

УДК 539.2

ЛОКАЛЬНАЯ ДИНАМИКА КРИСТАЛЛА SrTiO_3 С ДЕФЕКТАМИ

М. В. Клопов, Н. Н. Кристофель

Проведен расчет локальной динамики кристалла SrTiO_3 с примесными дефектами замещения. Найдены условия возникновения высокочастотных и щелевых локальных колебаний различных симметрий. Наличие мягкой и псевдомягкой фоновых ветвей основания не обуславливает направленных температурных эффектов в локальных модах. В то же время умеренное уменьшение нецентральной силовой постоянной генерирует ярко выраженные низкочастотные F_{1g} резонансы, частота которых уменьшается с температурой под влиянием мягкой моды.

Проблема поведения и действия примесей (дефектов) в кристаллах со структурными фазовыми переходами (сегнетоэлектриках) многогранна [1-4]. Основными задачами в связи с наличием в кристалле дефектов является выяснение их влияния на электронный и колебательный спектры системы [5]. Ориентируясь на сегнетоэлектрики с переходом типа смещения, приходится констатировать, что обе эти задачи разработаны относительно слабо, особенно колебательная. По теории локализованных электронных уровней примесей в перовскитах можно указать работы [6-8].

Структурные фазовые переходы рассматриваемого типа связаны с наличием в кристалле мягкой моды, частота которой обращается (номинально) в нуль при температуре перехода T_c . Возникает специфический вопрос выяснения проявлений температурной зависимости фононного спектра матричного кристалла в локальной динамике дефектов. Имеется несколько механизмов, «перетягивающих» температурную зависимость мягкой моды на локально-дефектную подсистему [2]. В дальнейшем речь пойдет лишь об обычных динамических возмущениях (изменения массы и силовых констант). В этом направлении еще в [9] было указано, что при $T \rightarrow T_c$ следует ожидать понижения частот локальных колебаний и резонансов. В аспекте возникновения локальных структурных превращений возможность выпадания мягких локальных частот, точнее резонансов, из мягкой ветви оптических колебаний под влиянием дефектов была на абстрактных моделях показана в [10, 11]. В модели связанных ангармонических ячеечных потенциалов влияние дефектов на мягкую моду в связи с проблемой «центрального пика» исследовалось в [12]. Метод молекулярной динамики дает сходные заключения [13].

Насколько нам известно, расчеты возмущенной дефектами динамики сегнетоэлектриков в микроскопической модели для конкретных кристаллов еще не проводились.

В настоящем сообщении методом функции Грина И. М. Лифшица [5, 14] проведен расчет локальной динамики дефектов в кристалле SrTiO_3 . Своеобразие этого соединения заключается в следующем. При $T_c = 108 \text{ K}$ в нем имеет место структурный переход, ведомый мягкой акустической модой симметрии R_{25} в вершине кубической зоны Бриллюэна. В то же время SrTiO_3 является виртуальным сегнетоэлектриком — в его фононном спектре имеется полярная псевдомягкая оптическая мода симметрии Γ_{15} (центр зоны), частота которой формально обратилась бы в нуль при

$T < 0$. Следовательно, в такой системе имеются источники температурных зависимостей, проецирующихся на существенно различные по симметрии моды локальной динамики.

1. Метод расчета

Для описания динамики идеального SrTiO_3 была использована простая оболочечная модель [15, 16]. В качестве полуэмпирических параметров используются центральная A_s и нецентральная B_s силовые постоянные парного короткодействующего отталкивания оболочек ионов, причем связи $\text{Sr}-\text{O}$, $\text{Ti}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{O}$ нумеруются соответственно индексами $s=1, 2, 3$. Используются также электрическая $\alpha_s v^{-1}$ и короткодействующая $d_s v^{-1}$ поляризуемости ионов, значения которых, согласно [16], для ионов Sr ,

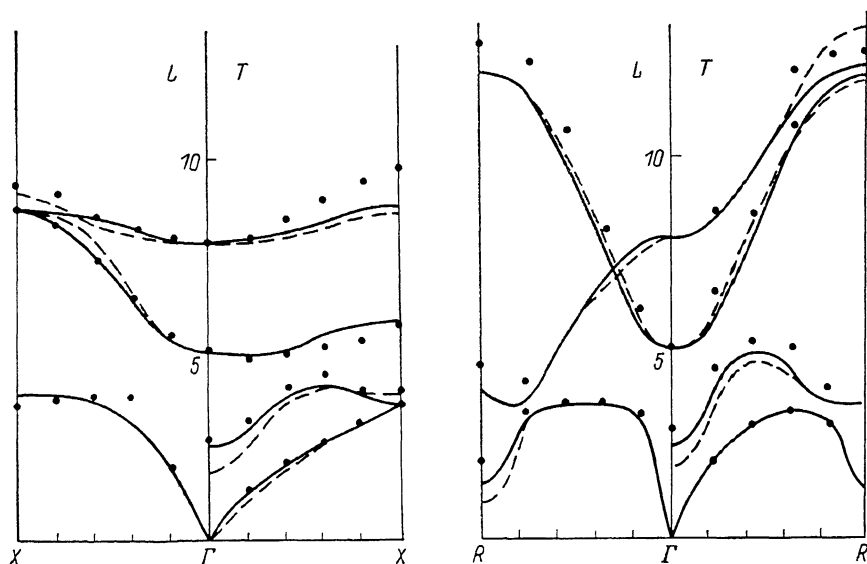


Рис. 1. Низкочастотная область дисперсионных кривых продольных L и поперечных T фононов SrTiO_3 при 260 и 165 К (штриховые линии). Точки — эксперимент [17].

Ti и O соответственно равны 0.025, 0.003; 0.027, -0.669 ; 0.001, 0.809 (v — объем элементарной ячейки). Заряды ионов Sr и Ti равны соответственно 1.54 и 4.62, а заряд иона O определялся требованием нейтральности элементарной ячейки. Система температурно-зависимых констант короткодействия (в единицах $e^2/2v$; см. таблицу) определялась на основании экспериментальных данных [17] так, чтобы поведение обеих мягких мод совпадало с наблюдаемым. При этом остальные колебательные ветви изменялись с температурой относительно незначительно. Используемый температурный интервал не доведен до $T_c=108$ К, чтобы избежать области, где чистое «мягкомодовое» поведение может нарушаться. Рассчитанные диспер-

	T, K						
	260	245	230	200	190	180	165
A_1	20.8	21.6	22.5	23.6	23.9	24.1	24.7
A_2	342.8	327.5	330.2	333.8	334.7	335.6	337.4
A_3	1.95	1.9	1.9	1.8	1.8	1.8	1.8
B_1	0.14	-0.32	-0.78	-1.4	-1.5	-1.7	-2.0
B_2	-76.2	-77.2	-78.1	-79.4	-79.7	-80.1	-80.7
B_3	2.0	2.1	2.25	2.45	2.5	2.55	2.65

сионные кривые в низкочастотной области для двух температур приведены на рис. 1.

Приведенные смещения иона типа s в элементарной ячейке l кристалла с дефектом подчиняются уравнению

$$\omega^2 u_{s'l\alpha} = \sum_{s'l'\beta} \left[D_{\alpha\beta}^0 \begin{pmatrix} s & s' \\ l & l' \end{pmatrix} + \Delta D_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} s & s' \\ l & l' \end{pmatrix} \right] u_{s'l'\beta}, \quad (1)$$

где D^0 — динамическая матрица идеального кристалла, определенная на эффективных потенциалах межйонного взаимодействия $V(ss')$, найденных на основании интерполирования результатов оболочечной модели. Аналогично определяются эффективные силовые постоянные и их изменения ΔA и ΔB при введении примеси. Матрица динамического возмущения имеет вид

$$\Delta D_{\alpha\beta}(ss') = - (m_s m_{s'})^{-1/2} \frac{\partial^2 \Delta V(ss')}{\partial u_{\alpha s} \partial u_{\beta s'}} + (1-Q) \omega^2 \delta_{\alpha\beta s s'}. \quad (2)$$

Здесь Qm_s — масса примесного дефекта замещения. Дефектная область симметрии O_h для Ti-замещения показана¹ на рис. 2. При нумерации ионов, приведенной на этом рисунке, матрица (2) принимает вид (нулевые элементы не выписываются)

$$\Delta D_{xx}(ss') = \begin{pmatrix} -\eta & & & & & & \xi \\ & -\eta' & & & & & \xi' \\ & & -\eta & & & & \xi \\ & & & -\eta' & & & \xi' \\ & & & & -\eta & & \xi \\ & & & & & -\eta' & \xi' \\ \xi & \xi' & \xi & \xi' & \xi & \xi' & -\gamma \end{pmatrix}, \quad (3)$$

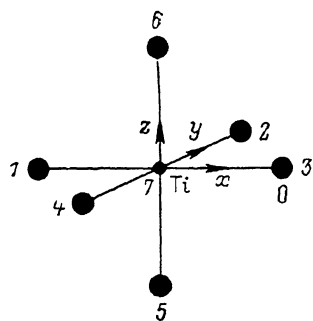


Рис. 2. Титаноцентрированная дефектная область.

и аналогично для ΔD_{yy} и ΔD_{zz} , в которых выделенными являются соответственно вторая и четвертая, пятая и шестая строки. Используются обозначения

$$\begin{aligned} \gamma &= 2m_{\tau}^{-1}(\Delta A - 2\Delta B) - (1-Q)\omega^2, & \xi &= (m_2 m_7)^{-1/2} \Delta A, & \eta &= m_2^{-1} \Delta A, \\ \xi' &= (m_2 m_7)^{-1/2} \Delta B, & \eta' &= m_2^{-1} \Delta B. \end{aligned} \quad (4)$$

Уравнение (1), переписанное с помощью функции Грина G , определенной на смещениях ионных остовов идеального кристалла, принимает вид

$$u_{\alpha s} = \sum_{\beta\beta'} \sum_{s'r'} G_{\alpha\beta}(ss') \Delta D_{\beta\beta'}(s'r) u_{\beta'r}. \quad (5)$$

Секулярное уравнение, определяющее частоты локальных колебаний после перехода при помощи матрицы $\xi_{\Gamma\sigma i}^{\alpha}$ к симметризованным смещениям дефектной области $Q_{\Gamma\sigma i}$ (Γ — индекс неприводимого представления, i — его строки, σ нумерует повторяющиеся представления), имеет в матричной записи вид

$$\det [I - \langle \xi | \text{Re } G | \xi \rangle \langle \xi | \Delta D | \xi \rangle] = 0. \quad (6)$$

Величины $G(\Gamma\sigma\sigma') = \langle \xi | \text{Re } G | \xi \rangle$ суть симметризованные функции Грина. Для O_h квазимолекулы (рис. 2) имеем представления A_{1g} , E_g , F_{1g} , F_{2g} , F_{2u} , $3F_{1u}$, вид матриц ξ для которых приведен в [6]. Для кислородно-замещенного дефектного центра D_{4h} симметрии трансляционное неприводимое представление A_{2u} появляется в колебательном также трижды. С ним

¹ Дефектная область D_{4h} при O-замещении аналогична; по оси z расположены ионы Ti, а в плоскости xy ионы Sr с другими расстояниями до центра.

могут быть связаны локальные колебания при изотопическом замещении, причем базисом служат смещения примеси и окружения по оси z .

Мнимые части симметризованных функций Грина были рассчитаны методом Гилата—Раубенхаймера [18], после чего действительные части находились с помощью преобразования Гильберта. При разработке программного обеспечения за основу был взят пакет программ, разработанный в ИФ АН ЭССР Г. С. Завтом.

2. Результаты расчета

Локальные колебания в SrTiO_3 могут появляться либо над верхней границей спектра идеального кристалла (21.8 ТГц в данной модели при 260 К) или в щели (от 17.2 до 19.4 ТГц). Остановимся сначала на Ti-замещенном дефекте. Мягкая мода R_{25} проецируется в локальной динамике на колебания F_{1v} центра. Расчет (6) показал, что щелевая мода появляется в интервале увеличения нецентральной константы взаимодействия ΔB от 2.4 до 2.95 раз, а при $\Delta B/B=4.5$ это колебание появляется над верхней границей спектра. Температурная зависимость частот локальных колеба-

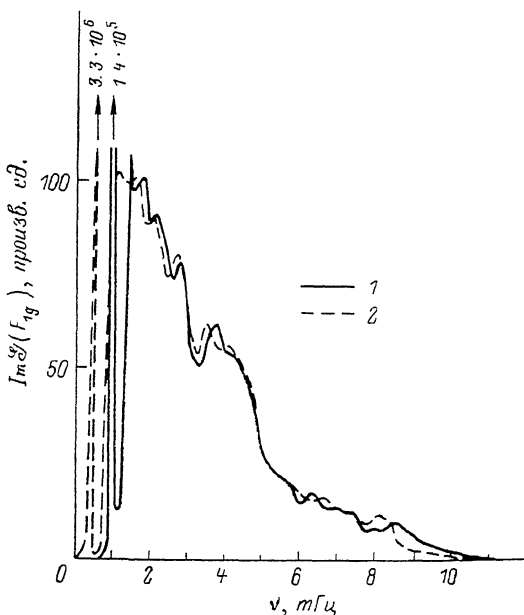


Рис. 3. Мнимая часть $\mathcal{S}(F_{1g})$, иллюстрирующая появление низкочастотных резонансов.

1 — 260, 2 — 165 К. $\Delta B/B = -0.15$ при 260 К.

ний F_{1v} слабая и перекликается с найденной в [13]. Это связано с тем, что речь идет об относительно высокочастотных колебаниях, где температурная зависимость мягкой моды (область низких частот) маскируется слабой температурной зависимостью спектра других ветвей. Специфическое «мягкое» поведение этих локальных частот отсутствует. Условия на возникновение локальных колебаний F_{1v} жесткие.

Высокочастотный участок фонового спектра определяется в значительной степени колебаниями симметрии A_{1g} , и в связи с этим условия возникновения полносимметричных локальных колебаний существенно менее жесткие. Для появления щелевой моды требуется $\Delta A/A = -0.3$, а высокочастотного локального колебания лишь $\Delta A/A = 0.04$. Для локальных E_g -колебаний оба эти значения составляют около 50 %, т. е. щелевое и высокочастотное локальные колебания появляются одновременно.

Нечетные локальные колебания симметрии F_{1u} (как и у полярной псевдомягкой моды), в которых смещается и сама примесь, были рассмотрены

в модели изотопического замещения. Условие (6) имеет в этом случае простой вид $Q_c = 1 - [\omega^2 \operatorname{Re} G(F_{1c}, \omega^2)]^{-1}$. При 260 К для щелевой моды $Q_c = 0.59$, а для высокочастотной $Q_c = 0.48$. Эти условия следует также расценить как достаточно жесткие. Температурные зависимости локальных частот напоминают полученные для колебаний F_{1c} .

Температурные зависимости самих условий возникновения локальных колебаний слабые, они более заметны для щелевых мод.

При замещении кислорода O^{16} более легкими изотопами с массовыми числами 11, 13, 14, 15 значения Q соответственно равны 0.69, 0.81, 0.875, 0.94. Расчет показал, что, за исключением случая O^{15} , над верхней границей фононного спектра следует ожидать появления локальных колебаний со сдвигом частот 2.0, 0.7, 0.3 ТГц соответственно. Экспериментальное исследование инфракрасных спектров SrTiO_3 с изотопическим замещением кислорода представляло бы очевидный интерес.

В аспекте проявления температурной зависимости мягкой моды в локальной динамике дефекта наибольший интерес представляют низкочастотные резонансы симметрии F_{1g} . В этих целях была рассчитана мнимая часть возмущенной симметризованной функции Грина [14]

$$\operatorname{Im} \mathcal{G}(\sigma) = \operatorname{Im} G(\tau) [(1 - \lambda_1)^2 + \lambda_2^2]^{-1},$$

$$\lambda_1 = \Delta D(\tau) \operatorname{Re} G(\tau), \quad \lambda_2 = \Delta D(\tau) \operatorname{Im} G(\tau), \quad (7)$$

дающая возмущенную парциальную плотность состояний. Она определяет, например, соответствующую часть спектра комбинационного рассеяния.

На рис. 3 приведено $\operatorname{Im} \mathcal{G}(F_{1g})$ для $\Delta B/B = -0.15$ при двух температурах. Как видно, это умеренное уменьшение силовых постоянных приводит к возникновению ярко выраженных низкочастотных резонансов. Частоты резонансов уменьшаются с температурой («размягчаются») под влиянием мягкой моды ожидаемым образом.

Итак, ярко выраженных температурных проявлений от наличия в спектре кристалла мягких или псевдомягких мод следует ожидать только в относительно низкочастотной области спектра.

Авторы благодарят Г. С. Завта за ценные обсуждения.

Л и т е р а т у р а

- [1] Кристофель Н. Н., Ребане Л. А. Тр. Ин-та физики АН ЭССР, 1978, № 48, с. 64—84.
- [2] Кристофель Н. Н. Препринт F-21. Тарту, 1984, с. 3—14.
- [3] Леванюк А. П., Осипов В. В., Сигов А. С., Собянин А. А. ЖЭТФ, 1979, т. 76, № 1, с. 345—368.
- [4] Levanyuk A. P., Sigov A. S., Sobyannin A. A. Light Scattering near Phase Transitions / Ed. M. Z. Cummins. North—Holland, 1983, p. 129—168.
- [5] Кристофель Н. Н. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. М.: Наука, 1974. 336 с.
- [6] Прозандеев С. А., Фисенко А. В., Саченко В. П. УФЖ, 1984, т. 29, № 9, с. 1338—1341.
- [7] Fisenko A. V., Prosandeev S. A., Sachenko V. P. Phys. St. Sol., 1986, vol. 137b, N 1, p. 187—197.
- [8] Moretti P., Michel-Calendini F. M. Phys. Rev., 1987, vol. 36B, N 7, p. 3522—3527.
- [9] Oitmaa J., Maradudin A. A. Sol. St. Commun., 1969, vol. 7, N 4, p. 407—409.
- [10] Schmidt H., Schwabl F. Lattice Dynamics, Intern. Conf. Paris / Ed. M. Balkanski, Flammarion Sci., 1977, p. 743—750.
- [11] Höck K.-H., Schäfer R., Bock H., Thomas H. Lattice Dynamics, Intern. Conf. Paris / Ed. M. Balkanski, Flammarion Sci., 1977, p. 745—747.
- [12] Аксенов В. Л., Дидык А. Ю. ФТТ, 1984, т. 26, № 8, с. 2437—2442.
- [13] Wiesen B., Weyrich K. M., Siems R. Phys. Rev., 1987, vol. 36B, N 6, p. 3175—3181.
- [14] Марадудин А. А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Мир, 1968. 432 с.
- [15] Cowley R. A. Phys. Rev., 1964, vol. 134 A, N 4, p. 981—997.
- [16] Stirling W. G. J. Phys. C, 1972, vol. 5, N 19, p. 2711—2730.
- [17] Shirane G., Yamada Y. Phys. Rev., 1969, vol. 177, N 2, p. 858—863.
- [18] Raubenheimer L. J., Gilat G. Phys. Rev., 1967, vol. 157, N 3, p. 586—599.

Институт физики АН ЭССР
Тарту

Поступило в Редакцию
29 марта 1988 г.
В окончательной редакции
13 июня 1988 г.