, 2]. Это так называемые концентрированные кристаллы, имеющие сложную анионную подрешетку. Относительно большое расстояние между ионами активатора обеспечивает уменьшение безызлучательных потерь энергии возбуждения при взаимодействии ионов друг с другом. Известен также механизм безызлучательных переходов за счет взаимодействия электронного перехода в ионе с квазилокальными колебаниями выделенных центров в решетке основы [3]. В связи с этим представляет интерес исследование динамики решетки кристаллов  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$  с различными активаторами и вакансиями. Ранее подобное исследование было выполнено нами для сравнительно простых оксидных кристаллов — танталата иттрия [4]. Настоящая работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию фононных спектров идеальных и дефектных кристаллов  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ .

Кристалл  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$  относится к пространственной группе  $P6c2 (D_{3h}^2)$ . В примитивной ячейке содержатся две формульные единицы. В работе [5] приведены параметры примитивной ячейки и координаты базисных атомов. По программе [6] нами найдено разложение полного колебательного представления в центре зоны Бриллюэна по неприводимым представлениям точечной группы  $D_{3h}$

$$\Gamma = 13A'_1(\text{КР}) + 12A'_2 + 15A''_1 + 14A''_2(\text{ИК}) + 28E''(\text{КР}) + \\ + 26E'(\text{ИККР}).$$

В скобках указана активность колебания данного типа симметрии в процессах ИК и КР.

Измерения колебательных спектров  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$  проводили на поликристаллических образцах при комнатной температуре, спектры ИК — на приборах Perkin—Elmer 457 (область  $250—600 \text{ см}^{-1}$ ) и UR-20 ( $400—1100 \text{ см}^{-1}$ ), спектры КР — при возбуждении гелий-неоновым лазером с использованием спектрометра ДФС-24 с фотоумножителем ФЗУ-79. Полученные спектры ИК пропускания и КР представлены на рис. 1, 2 соответственно.



Кристалл  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$  имеет сложную структуру и состоит из 54 атомов. Все расчеты нами проведены в модели жестких ионов, в которой межионный потенциал имеет вид

$$\Phi(r) = \frac{Z_k Z_{k'}}{r} + A_{kk'} \exp(-r/\rho_{kk'}) - \frac{C_{kk'}}{r^6} \quad (1)$$

Здесь  $k, k'$  — номера атомов;  $r$  — расстояние между атомами;  $Z_k$  — заряд иона;  $A_{kk'}, \rho_{kk'}$  и  $C_{kk'}$  — постоянные (параметры модели).

Вследствие сложной структуры рассматриваемого кристалла определение параметров межионных потенциалов представляет собой нетривиальную задачу. Нами использован подход, применяемый в работе [7] к кристаллам сверхпроводников, а также в работе [4]. Он заключается в том, что в качестве стартовых параметров межионных потенциалов выбирали параметры, полученные из рассмотрения

Таблица 1

Параметры межионных потенциалов для кристалла  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$

Пары ионов	A, эВ	$\rho$ , Å	C, эВ · Å <sup>6</sup>
La—O	1400.4	0.336	0.0
Ta—O	2501.2	0.346	0.0
O—O	22764.3	0.149	27.063

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные частоты (в  $\text{см}^{-1}$ ) фундаментальных колебаний идеального кристалла  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$

Спектры КР			Спектры ИК		
тип симметрии	эсп.	расчет	тип симметрии	эсп.	расчет
$A'_1$	85	109	$A'_2$	285	290
$A'_1$	125	140	$A'_2$	370	370
$E''$	155	161	$A'_2$	420	418
$E''$	185	198	$E'$	470	488
$A'_1$	220	222	$E'$	510	512
$A'_1$	235	238	$A'_2$	570	572
$A'_1$	305	306	$E'$	625	628
$E'$	350	346	$A'_2$	645	649
$A'_1$	395	397	$A'_2$	740	743
$E'$	470	468	$E'$	900	896
$E''$	535	538	$A'_2$	975	898
$A'_2$	570	572	$E'$	1010	1018
$E'$	610	625	$A'_2$	1045	1059
$A'_1$	660	662			

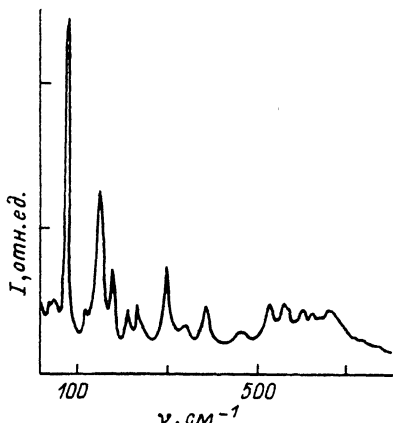


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния кристалла  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ .

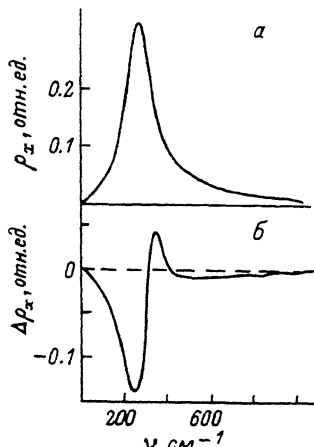


Рис. 3. ЛПС фононов в идеальном кристалле  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$  в позиции La в направлении  $x$  (а). Приращение ЛПС при замещении La ионом Y (б).

других кристаллов, составленных из тех же или близких по электронному строению ионов. В дальнейшем эти параметры уточнялись из наилучшего согласия рассчитанных и экспериментальных частот.

Следуя этому подходу, параметры взаимодействия между ионами кислорода мы получали из квантово-механического расчета [8], а стартовые значения параметров потенциала взаимодействия между парами Ta—O и La—O выбирали близкими к потенциалу U—O [8] и из расчетов динамики решетки кристаллов  $\text{BaTiO}_3$  [7] соответственно. Затем эти параметры варьировались до наилучшего согласия рассчитанных частот с их экспериментальными значениями. Полученные параметры межсионных потенциалов взаимодействий приведены в табл. 1.

Блочную диагонализацию динамической матрицы проводили по программе [6]. Часть вычисленных частот длинноволновых оптических колебаний, соответствующих наблюдаемым, приведена в табл. 2. Наблюдается удовлетворительное согласие рассчитанных и экспериментальных частот.

По методике, описанной в работе [4], нами рассчитаны локальные плотности состояний (ЛПС) фононов в позиции атомов La, Ta, O для различных направлений в идеальном и дефектном кристаллах  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ . Все расчеты проводили рекурсивным методом в модели жестких ионов, используя кластер около 2000 ионов. На рис. 3, а в качестве примера представлена ЛПС в позиции La в направлении  $x$  в идеальном кристалле  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ .

Таблица 3

Частоты квазилокальных колебаний, индуцируемые примесями в кристалле  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$

Замещаемый атом	Примесь замещения	Частота квазилокального колебания, $\text{см}^{-1}$
La	Nd	262
	Eu	259
	Tm	245
	Y	337
	Al	613
Ta	Nb	530
	V	344
	P	974

Нами рассмотрены следующие типы дефектов: примеси замещения — ионы Nd, Eu, Tm, Y, Al — внедрены вместо La, а ионы Nb, V, P — вместо Ta; вакансии кислорода вблизи ионов La и Ta.

Для расчетов ЛПС кристаллов  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$  с примесями использовали изотопическую модель, т. е. потенциал взаимодействия для атомов примеси с окружающими ионами считали таким же, как для замещаемого иона, а изменялась только масса. На рис. 3, 6 представлено приращение ЛПС в позиции La в направлении  $x$  при замещении La ионом Y. Максимум в приращении ЛПС, не совпадающий с особенностями ЛПС идеального кристалла, мы связываем с квазилокальным колебанием. В рассмотренном случае частота квазилокального колебания равна  $337 \text{ см}^{-1}$ . Аналогично определяются частоты квазилокальных колебаний для других примесей (табл. 3). Видно, что тяжелые примеси дают квазилокальные колебания в низкочастотной части спектра, тогда как более легкие — в высокочастотной оптической части. Это соответствует общему характеру влияния массы примеси на частоту дефектного колебания, определяемого функциональной зависимостью  $\nu \sim 1/\sqrt{m}$ .

Частоты квазилокальных колебаний, индуцируемых вакансией кислорода вблизи иона La, имеют значения 317 и  $690 \text{ см}^{-1}$ . Появление же кислородной вакансии вблизи атома Ta не приводит к искажению колебательного спектра. Вероятно, такой характер искажений связан с особенностями структуры кристалла  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ .

Полученные значения квазилокальных колебаний будут использованы для количественного описания процессов безызлучательной передачи энергии в кристалле  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ .

#### Список литературы

- [1] Зуев М. Г., Абрамов Е. С., Крылов Е. И. и др. // Журн. прикл. спектр. 1975. Т. 23. № 5. С. 930.
- [2] Рождественский Ф. Ф., Зуев М. Г., Фотиев А. А. Танталаты трехвалентных металлов. М.: Наука, 1986. 168 с.
- [3] Свешникова Е. Б., Строганов А. А., Тимофеев Н. Т. // Опт. и спектр. 1988. Т. 64. № 1. С. 73—78.
- [4] Мазуренко В. Г., Зуев М. Г. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 1. С. 72—75.
- [5] Langenbach B., Sturm K. J., Gruehn R. // Z. anorg. allg. Chem. 1986. V. 543. N 12. P. 117—128.
- [6] Boyer L. L. // J. Comput. Phys. 1974. V. 16. N 2. P. 167—185.
- [7] Kress W., Schroder U., Prade J. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 4. P. 2906—2909.
- [8] Catlow C. R. A., Freeman C. M. // Phyl. Mag. A. 1988. V. 58. N 1. P. 123—141.

Институт химии твердого тела УрО РАН  
Свердловск

Поступило в Редакцию  
18 марта 1992 г.