

УДК 539.2:548.7

© 1992

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛОВ CaF_2 С СОБСТВЕННЫМИ ДЕФЕКТАМИ

В. Г. Мазуренко, А. Н. Кислов

Рекурсивным методом в модели оболочек проведены расчеты резонансных колебаний, наведенных междоузельными ионами фтора и анионными вакансиями, в кристаллах CaF_2 . Для моделирования динамики решетки дефектных кристаллов использованы полумпирические межзонные потенциалы. Результаты расчетов сравниваются с данными других авторов, а также с расчетом резонансных колебаний в модели жестких ионов.

В работе [1] представлены результаты расчетов локальной динамики решетки кристаллов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 с собственными дефектами рекурсивным методом в модели жестких ионов. Соотнесение резонансных колебаний по типам симметрии проводилось на основании расчетов локальной плотности состояний (ЛПС) фононов в позициях различных ионов около дефекта для всех независимых направлений. Это приводило к некоторой неоднозначности в классификации расчетных колебаний, поскольку одни и те же ионы могут давать вклад в колебания разных типов симметрии. Более корректным является подход, основанный на расчете симметризованных локальных плотностей состояний (СЛПС) фононов. Кроме того, представляет интерес расчет резонансных колебаний в более реалистичной модели оболочек. Все это и определило задачу настоящей работы, в которой проведены расчеты СЛПС кристалла CaF_2 с междоузельными ионами и анионными вакансиями рекурсивным методом в модели оболочек.

1. Методика расчета

Основной величиной, рассчитываемой в рекурсивном методе, является ЛПС (СЛПС), связанная с диагональными элементами функции Грина соотношением [2]

$$g_{uu'}(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \text{Im } G_{uu'}(\omega^2 + i\epsilon). \quad (1)$$

Здесь $G_{uu'}$ — элементы функции Грина, определяемые формулой

$$G_{uu'}(z^2) = \langle u | (Iz^2 - D)^{-1} | u' \rangle. \quad (2)$$

Вектор $|u\rangle$ размерности $3N$ (N — число ионов в кластере) характеризует рассматриваемое смещение и в декартовой системе координат имеет вид $|u\rangle = |lka\rangle$. Индексы l, k определяют номер ячейки и ион k в этой ячейке, а $a = x, y, z$; D — динамическая матрица кластера размерности $3N \cdot 3N$; $z^2 = \omega^2 + i\epsilon$; ϵ — бесконечно малая положительная величина.

Если вместо декартовых координат использовать симметризованные координаты симметрии, преобразующиеся по определенным неприводимым представлениям

(НП) точечной группы позиционной симметрии, то уравнение (1) определяет СЛПС.

Выражение для ЛПС (СЛПС) (1) может быть преобразовано с помощью известных соотношений следующим образом [3]:

$$\begin{aligned}
 g_u(\omega) &= \frac{2\omega}{\pi} \operatorname{Im} \frac{d}{d\omega^2} \ln |G_u(z^2)| = \\
 &= \frac{2\omega}{\pi} \frac{d}{d\omega^2} \operatorname{arctg} \frac{\operatorname{Im} G_u(z^2)}{\operatorname{Re} G_u(z^2)} = \\
 &= \frac{2\omega}{\pi} \frac{\operatorname{Re} G_u(z^2) [\operatorname{Im} G_u(z^2)]' - [\operatorname{Re} G_u(z^2)]' \operatorname{Im} G_u(z^2)}{[\operatorname{Re} G_u(z^2)]^2 + [\operatorname{Im} G_u(z^2)]^2}.
 \end{aligned} \quad (3)$$

Штрих здесь означает производную по ω^2 , и при написании диагональных элементов функции Грина G_{uu} мы опустили второй индекс u .

Введение в решетку кристалла дефектов приводит к увеличению ЛПС (СЛПС) вблизи частот резонансных ω_p - и шелевых ω_g -колебаний. Положение частот этих дефектных колебаний определяется равенством нулю действительной части диагональных элементов функции Грина. При этом изменение ЛПС (СЛПС) имеет вид

$$\begin{aligned}
 \Delta g_u(\omega) &= g_u(\omega) - g_u^0(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \frac{\Psi}{(\omega^2 - \omega_p^2)^2 + \Psi} - \\
 &- \frac{2\omega}{\pi} \frac{L}{(\omega^2 - \omega_g^2)^2 + L} + \operatorname{const} \cdot \delta(\omega - \omega_l).
 \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь

$$\begin{aligned}
 L &= \frac{\operatorname{Im} G_u(\omega_g^2)}{[\operatorname{Re} G_u(\omega_g^2)]'}, \\
 \Psi &= \frac{\operatorname{Im} \Delta_u(\omega_p)}{[\operatorname{Re} \Delta_u(\omega_p)]'}, \\
 \Delta_u(\omega_p) &= \frac{G_u^0(\omega_p^2)}{G_u(\omega_p^2)}.
 \end{aligned}$$

Третье слагаемое выражения (4) дает вклад в ЛПС локального колебания $\omega_l > \omega_m$, где ω_m — максимальная частота колебаний идеального кристалла. Отметим, что $|L| \ll \omega_m$ и $|\Psi| \ll \omega_m$.

В рекурсивном методе диагональные элементы функции Грина выражаются в виде непрерывной дроби [2]

$$G_u(z^2) = \frac{1}{z^2 - a_1 - \frac{b_1}{z^2 - a_2 - \dots - \frac{b_{n-1}}{z^2 - a_n - b_n t(z)}}}, \quad (5)$$

где $t(z)$ — функция обрыва; коэффициенты $\{a_n, b_n\}$ определяются из рекуррентного соотношения

$$|u_{n+1}\rangle = (D - a_n)|u_n\rangle - b_{n-1}|u_{n-1}\rangle, \quad (6)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots; b_0 = 0.$$

Векторы $|u_n\rangle$ образуют ортогональный базис, в котором динамическая матрица D имеет трехдиагональную форму, а коэффициенты $\{a_n, b_n\}$ равны

$$a_n = \frac{\langle u_n | D | u_n \rangle}{\langle u_n | u_n \rangle},$$

$$b_{n-1} = \frac{\langle u_n | u_n \rangle}{\langle u_{n-1} | u_{n-1} \rangle}. \quad (7)$$

На практике вычисляется ограниченное число пар коэффициентов $\{a_n, b_n\}$. Методика их экстраполяции, определения асимптотических значений и функции обрыва $t(z)$ приведена в работе [4].

Выбирая начальный вектор преобразующимся по НП точечной группы позиционной симметрии, можно рассчитать СЛПС по формулам (1)–(7) для идеального g_r^0 и дефектного g_r кристаллов. Значения частот резонансных колебаний могут быть определены по максимумам приращения СЛПС ($\Delta\gamma_r = g_r - g_r^0$), не совпадающим с особенностями g_r^0 , или из равенства нулю реальной части диагональных элементов функции Грина дефектного кристалла.

2. Результаты расчетов и их обсуждение

В настоящей работе были рассмотрены искажения фоновых спектров кристаллов CaF_2 анионными вакансиями (V_a) и междоузельными ионами F^- (I_a). Полуэмпирические параметры короткодействующей части межионных потенциалов приведены в работе [5]. Смещения ионов в дефектной области вблизи I_a и V_a , полученные путем минимизации полной энергии, даны в [6, 7].

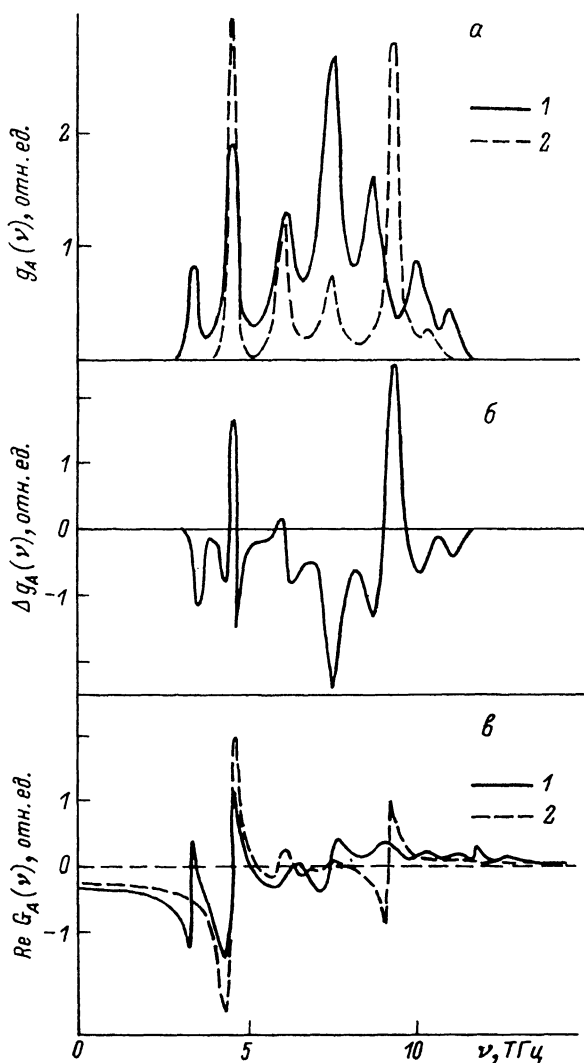
Позиционная симметрия междоузельного иона $F^- - O_b$. Колебательное представление, соответствующее дефектной области из двух координационных сфер около междоузельного иона, имеет размерность 45×45 . Анионная вакансия занимает положение с точечной группой позиционной симметрии T_d и область из двух координационных сфер создает колебательное представление размерности 33×33 . С использованием стандартных методов теории групп можно получить следующие разложения колебательных представлений по НП представлениям соответствующих точечных групп:

$$\Gamma_{33} = 2A + 2E + 3F_1 + 6F_2 \text{ для вакансий,}$$

$$\Gamma_{45} = 2A_{1g} + 2E_g + 2F_{1g} + 3F_{2g} + A_{2u} + E_u + 2F_{2u} + 5F_{1u} \text{ для междоузельного иона.}$$

Для примера на рисунке представлены спроектированная на описанную выше область СЛПС в идеальном кристалле CaF_2 и в кристалле с вакансией для колебаний типа А (а), их разность Δg_A (б) и реальная часть диагонального элемента функции Грина (в). Дельта-образная особенность в Δg_A на частоте ~ 9.3 ТГц соответствует резонансному колебанию. Отметим обращение в нуль на этой частоте реальной части диагонального элемента функции Грина дефектного кристалла.

Результаты расчетов частот резонансных колебаний для других типов симметрии для V_a , определенные по этой схеме, представлены в таблице. Здесь же даны результаты расчетов резонансных колебаний методом функции Грина [6]. Наблюдается расхождение в числе резонансных колебаний для E и F_1 типов. Отметим, что расчет [6] не предсказывает существования резонансных колебаний симметрии E . Остальные частоты хорошо согласуются с данными [6].



а) Спроектированная на область из первых двух координационных сфер СЛПС типа А в кристалле CaF_2 (1 — идеальный кристалл, 2 — кристалл с V_a). б) Приращение спроектированной СЛПС при наличии в CaF_2 V_a . в) Реальная часть диагонального элемента функции Грина (1 — идеальный кристалл, 2 — кристалл с V_a).

Расчетные значения резонансных колебаний для междуузельного иона F^- в сравнении с расчетом методом функции Грина [7] приведены в таблице. Удовлетворительно согласуются наши данные с расчетом [7] для A_{1g} , E_g и T_{1u} типов колебаний. Настоящий расчет предсказывает наличие двух резонансных колебаний симметрии T_{2g} , отсутствующих в расчете [7].

Все расхождения наших данных с расчетами методом функции Грина [6, 7] могут быть связаны с различиями в учете кулоновского дальнего действия в дефектной области. В рекурсивном методе этот учет производится более корректно по сравнению с методом функции Грина, так как рассматривается большая область около дефекта, а при вычислении диагональных элементов динамической матрицы используется метод Эвальда [8], позволяющий эффективно учесть вклады от большого числа ионов как в идеальном, так и в дефектном кристаллах.

Дефект	Тип симметрии	Частота, ТГц	
		наш расчет	расчет [6,7]
Анионная вакансия V_a	A	9.2	9.3
	E	5.2	—
	F_1	5.0	—
		10.5	11.4
	F_2	4.8	5.1
		8.4	8.7
Междоузельный ион F^-	A_{1g}	8.9	9.3
	E_g	8.0	6.7
	T_{2g}	5.5	—
		9.1	
	T_{1u}	9.1	10.9

Следует отметить существенное улучшение результатов расчетов в модели оболочек по сравнению с моделью жестких ионов [1], что связано, вероятно, с использованием более реалистичной модели для описания межионных взаимодействий. Настоящий подход представляется перспективным, так как позволяет не только выделять частоты дефектных колебаний, но и рассчитывать элементы функции Грина, необходимые при вычислении корреляционных функций.

Список литературы

- [1] Мазуренко В. Г., Кислов А. Н., Шульгин Б. В. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 4. С. 1220—1225.
- [2] Hercovici C., Fibich M. // J. Phys. C. 1980. V. 13. N 9. P. 1635—1647.
- [3] Maradudin A. A., Montroll E. W., Weiss G. H., Ipatova I. P. Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation. New York; London: Academic Press, 1971. 775 p.
- [4] Мазуренко В. Г. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 11. С. 3399—3404.
- [5] Catlow C. R. A., Norgett M. J., Ross T. A. // J. Phys. C. 1977. V. 10. N 10. P. 1627—1640.
- [6] Haridasan T. M., Govindarajan J., Nerenberg M. A., Jacobs P. W. M. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. N 8. P. 3474—3480.
- [7] Haridasan T. M., Govindarajan J., Nerenberg M. A., Jacobs P. W. M. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. N 8. P. 3462—3473.
- [8] Gillan M. J., Jacobs P. W. M. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. N 2. P. 759—777.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
9 июня 1992 г.