

©1993

## ЛОКАЛЬНАЯ ДИНАМИКА РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛОВ ТИПА ФЛЮОРИТА С ПРИМЕСЯМИ ЗАМЕЩЕНИЯ В РАМКАХ ОБОЛОЧЕЧНОЙ МОДЕЛИ

*И. В. Игнатьев*

В рамках оболочечной модели динамики решетки разработан метод расчета плотности различных типов колебаний, возмущенных внедрением примесного иона. Получены выражения для расчета плотности возмущенных (дефектных) колебаний остовов и оболочек ионов. Для кристаллов со структурой флюорита построена модель дефекта, учитывающая изменение статических и динамических свойств решетки в пределах комплекса  $AB_8$  при замещении основного иона решетки (катиона А) на примесный ион. Для кристалла  $BaF_2$  проведены расчеты спектров дефектных колебаний симметрии  $\Gamma_{4u}$  комплекса  $AB_8$ . Исследована зависимость степени локализации колебаний от параметров дефекта. Показано, что для достаточно сильно локализованных колебаний спектр абсолютных смещений оболочек ионов сильно отличается от спектра смещений остовов ионов.

В настоящее время существует определенная непоследовательность в подходах к описанию динамики решетки идеального ионного кристалла и кристалла с дефектом. При анализе колебаний идеального кристалла общепризнанным является учет поляризуемости ионов, что в рамках оболочечной модели обеспечивается рассмотрением движения остовов и оболочек ионов. При анализе локализованных колебаний кристалла, однако, рассматривается только движение остовов ионов  $[1-4]$ . Эта непоследовательность оправдана в тех случаях, когда необходимо получить лишь качественное представление о колебаниях решетки вблизи дефекта и когда поляризуемость ионов невелика. Такой подход позволяет сильно упростить задачу. Однако при количественном анализе экспериментальных данных этот подход может оказаться неприемлемым, поскольку при изучении многих физических процессов, таких как ИК поглощение света, комбинационное рассеяние света, электронно-колебательные переходы и т.д., интерес представляет поведение внешних электронов, составляющих подвижные оболочки ионов.

В данной работе мы покажем, что для локализованных колебаний в принципе возможен точный учет движения оболочек ионов. Мы последовательно рассмотрим вопрос о построении матрицы возмущения для динамических уравнений оболочечной модели и вычислении функций Грина для колебаний остовов и оболочек ионов примесного кристалла. Общий подход мы иллюстрируем анализом колебаний дефектной области кристалла (дефектных колебаний) со структурой флюорита, в котором катион замещен изовалентной примесью. Здесь мы рассмотрим только колебания с симметрией  $\Gamma_{4u}$  (относительно точечной группы симметрии

дефекта  $O_h$ ), поскольку они наиболее активны в вибронных спектрах кристаллов, активированных редкоземельными ионами [5,6]. Пример расчета структуры вибронных спектров для кристаллов  $BaF_2:Sm^{2+}$  и  $BaF_2:Tu^{2+}$  с учетом движения оболочек ионов и локальных искажений динамики решетки содержится в статье [7].

## 1. Функции Грина

Как известно, для получения всех необходимых характеристик дефектных колебаний достаточно вычислить соответствующие фоновные функции Грина. Матрица функций Грина дефектного кристалла  $G^f$  вычисляется через матрицу аналогичных функций идеального кристалла  $G$  методом, развитым Лифшицем [8]

$$G^f = (E + G\delta L)^{-1}G. \quad (1)$$

Здесь  $\delta L$  — матрица возмущения динамической матрицы  $L$  идеального кристалла при внесении дефекта

$$L^f = L + \delta L, \quad (2)$$

$E$  — единичная матрица.

Формальное выражение (1) становится пригодным для практических вычислений лишь в случае, если матрица возмущения  $\delta L$  имеет конечный (и небольшой) размер. В случае оболочечной модели, если интересоваться только колебаниями остовов ионов, матрица  $\delta L$  становится бесконечной уже для изовалентной примеси замещения. Действительно, рассмотрим уравнения динамики оболочечной модели в их стандартном виде (см., например, [9], гл. 4)<sup>1</sup>

$$\begin{aligned} M\omega^2 \mathbf{U} &= \Phi_{cc} \mathbf{U} + \Phi_{cs} \mathbf{W}, \\ 0 &= \Phi_{sc} \mathbf{U} + \Phi_{ss} \mathbf{W}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\mathbf{U}$  — вектор смещений остовов, а  $\mathbf{W}$  — вектор смещений оболочек относительно остовов ионов;  $M$  — диагональная матрица масс ионов. Матрицы силовых постоянных  $\Phi_{ij}$  выражаются через матрицы ближнего действия  $R$  и кулоновского взаимодействия  $^2 C$

$$\begin{aligned} \Phi_{cc} &= R + ZCZ, & \Phi_{cs} &= R + ZCY, \\ \Phi_{sc} &= R + YCZ, & \Phi_{ss} &= R + k + Y\tilde{C}Y, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $Z$  и  $Y$  — диагональные матрицы зарядов остовов и оболочек ионов соответственно,  $k$  — диагональная матрица констант связи остов — оболочка. Исключая смещения оболочек  $\mathbf{W}$  из уравнений (3), мы получаем уравнение для смещений остовов ионов  $\mathbf{U}$

$$L_c \mathbf{U} = 0, \quad (5)$$

<sup>1</sup> Величины, относящиеся к остовам и оболочкам, мы будем отмечать, если это необходимо, индексами  $s$  и  $c$  соответственно.

<sup>2</sup> Мы рассматриваем простой вариант модели, используемый для кристаллов со структурой флюорита, в котором учитывается ближнего действия только между оболочками ионов.

где динамическая матрица  $L_c$  имеет достаточно сложный вид

$$L_c = M\omega^2 - (\Phi_{cc} - \Phi_{cs}\Phi_{ss}^{-1}\Phi_{sc}). \quad (6)$$

Для изовалентной примеси замещения происходит локальное возмущение близкого действия в ее окрестности

$$R^f = R + \delta R, \quad (7)$$

т.е. матрица  $\delta R$  имеет конечный размер. Однако вследствие сложной зависимости (6) динамической матрицы  $L_c$  от матрицы близкого действия  $R$  матрица  $\delta L_c$  становится бесконечной ( за счет второго слагаемого в скобке выражения (6), обусловленного поляризуемостью иона ), что и подтверждает сказанное выше.

Указанную трудность можно обойти, если рассматривать движение не только остовов, но и оболочек ионов. Для этого оболочки ионов можно рассматривать как независимые составляющие кристаллической решетки с маленькой массой  $m$  и решать динамическую задачу для обобщенного вектора смещений, включающего в себя смещения остовов и оболочек ионов. Динамическая матрица такой задачи имеет вид <sup>3</sup>

$$L = \begin{pmatrix} M\omega^2 - \Phi_{cc} & -\Phi_{cs} \\ -\Phi_{sc} & m\omega^2 - \Phi_{ss} \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Матрица близкого действия  $R$  уже относительно простым образом входит в матрицу  $L$ , поэтому возмущение близкого действия (для случая изовалентной примеси) описывается матрицей  $\delta L$  конечного, хотя и вдвое большего, чем в случае модели жестких ионов, размера.

Основная трудность вычисления функций Грина дефектных колебаний по формуле (1) при таком подходе к рассматриваемой задаче переносится на вычисление большого (в общем случае) количества функций Грина колебаний остовов и оболочек идеального кристалла. Так, если возмущение затрагивает  $n$  типов колебаний дефектной области кристалла, то с учетом движения оболочек ионов количество колебаний удваивается, а количество функций Грина, которое необходимо вычислить, равно  $n(2n + 1)$ .

Вторая трудность, которая на первый взгляд имеется в данном подходе, связана с решением задачи на собственные значения с динамической матрицей (8), когда, казалось бы, необходимо проводить подробные вычисления частот и векторов поляризации не только для фоновой, но и для нефизичной высокочастотной области спектра. В действительности это не так. Как легко показать, высокочастотные колебания оболочек ионов создают эффективную диэлектрическую проницаемость среды для остовов ионов. С математической точки зрения это сводится к модификации только вещественных частей функций Грина колебаний оболочек ионов, в которых появляются постоянные добавки в фоновой области

<sup>3</sup> Отметим, что неинерциальность системы отсчета для оболочек (смещения оболочек  $\mathbf{W}$  вычисляются относительно смещений остовов) дает лишь малую поправку порядка  $mM^{-1}$ , которая исчезает при  $m \rightarrow 0$ .

частот, не исчезающие при  $m \rightarrow 0$ . Для их вычисления достаточно выполнить очень грубое решение задачи с матрицей (8) (см. раздел 3). В остальном вид функций Грина в фоновой области частот остается без изменений, поэтому подробные вычисления частот и векторов поляризации нужно проводить лишь для фоновой области спектра. При этом для вычисления колебаний остовов ионов достаточно использовать уравнение (5), а смещения оболочек находить из второго из уравнений (3).

Вычисления функций Грина дефектных колебаний, как известно [1], значительно упрощаются, если перейти от узельных смещений к их линейным (симметризованным) комбинациям  $Q(\Gamma)$ , преобразующимся по неприводимым представлениям  $\Gamma$  точечной группы симметрии примесного центра

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}_c(\Gamma) &= T(\Gamma)\mathbf{U}, \\ \mathbf{Q}_s(\Gamma) &= T(\Gamma)\mathbf{W}, \end{aligned} \quad (9)$$

где  $T(\Gamma)$  — прямоугольная матрица преобразования.

Полносимметричное возмущение решетки может смешивать только колебания одинаковой симметрии, поэтому выражение (1) распадается на независимые выражения для каждого представления  $\Gamma$

$$G^f(\Gamma) = (E + G(\Gamma)\delta L(\Gamma))^{-1}G(\Gamma), \quad (10)$$

где  $G(\Gamma)$  — матрица функций Грина смещений симметрии  $\Gamma$ , а дефектная матрица  $\delta L(\Gamma)$  вычисляется по формуле

$$\delta L(\Gamma) = T(\Gamma)^{-1}\delta L T(\Gamma). \quad (11)$$

Размерность матрицы  $\delta L(\Gamma)$  определяется количеством смещений одинаковой симметрии  $\Gamma$  в дефектной области кристалла и при высокой симметрии позиции примеси значительно ниже размерности матрицы  $\delta L$ .

Из общего матричного выражения (10) легко получить пригодное для практических расчетов выражение для функций Грина  $G_{ij}^f(\Gamma)$  смещений  $i$  и  $j$

$$G_{ij}^f(\Gamma) = G_{ij}(\Gamma) - \sum_{k,m} G_{ik}(\Gamma) [\delta L(\Gamma)(E + G_d(\Gamma)\delta L(\Gamma))^{-1}]_{km} G_{mj}(\Gamma). \quad (12)$$

Если же одно из смещений (например,  $i$ ) или оба принадлежат дефектной области кристалла, то выражение упрощается

$$\begin{aligned} G_{ij}^f(\Gamma) &= \sum_k [(E + G_d(\Gamma)\delta L(\Gamma))^{-1}]_{ik} G_{kj}(\Gamma), \\ G_{ji}^f(\Gamma) &= G_{ji}^f(\Gamma). \end{aligned} \quad (13)$$

В выражениях (12) и (13) суммирование проводится по всем смещениям симметрии  $\Gamma$  в дефектной области кристалла;  $G_d(\Gamma)$  есть матрица функций Грина смещений симметрии  $\Gamma$  дефектной области кристалла и имеет ту же размерность, что и матрица  $\delta L(\Gamma)$ .

Методы расчета функций Грина смещений идеального кристалла, входящих в выражения (12), (13), хорошо известны (см., например, [10], гл. 2). При решении динамической задачи вычисляются только мнимые части функций Грина

$$\text{Im } G_{ij}(\Gamma, \omega) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}j} \langle 0|Q_i(\Gamma)|\mathbf{q}j\rangle \langle \mathbf{q}j|Q_j(\Gamma)|0\rangle \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}j}). \quad (14)$$

Матричные элементы симметризованных смещений на колебательных волновых функциях бесфонового  $|0\rangle$  и однофонового  $|\mathbf{q}j\rangle$  состояний выражаются через линейные комбинации матричных элементов узельных смещений (согласно (9)) и далее через собственные векторы и собственные частоты колебаний согласно известным формулам. Суммирование проводится по всем фоновым модам, характеризваемым волновым вектором  $\mathbf{q}$  и номером дисперсионной ветви  $j$ .

Вещественные части функций Грина вычисляются из дисперсионных соотношений [10].

Для высокочастотных колебаний, как отмечалось выше, необходимо вычислить лишь вещественную часть функций Грина смещений оболочек при нулевом значении частоты

$$\text{Re } G_{i,j}(\Gamma, 0) = -\frac{2}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}j} \frac{1}{\omega_{\mathbf{q}j}} \langle 0|Q_i(\Gamma)|\mathbf{q}j\rangle \langle \mathbf{q}j|Q_j(\Gamma)|0\rangle. \quad (15)$$

Суммирование в (15) проводится только по высокочастотным модам колебаний.

В практических расчетах удобно рассматривать симметризованные смещения самого примесного иона и смещения ионов каждой из его координатных сфер по отдельности. В этом случае матрица преобразования  $T(\Gamma)$  легко находится методами теории групп, а также путем дополнительной ортогонализации для тех координатных сфер, для которых имеется несколько смещений данной симметрии  $\Gamma$ . Кроме того, для функций Грина смещений остовов ионов в этом случае существуют простые условия нормировки

$$\frac{2M_i}{\pi} \int_0^{\infty} \text{Im } G_{ij}(\Gamma, \omega) \omega d\omega = \delta_{ij}. \quad (16)$$

Важно, что эти условия выполняются и для функций Грина дефектных колебаний,<sup>4</sup> что дает хороший способ контроля правильности вычислений.

Для смещений оболочек ионов таких условий нормировки нет, поскольку основная интенсивность их функций Грина сосредоточена в высокочастотной области спектра.

Выражения (9)–(16) достаточны для решения поставленной задачи, если определена модель дефекта  $\delta L$ .

<sup>4</sup> Для  $i = 0$  в выражении (16) в этом случае стоит масса примесного иона, а не основного иона решетки.

## 2. Модель дефекта

Изовалентное замещение основного иона решетки примесным ионом может сопровождаться следующими статическими и динамическими искажениями решетки.

а) Полносимметричной деформацией решетки, затрагивающей одну или несколько координатных сфер примеси.

б) Статической поляризацией ионов ближайшего окружения (лигандов) примеси.

в) Изменением короткодействующих сил взаимодействия между примесным ионом и лигандами, а также между основными ионами решетки в окрестности примеси.

г) Изменением динамических свойств решетки, связанным с отличием поляризуемости примесного иона от поляризуемости замещенного иона решетки.

д) Изменением динамических свойств решетки, связанным с отличием массы примесного иона от массы замещенного иона решетки.

Здесь мы рассмотрим влияние всех перечисленных факторов на динамику решетки, за исключением статической поляризации лигандов. Ее учет не представляет принципиальных затруднений, однако требует перехода к другим динамическим уравнениям с абсолютными смещениями остовов ( $U^c = U$ ) и оболочек ( $U^s = U + W$ ) ионов [9].

Полносимметричная деформация решетки обуславливает изменение кулоновского взаимодействия  $\delta C$ , а также часть изменения ближкодействия  $\delta R_1$  за счет изменения расстояний между ионами. Другая часть  $\delta R_2$  обусловлена отличием электронной оболочки примесного иона от оболочки замещаемого (основного) иона. Различие поляризуемостей примесного и основного ионов описывается изменением заряда оболочки  $\delta Y_0$  и константы связи остов-оболочка  $\delta k_0$ . Однако, поскольку для оболочечной модели характерна тесная корреляция между  $Y$  и  $k$  [11], можно рассматривать только изменение  $\delta k_0$ . Наконец, различие масс примесного и основного ионов дает дефект массы  $\delta M_0$ .

В рамках рассмотренной модели легко, исходя из общего вида динамических уравнений (3), написать выражение для дефектной матрицы

$$\delta L = \begin{pmatrix} \delta M \omega^2 - (\delta R + Z \delta C Z) & -(\delta R + Z \delta C Y) \\ -(\delta R + Y \delta C Z) & -(\delta R + \delta k + Y \delta C Y) \end{pmatrix}. \quad (17)$$

Дальнейшая детализация выражения для  $\delta L$  возможна для конкретного типа кристалла.

В кристаллах типа флюорита примесный ион, замещающий катион решетки, находится в позиции с симметрией  $O_h$ . Ближайшее окружение примесного иона составляют 8 анионов решетки, расположенных в вершинах куба (рис. 1).

Мы будем предполагать, что существенные изменения свойств решетки происходят лишь в пределах комплекса  $AB_8$ , так как изменение расстояний между ионами в следующих координатных сферах примеси значительно меньше вследствие релаксации решетки [12].

Среди 27 возможных смещений комплекса  $AB_8$  имеются три трехкратно вырожденных смещения симметрии  $\Gamma_{4u}$ . Мы их выберем так, как показано на рис. 1. Соответствующая матрица преобразования  $T(\Gamma_{4u})$  приведена в табл. 1.

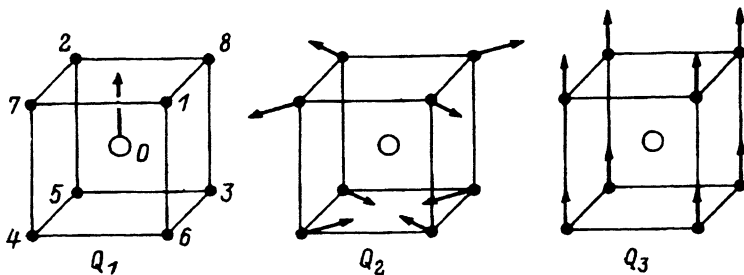


Рис. 1. Смещения  $Q_i$  симметрии  $\Gamma_{4u}$  ионов комплекса  $AB_8$  в кристалле со структурой флюорита.

Показана только одна из компонент смещений ( $z$ ), остальные компоненты получаются поворотом комплекса вдоль осей симметрии  $C_{4x}$  и  $C_{4y}$ . Цифрами указана принятая в работе нумерация ионов: 0 — для иона А, 1-8 — для ионов В.

Таблица 1

Матрица преобразования  $T(\Gamma_{4u})$  для комплекса  $AB_8$ .

Матричные элементы для ионов  $B_j$  и  $B_{j+4}$  ( $j = 1, \dots, 4$ ) совпадают и поэтому в таблице не показаны.

Координаты ионов  $r_{j+4} = -r_j$ . Нумерация ионов показана на рис. 1.

	Номер иона					Множитель
	0	1	2	3	4	
Координата	(0 0 0)	(1 1 1)	(-1 -1 1)	(-1 1 -1)	(1 -1 -1)	$\tau_0/2$
$T_1(\Gamma_{4u})$	1 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	1
	0 1 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	1
	0 0 1	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	1
$T_2(\Gamma_{4u})$	0 0 0	0 1 1	0 1 -1	0 -1 1	0 -1 -1	1/4
	0 0 0	0 0 1	1 0 -1	-1 0 -1	-1 0 1	1/4
	0 0 0	1 1 0	-1 -1 0	1 -1 0	-1 1 0	1/4
$T_3(\Gamma_{4u})$	0 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	$1/\sqrt{8}$
	0 0 0	0 1 0	0 1 0	0 1 0	0 1 0	$1/\sqrt{8}$
	0 0 0	0 0 1	0 0 1	0 0 1	0 0 1	$1/\sqrt{8}$

Дефектная матрица  $\delta L(\Gamma_{4u})$ , получающаяся после выполнения преобразования (11), имеет вид

$$\delta L(\Gamma_{4u}) = \delta \tilde{L}(\Gamma_{4u}) \cdot E_3, \quad (18)$$

где  $E_3$  — единичная матрица размерности 3, а  $\delta \tilde{L}(\Gamma_{4u})$  имеет блочную структуру (17), в которой над каждой из матриц выполнено преобразование (11). Матрицы  $\delta M(\Gamma_{4u})$  и  $\delta k(\Gamma_{4u})$  имеют по одному ненулевому

матричному элементу

$$\delta M(\Gamma_{4u}) = \begin{pmatrix} \delta M_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \delta k(\Gamma_{4u}) = \begin{pmatrix} \delta k_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (19)$$

Выражение для матриц  $\delta R(\Gamma_{4u})$  получается из явного вида элементов матрицы близкого действия

$$R \begin{pmatrix} l & k & \alpha \\ l' & k' & \beta \end{pmatrix} = - \left\{ (A_i - B_i) \frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} + B_i \delta_{\alpha\beta} \right\}_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_{lk}-\mathbf{r}_{l'k'}}, \quad lk \neq l'k',$$

$$R \begin{pmatrix} l & k & \alpha \\ l & k & \beta \end{pmatrix} = - \sum'_{l'k'} R \begin{pmatrix} l & k & \alpha \\ l' & k' & \beta \end{pmatrix}. \quad (20)$$

Здесь  $A_i$  и  $B_i$  — константы близкого действия, характеризующие взаимодействие катиона и аниона ( $i = 1$ ), ближайших соседних (вдоль ребра куба; рис. 1) анионов ( $i = 2$ ) и следующих ближайших соседних (вдоль диагонали грани куба) анионов ( $i = 4$ ). Вектор  $\mathbf{r}_{lk}$  определяет равновесное положение ионов в кристалле. Индекс  $l$  нумерует ячейки кристаллической решетки, а индекс  $k$  — ионы в ячейке.

Изменение близкого действия  $\delta R$  описывается изменением только констант близкого действия  $\delta A_i$  и  $\delta B_i$ , поскольку при полносимметричной деформации решетки в окрестности примеси углы между направлениями и, следовательно, направляющие косинусы  $r_\alpha/r$  не изменяются.

Выражение для недиагональных элементов матриц кулоновского взаимодействия можно записать в виде, аналогичном (20), если умножить их на матрицы зарядов  $Z$  и  $Y$  и ввести соответствующие определения констант  $A_i$  и  $B_i$ . Например, для матрицы  $ZCZ$  получаем

$$ZCZ \begin{pmatrix} l & k & \alpha \\ l' & k' & \beta \end{pmatrix} = - \left\{ (A_i^{zz} - B_i^{zz}) \frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} + B_i^{zz} \delta_{\alpha\beta} \right\}_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_{lk}-\mathbf{r}_{l'k'}}, \quad lk \neq l'k', \quad (21)$$

где

$$A_1^{zz} = Z_A \frac{2e^2}{r_1^3} Z_B, \quad A_2^{zz} = Z_B \frac{2e^2}{r_2^3} Z_B,$$

$$A_4^{zz} = Z_B \frac{2e^2}{r_4^3} Z_B, \quad B_i^{zz} = -\frac{1}{2} A_i^{zz}, \quad (22)$$

$e$  — заряд электрона.

Диагональные элементы матриц кулоновского взаимодействия для совершенного кристалла типа флюорита равны нулю в силу высокой симметрии позиции каждого иона решетки [13]. Однако при деформации решетки происходит понижение симметрии позиции анионов в комплексе  $AV_8$ , вследствие чего диагональные элементы становятся отличными от нуля и должны вычисляться на основании общих выражений [9] через сумму недиагональных матричных элементов.

Изменение кулоновского взаимодействия обусловлено изменением расстояний  $r_i$  между ионами и описывается изменением констант  $\delta A_i^{qq'}$

$$\delta A_i^{qq'} = -3 \frac{\delta r_0}{r_0} A_i^{qq'}, \quad q, q' = Z, Y, \quad (23)$$



Матрицы возмущения близкого действия и кулоновского взаимодействия для колебаний симметрии  $\Gamma_{4u}$ .

Ниже каждой матрицы приведены обозначения, использованные при написании матричных элементов; для элементов кулоновских матриц использовано общее обозначение  $D = -3 \frac{\delta r_0}{r_0} \frac{e^2}{V}$

Матрица	Матричные элементы		
$\delta R(\Gamma_{4u})$	$\frac{8}{3}a$ $-\frac{4}{3}b$ $-\frac{2\sqrt{2}}{3}a$	$-\frac{4}{3}b$ $\frac{1}{3}(a+b) + 2(\delta A_2 + \delta B_2 + \delta A_4 + \delta B_4)$ $\frac{\sqrt{2}}{3}b$	$-\frac{2\sqrt{2}}{3}a$ $\frac{\sqrt{2}}{3}b$ $\frac{1}{3}a$
	$a = \delta A_1 + 2\delta B_1, \quad b = \delta A_1 - \delta B_1$		
$Z\delta C'Z(\Gamma_{4u})$	0 $-2\delta A_1^{zz}$ 0	$-2\delta A_1^{zz}$ $\frac{1}{2}\delta A_1^{zz} + \delta A_2^{zz} + \delta A_4^{zz}$ $\frac{1}{\sqrt{2}}\delta A_1^{zz}$	0 $\frac{1}{\sqrt{2}}\delta A_1^{zz}$ 0
	$\delta A_1^{zz} = DZ_A \frac{32}{3\sqrt{3}}Z_B, \quad \delta A_2^{zz} = DZ_B 4Z_B, \quad \delta A_4^{zz} = DZ_B \sqrt{2}Z_B$		
$Z\delta CY(\Gamma_{4u})$	0 $-2\delta A_1^{zy}$ 0	$-2\delta A_1^{zy}$ $\frac{1}{2}\delta A_1^{zy} + \delta A_2^{zy} + \delta A_4^{zy}$ $\frac{1}{\sqrt{2}}\delta A_1^{zy}$	0 $\frac{1}{\sqrt{2}}\delta A_1^{zy}$ 0
	$\delta A_1^{zy} = DZ_A \frac{32}{3\sqrt{3}}Y_B, \quad \delta A_1^{yz} = DY_A \frac{32}{3\sqrt{3}}Z_B,$ $\delta A_2^{zy} = DZ_B 4Y_B, \quad \delta A_4^{zy} = DZ_B \sqrt{2}Y_B$		
$Y\delta CY(\Gamma_{4u})$	0 $-2\delta A_1^{yy}$ 0	$-2\delta A_1^{yy}$ $\frac{1}{2}\delta A_1^{yy} + \delta A_2^{yy} + \frac{1}{4}(3\delta A_4^{yy} + \delta A_4^{yy})$ $\frac{1}{\sqrt{2}}\delta A_1^{yy} + \frac{3}{\sqrt{8}}c$	0 $\frac{1}{\sqrt{2}}\delta A_1^{yy} + \frac{3}{\sqrt{8}}c$ 0
	$\delta A_1^{yy} = DY_A \frac{32}{3\sqrt{3}}Y_B, \quad \delta A_2^{yy} = DY_B 4Y_B,$ $\delta A_4^{yy} = DY_B \sqrt{2}Y_B, \quad c = \delta A_4^{zy} - \delta A_4^{yy}$		

где  $r_0$  — половина постоянной решетки.

Явные выражения для элементов матриц  $\delta R(\Gamma_{4u})$ ,  $Z\delta C'Z(\Gamma_{4u})$ ,  $Z\delta C'Y(\Gamma_{4u})$  и  $Y\delta\tilde{C}'Y(\Gamma_{4u})$ , полученные из выражений (20)–(23) с помощью преобразования (11), приведены в табл. 2.

### 3. Расчет и обсуждение результатов

Для иллюстрации приведенных выражений вычислим мнимые части функций Грина смещений  $Q_1(\Gamma_{4u})$ ,  $Q_2(\Gamma_{4u})$ ,  $Q_3(\Gamma_{4u})$  комплекса  $AB_8$  для кристалла  $BaF_2$  (рис. 1). Они определяют плотности этих смещений и необходимы для описания экспериментально наблюдаемых вибронных спектров [7].

Чтобы сократить количество варьируемых параметров, предположим, что отличие электронной оболочки примесного иона от оболочки замещаемого иона решетки вызывает изменение близкодействия только между примесным ионом и соседними анионами и может быть описано параметром  $\delta A_1$ . Параметр  $B_1$  мал по абсолютной величине, и мы пренебрежем его изменением.

Предположим далее, что изменение близкодействия между ионами фтора в комплексе  $AB_8$  целиком обусловлено изменением расстояний между ионами, а параметры  $\delta A_i$  и  $\delta B_i$  пропорциональны  $\delta r_0$ . Коэффициенты пропорциональности можно найти из поведения констант близкодействия в гомологическом ряду кристаллов  $CaF_2$ – $SrF_2$ – $BaF_2$  [11]. Мы учтем только изменение параметра  $\delta A_2$

$$\delta A_2 = -4\delta r_0.$$

Значение параметра приведено в единицах  $e^2/V$ , где  $V$  — объем элементарной ячейки кристалла;  $\delta r_0$  измеряется в  $\text{Å}$ . Изменение остальных параметров мало по сравнению с изменением аналогичных параметров кулоновского взаимодействия (23), а модель динамики для кристалла  $BaF_2$  не настолько точна [7], чтобы учитывать малые величины.

Таким образом, имеются четыре варьируемых параметра  $\delta A_1$ ,  $\delta r_0$ ,  $\delta M_0$ ,  $\delta k_0$ , которые определяют возмущение динамики решетки.

Анализируемые ниже спектры рассчитаны по  $\approx 6000$  точек в  $1/48$  части зоны Бриллюэна с шагом  $2\text{ см}^{-1}$  по оси частот. При расчете постоянной добавки по формуле (15) решалась динамическая задача с матрицей  $L$ , определяемой выражением (8). При этом масса оболочек  $m$  выбиралась достаточно маленькой ( $m = 0.001$ ), так что результат не зависел от конкретного ее значения. Для получения достаточно точных значений  $\text{Re } G_{i,j}(\Gamma_{4u}, 0)$  потребовалось вычислить всего  $\approx 100$  точек в  $1/48$  части зоны Бриллюэна.

Мы провели расчеты спектров плотности смещений остовов и абсолютных смещений оболочек ионов для каждого симметризованного смещения  $Q_i(\Gamma_{4u})$  при различных значениях варьируемых параметров. Спектры плотности абсолютных смещений оболочек ( $Q_i = Q_{ic} + Q_{i,}$ ) вычислялись как линейные комбинации мнимых частей соответствующих функций Грина смещений остовов  $Q_{ic}$  и смещений оболочек  $Q_{i,}$  ионов

$$\text{Im } G_{ii} = \text{Im } G_{i,c} + 2 \text{Im } G_{i,c,i} + \text{Im } G_{i,i,}. \quad (24)$$

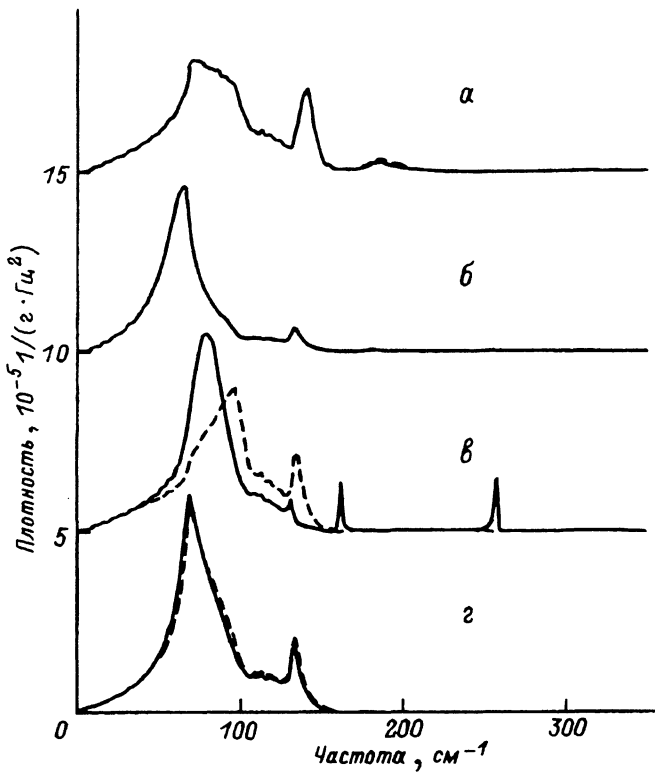


Рис. 2. Спектры плотности колебаний остовов (штриховая линия) и остовов + оболочек (сплошная линия) ионов в смещении  $Q_1$  в совершенном (а) и дефектном (б)-(г) кристаллах  $BaF_2$ .

Параметры дефекта:  $\delta M_0 = 100$  а.е.м. (б),  $\delta r_0 = -0.4 \text{ \AA}$  (в),  $\delta A_1 = -3e^2/V$  (г).

Типичный вид спектров для некоторых значений параметров дефекта, не очень близких к критическим (см. ниже), приведен на рис. 2-4. Отметим прежде всего общие закономерности поведения спектров.

При увеличении (по абсолютной величине) варьируемого параметра происходит вытягивание из плотности колебаний узких спектральных пиков, что свидетельствует о локализации колебаний. При этом нормировка функций Грина сохраняется с хорошей точностью (единицы процентов). Если такой пик вытягивается вблизи границы или щели в спектре, то увеличение варьируемого параметра вплоть до некоторого критического значения приводит к превращению пика в  $\delta$ -образную особенность спектра с полушириной в несколько  $\text{см}^{-1}$ , интенсивность которой резко падает при дальнейшем увеличении параметра. Одновременно происходит сильное нарушение нормировки функции Грина. Это связано с полной локализацией колебания и «выпадением» его из спектра. Подтверждением этому служит тот факт, что небольшое уширение спектров (с помощью свертки с функцией Гаусса) позволяет восстановить интенсивность пика и нормировку функции Грина при значении параметра, близком к критическому. Заметное превышение критического значения

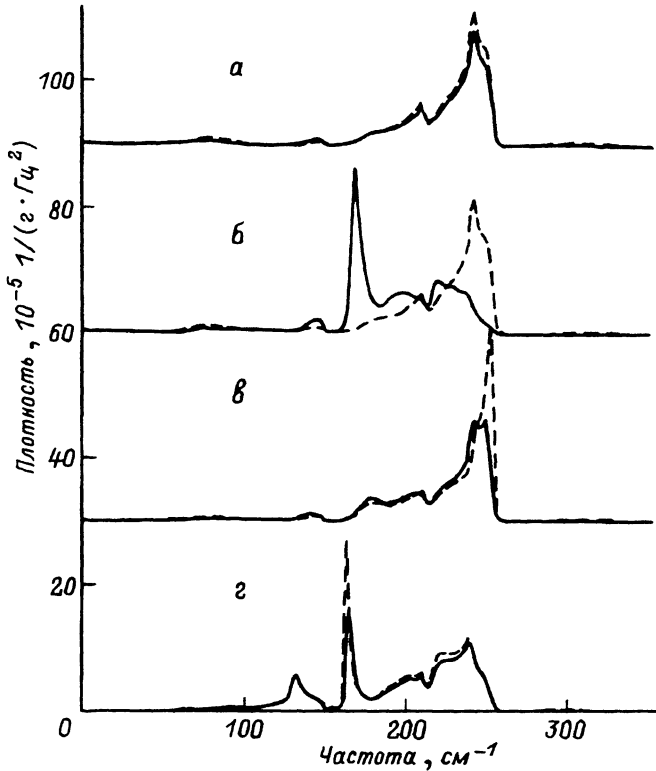


Рис. 3. Спектры плотности колебаний остовов (штриховая линия) и остовов + оболочек (сплошная линия) ионов в смещении  $Q_2$  в совершенном (а) и дефектном (б-г) кристаллах  $BaF_2$ .

$\delta k_0 = -4000 e^2/V$  (б),  $\delta r_0 = 0.08 \text{ \AA}$  (в),  $\delta A_1 = -3.5 e^2/V$  (г).

параметра (на несколько процентов) приводит к необратимому нарушению нормировки функции Грина.

В совершенном кристалле  $BaF_2$  плотности смещений остовов и оболочек ионов практически совпадают (рис. 2-4, а), что обусловлено невысокой поляризуемостью ионов F и Ba. Изменение варьируемых параметров, однако, приводит в большинстве случаев к резкому различию спектров смещения остовов и оболочек. Чувствительность каждого смещения к изменению параметров различна. Обсудим эти особенности поведения спектров для каждого варьируемого параметра.

$\delta M_0$ . Изменение массы приводит к вытягиванию узких пиков плотности в спектрах смещений  $Q_1(\Gamma_{4u})$  и  $Q_3(\Gamma_{4u})$  и практически не сказывается на смещении  $Q_2(\Gamma_{4u})$ . В смещении  $Q_1(\Gamma_{4u})$  движется сам примесный ион, поэтому влияние  $\delta M_0$  на это смещение естественно. В смещении  $Q_3(\Gamma_{4u})$  происходит синхронное движение всех анионов комплекса  $AB_8$  (рис. 1), что в грубом приближении эквивалентно (с точки зрения взаимодействия между ионами) смещению центрального иона. Это обуславливает сильную интерференцию смещений  $Q_1(\Gamma_{4u})$  и  $Q_3(\Gamma_{4u})$  (большую величину интерференционной функции Грина) и чувствительность  $Q_3(\Gamma_{4u})$  к изменению массы.

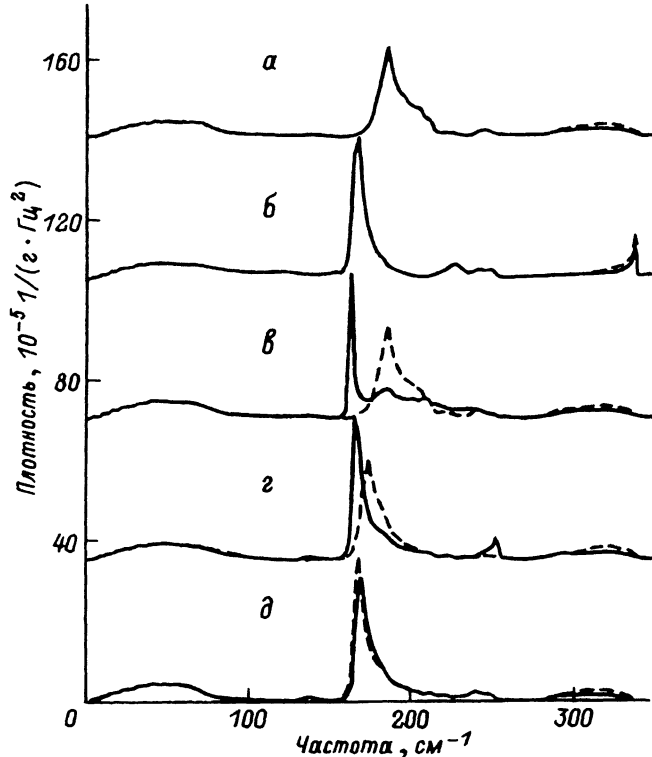


Рис. 4. Спектры плотности колебаний остовов (штриховая линия) и остовов + оболочек (сплошная линия) ионов в смещении  $Q_3$  в совершенном (а) и дефектном (б-д) кристаллах  $BaF_2$ .

Параметры дефекта:  $\delta M_0 = -100$  а.е.м. (б),  $\delta k_0 = -4500 e^2/V$  (в),  $\delta r_0 = -0.27 \text{ \AA}$  (г),  $\delta A_1 = -2.7 e^2/V$  (д).

Изменение массы не приводит к дополнительным (кроме исходных) отличиям плотностей смещений остовов и оболочек, что вполне естественно, поскольку дефект массы возмущает движение только остовов ионов.

$\delta k_0$ . Изменение константы связи остов-оболочка центрального иона сказывается только на смещениях оболочек лигандов. Этот парадоксальный на первый взгляд результат объясняется тем, что поляризуемость иона Ва значительно меньше поляризуемости ионов F. Влияние  $\delta k_0$  на смещения лигандов обусловлено их интерференцией со смещениями центрального иона (интерференционные функции Грина значительно более интенсивны, чем функция Грина смещения оболочки иона Ва). В целом чувствительность смещений оболочек к вариациям  $\delta k_0$  невелика. Важно однако отметить, что вариация  $\delta k_0$  никак не затрагивает смещения остовов и их спектр при любых значениях  $\delta k_0$  совпадает со спектром идеального кристалла. Поэтому сильное отличие механической поляризуемости примесного иона от поляризуемости иона Ва может приводить к большому различию смещений остовов и оболочек (рис. 3, 4).

$\delta r_0$ . Изменение расстояний между ионами достаточно сильно сказывается на всех трех типах смещений. Критические значения  $\delta r_0$  для каждого смещения определяются особенностями спектра его плотности и составляют не более 20% от  $r_0$ . Особенно чувствительно к изменению  $\delta r_0$  смещение  $Q_2(\Gamma_{4u})$ . Уже при  $\delta r_0 < -0.12 \text{ \AA}$  происходит полная локализация колебаний остовов, а при  $\delta r_0 < -0.24 \text{ \AA}$  локализация колебаний оболочек.

Смещения остовов и смещения оболочек по-разному реагируют на изменение  $\delta r_0$ , причем при значениях параметра, близких к критическим, их спектры сильно различаются между собой.

$\delta A_1$ . Изменение ближкодействия между центральным ионом и лигандами также приводит к возмущению всех трех типов смещений. Однако чувствительность смещений к изменению  $\delta A_1$  несколько ниже, чем к изменению  $\delta r_0$ . Спектры смещения оболочек, так же как и в предыдущем случае, достаточно сильно отличаются от спектров смещения остовов вблизи критических значений  $\delta A_1$ .

Использованный в работе метод позволяет точно учесть движение оболочек ионов при анализе локализованных колебаний в рамках оболочечной модели динамики решетки. Это в принципе позволяет в каждом конкретном случае провести экспериментальное исследование адекватности описания в рамках оболочечной модели движения внешних электронов ионов. Пример такого исследования содержится в следующей работе [7]. Отметим, что физическая содержательность понятия оболочки иона, введенного в оболочечной модели, до настоящего времени дискутировалась лишь в теоретическом плане (см., например, [14,15]).

Использованный метод в принципе может быть обобщен на другие динамические модели, тем или иным способом учитывающие движение внешних электронов ионов. Это дает дополнительную возможность сравнения качества различных динамических моделей.

Выполненное исследование показывает, что при значительной локализации колебаний движение оболочек может сильно отличаться от движения остовов. С физической точки зрения этот результат понятен. При сильной локализации колебаний интенсивность и ширина пика плотности состояний очень чувствительны к малым изменениям взаимодействия между ионами. Поэтому небольшие исходные отличия в спектрах смещений остовов и оболочек резко увеличиваются при локализации колебаний.

Построенная дефектная матрица для колебаний симметрии  $\Gamma_{4u}$  комплекса  $AV_8$  для кристаллов со структурой флюорита содержит небольшое количество параметров, имеющих ясный физический смысл. Это позволяет использовать ее для расчета структуры вибронных спектров и находить значения параметров, а также проводить априорную оценку значений параметров из результатов других экспериментов [7].

Проведенные расчеты показали, смещения ионов комплекса  $AV_8$  в кристалле  $VaF_2$  наиболее чувствительны к изменению размеров комплекса, что связано в первую очередь с быстрым изменением кулоновского взаимодействия между ионами. Этот результат демонстрирует важность тщательного учета изменения кулоновских сил в окрестности дефекта в ионных кристаллах.

Автор признателен В.В.Овсянkinу за плодотворное обсуждение результатов работы.

## Список литературы

- [1] Кристофель Н.Н. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. М.: Наука, 1974. 336 с.
- [2] Дудкин С.И. Функции Грина в теории поглощения света кристаллами. Киев: Наукова думка, 1983. 176 с.
- [3] Jeandel G., Warin A., Morlot G. // *Infrared Phys. (GB)*. 1984. V. 24. N 6. P. 527-530.
- [4] Клопов М.В., Кристофель Н.Н. // *ФТТ*. 1988. Т. 30. № 11. С. 3357-3361.
- [5] Hurrell J.P., Kam Z., Cohen E. // *Phys. Rev. B*. 1972. V. 6. N 5. P. 1999-2013.
- [6] Воронько Ю.К., Ларионов А.Л., Малкин Б.З. // *Опт. и спектр.* 1976. Т. 40. № 1. С. 86-92.
- [7] Игнатъев И.В., Овсянкин В.В. // *ФТТ. Наст. вып. С*. 2011-2024.
- [8] Лившиц И.М. // *УФН*. 1964. Т. 83. № 4. С. 617-663.
- [9] Venkataraman G., Feldkamp L.A., Sahni V.C. // *Dynamics of Perfect Crystals*. Massachusetts, Cambridge: MIT Press, 1975. 517 p.
- [10] Бетгер Х. Принципы динамической теории решетки. М.: Мир, 1986. 393 с.
- [11] Игнатъев И.В. // *ФТТ*. 1990. Т. 32. № 9. С. 2698-2704.
- [12] Fainstein C., Tovar M., Ramos C. // *Phys. Rev. B*. V. 25. N 5. P. 3039-3049.
- [13] Борн М., Кунь Х. Динамическая теория кристаллических решеток. М.: ИЛ, 1958. 488 с.
- [14] Sinha S.K. // *C.R.C. Cryt. Rev. Sol. St. Sci*. 1973. V. 4. N 3. P. 273-334.
- [15] Pirie J.D., Reid J.S. // *J. Phys. C*. 1981. V. 14. N 19. P. 2581-2584.

Санкт-Петербургский  
государственный университет

Поступило в Редакцию  
11 марта 1993 г.