

УДК 539.2:548

©1994

РЕЗОНАНСНЫЕ КОЛЕБАНИЯ В КРИСТАЛЛАХ NaCl-Ca²⁺*В.Г.Мазуренко, В.С.Кортюв*

В модели оболочек с помощью рекурсивного метода проведены расчеты частот квазилокальных колебаний, индуцируемых заряженными дефектами в кристалле NaCl-Ca²⁺. Исследована деформация фононного спектра кристалла NaCl примесью замещения Ca²⁺, катионной вакансией v_c и их комплексом Ca²⁺- v_c . Проведено сравнение вычисленных частот квазилокальных колебаний различных типов симметрии с экспериментально наблюдаемыми дополнительными пиками в спектрах комбинационного рассеяния кристаллов NaCl-Ca²⁺. Наблюдается хорошее согласие результатов расчетов с экспериментом.

Введение заряженных дефектов в ионные кристаллы вызывает деформацию решетки в значительной области кристалла из-за медленно спадающего кулоновского дальнего действия. В этом случае использование традиционного метода функции Грина для корректного расчета частот резонансных или локальных колебаний дефектов невозможно, что связано с необходимостью действий над матрицами больших размеров. В 60-70 годах были предприняты попытки разработки методов расчетов частот локализованных колебаний заряженных дефектов [1-4]. В работах [1,2] задача учета дальнего действия была решена для линейной цепочки с дефектами. Авторы работ [3,4] рассмотрели трехмерные кристаллы с заряженными дефектами. Однако дальнейшего развития эти работы не получили. Каких-либо расчетов конкретных систем проведено не было. Отметим лишь прямой метод расчета частот локализованных колебаний — метод внедренного кластера [5]. С его помощью авторы [5] провели расчеты частот резонансных и локальных колебаний ионных кристаллов с незаряженными дефектами [5].

Эффективным методом расчета частот дефектных колебаний, объединяющим достоинства метода функции Грина и внедренного кластера, является рекурсивный метод [6]. В этом случае в результате расчетов возможно получение информации не только частотных локализованных колебаний, но и об элементах функции Грина кристалла с дефектами, необходимых при исследовании процессов с участием фононной подсистемы. Ранее с помощью рекурсивного метода нами были рассчитаны частоты локализованных колебаний, индуцируемых незаряженными дефектами в ионных кристаллах, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными [6,7].

Представляет интерес исследование возможностей рекурсивного метода для моделирования динамики решетки ионных кристаллов с заряженными дефектами. Это явилось целью настоящей работы. В качестве объекта моделирования был выбран кристалл NaCl с примесью Ca^{2+} , поскольку для такого кристалла имеется разносторонний экспериментальный материал по спектрам комбинационного рассеяния (КР) [8], что позволяет оценить корректность проведенных расчетов.

1. Потенциалы межионных взаимодействий и методика расчета

Введение двухвалентного иона Ca^{2+} в решетку кристалла NaCl может привести к образованию следующих дефектов: ион замещения Ca^{2+} , катионная вакансия v_c и их комплекс $\text{Ca}^{2+}-v_c$ на двух соседних катионных узлах. Позиционная симметрия двух первых дефектов — O_h , а последнего — C_{2v} . Такое преимущественное расположение пары $\text{Ca}^{2+}-v_c$ было установлено на основе расчетов методом молекулярной статистики по программе MOLSTAT [9].

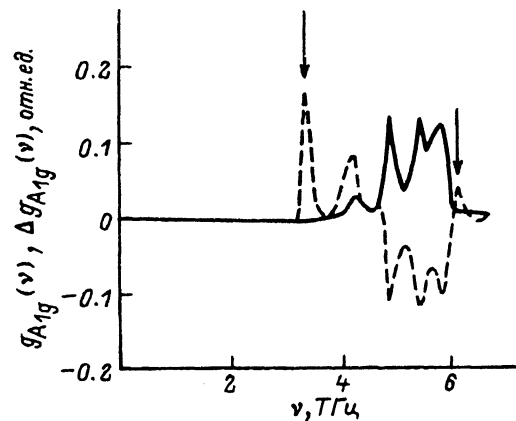
Все расчеты частот локализованных колебаний проводились в модели оболочек. Параметры парных потенциалов взаимодействий между ионами идеального кристалла NaCl выбирались в соответствии с работой [10]. Взаимодействие ионов $\text{Ca}^{2+}-\text{Cl}^-$ и $\text{Ca}^{2+}-\text{Na}^+$ описывалось потенциалом с параметрами из работы [11]. Отметим, что эти параметры использовались для расчетов энергий образования вышеупомянутых дефектов (Ca^{2+} , v_c и $\text{Ca}^{2+}-v_c$) в кристалле NaCl [11].

Релаксацию решетки кристалла NaCl около указанных выше трех дефектов рассчитывали по программе MOLSTAT. Качественная картина всех смещений около такого типа дефектов уже подробно представлена в литературе (например, для системы $\text{LiF}-\text{Mg}^{2+}$ [12]). Наши данные согласуются с этими результатами.

Частоты резонансных колебаний в кристалле $\text{NaCl}-\text{Ca}^{2+}$ рассчитывались рекурсивным методом по методике, описанной в работе [6]. Основной вопрос при использовании рекурсивного метода для заряженных дефектов связан с исследованием асимптотики коэффициентов a_n, b_n разложения функции Грина в непрерывную дробь при $n \rightarrow \infty$, которая должна искажаться дальнедействующим кулоновским полем заряженного дефекта. Однако, в какой степени оно существенно при расчете частот резонансных колебаний заряженных дефектов, в аналитическом виде без проведения конкретных расчетов установить невозможно.

Для определения асимптотического поведения коэффициентов a_n, b_n использовали процедуру экстраполяции, описанную в работе [13] и используемую нами в предыдущих расчетах [6,7]. Эта процедура позволяет при известных первых парах коэффициентов (порядка 10 пар) определить численные значения последующих коэффициентов a_n, b_n и их асимптотические значения.

Использование этой процедуры для кристалла NaCl с примесью Ca^{2+} показало следующее. Для идеального кристалла NaCl наблюдаются незатухающие небольшие осцилляции коэффициентов a_n, b_n . Для дефектов замещения Ca^{2+} коэффициенты a_n, b_n становятся постоянными величинами начиная с $n > 30$. В то же время для v_c коэффициенты



СЛПС колебаний типа A_{1g} , спроектированная на первую координационную сферу около катиона в идеальном кристалле NaCl (сплошная кривая). Приращение СЛПС $\Delta g_{A_{1g}}(\nu)$ при введении в решетку NaCl катионной вакансии (штриховая линия).

a_n, b_n принимают постоянные значения для $n > 122$. Это, вероятно, связано с большими абсолютными смещениями ионов около вакансии.

Несмотря на различное поведение коэффициентов a_n, b_n для идеальной решетки и заряженного дефекта, асимптотические значения коэффициентов близки (разность не превышает 2%). Это дает нам основание для выделения резонансных колебаний в кристалле NaCl- Ca^{2+} с помощью рекурсивного метода по методике, описанной в работе [6].

2. Результаты расчетов и их обсуждение

Как отмечалось выше, для вакансии v_c позиционная симметрия O_h . На рисунке представлены симметризованная плотность состояний (СЛПС) колебаний типа A_{1g} , спроектированная на первую координационную сферу из ионов Cl^- около катиона в идеальной решетке (сплошная кривая), а также приращение СЛПС $\Delta g_{A_{1g}}(\nu)$ при образовании катионной вакансии (штриховая линия). Дополнительные пики в $\Delta g_{A_{1g}}(\nu)$ на частотах 3.4 и 6.2 ТГц мы связываем с квазилокальными колебаниями симметрии A_{1g} , индуцируемыми вакансией. По этой же процедуре проведены расчеты частот квазилокальных колебаний для других типов симметрии (табл. 1). Здесь также приведены расчетные значения частот квазилокальных колебаний, индуцируемых одиночной примесью замещения Ca^{2+} .

Диполь $Ca^{2+}-v_c$, ориентированный вдоль направления (110), имеет позиционную симметрию C_{2v} . При этом представления A_{1g}, E_g и T_{2g} разлагаются на неприводимые представления группы C_{2v} следующим образом [8]:

$$A_{1g} \rightarrow A_1, \quad E_g \rightarrow A_1 + B_2, \quad T_{2g} \rightarrow A_1 + A_2 + B_1.$$

По описанной выше процедуре нами были выделены частоты квазилокальных колебаний, индуцируемых диполем $Ca^{2+}-v_c$ (табл. 2).

В работе [8] представлены результаты исследований спектров КР кристаллов NaCl с различным содержанием ионов Ca^{2+} . Линейная зависимость интенсивности спектров КР от концентрации дефектов сви-

Частоты квазилокальных колебаний (в ТГц), индуцируемых катионной вакансией и примесью замещения в кристалле $\text{NaCl}-\text{Ca}^{2+}$

Дефект	Тип симметрии					
	A_{1g}		E_g		T_{2g}	
	расчет	эксп. ^[8]	расчет	эксп. ^[8]	расчет	эксп. ^[8]
v_c	3.4		5.6		3.2	3.5
	6.2		6.2	5.2	5.98	4.4
Ca^{2+}		3.6		(4.95)		5.3
		6.09		(6.18)		(3.5)
	6.4		5.18			(5.07)
			5.6		4.36	
	6.6		6.1			(6.09)

детельствует в пользу того, что обнаруженные дополнительные колебания, вероятно, индуцируются изолированными дефектами: вакансиями v_c или примесями замещения Ca^{2+} .

В табл. 1 приведены частоты дефектных колебаний закаленных и отожженных образцов $\text{NaCl}-\text{Ca}^{2+}$ без привязки к тому или иному дефекту. Данные для отожженных образцов представлены в скобках. Авторы работы [8] приписывают пики, полученные на закаленных образцах, изолированным дефектам. Обсудим более подробно результаты расчетов для различных типов симметрии.

К о л е б а н и я A_{1g} -т и п а. Наш расчет показывает существование четырех квазилокальных колебаний данного типа симметрии — двух с частотами 3.4 и 6.2 ТГц, индуцируемых вакансией v_c , и двух с частотами 6.4 и 6.6 ТГц, индуцируемых примесью замещения Ca^{2+} . В эксперименте авторы работы [8] наблюдали два дополнительных пика в спектрах КР с частотами 3.6 и 6.09 ТГц. С учетом результатов расчета эти пики КР можно связать с колебаниями, индуцируемыми вакансией. Расхождение в численных значениях рассчитанных частот квазилокальных колебаний с экспериментальными данными может быть обусловлено как погрешностями рекурсивного метода, так и разницей в температурах, при которых проводились расчет и эксперимент. Отметим, что авторы работы [8] на основе анализа интенсивности спектров КР приходят к выводу о том, что пик с частотой 3.6 ТГц связан с вакансией, а пик с частотой 6.09 ТГц — с примесью замещения Ca^{2+} . Наш расчет дает для примеси замещения близкое к наблюдаемому пику 6.09 ТГц квазилокальное колебание с частотой 6.4 ТГц.

К о л е б а н и я E_g -т и п а. Расчет показывает существование квазилокальных колебаний с частотами 5.6 и 6.2 ТГц для вакансии и 5.18, 5.6, 6.1 ТГц для примеси замещения Ca^{2+} . Экспериментально наблюдаемый пик с частотой 5.2 ТГц в закаленных образцах связан, вероятно, с примесью замещения Ca^{2+} (расчет — 5.18 ТГц). В спектрах КР отожженных образцов $\text{NaCl}-\text{Ca}^{2+}$ наблюдаются два дополнитель-

Таблица 2

Частоты квазилокальных колебаний (в ТГц), индуцируемых диполем $\text{Ca}^{2+}-v_c$ в кристалле NaCl

Тип симметрии			
A_1	A_2	B_1	B_2
2.6	2.6	2.3	2.8
6.9	6.0		6.2
7.1			6.9

ных пика с частотами 4.95 и 6.18 ТГц. Авторы работы [8] связывают эти два пика с парой $\text{Ca}^{2+}-v_c$, хотя наш расчет дает квазилокальное колебание с частотой около 6.2 ТГц как для изолированных дефектов v_c и Ca^{2+} , так и для пары $\text{Ca}^{2+}-v_c$ (табл. 2).

К о л е б а н и я T_{2g} -т и п а. Наш расчет дает следующие значения частот квазилокальных колебаний: 3.2 и 5.98 ТГц для вакансии и 4.36 ТГц для примеси замещения. Экспериментальные значения дополнительных пиков в спектрах КР 3.5, 5.3 и 4.4 ТГц. Таким образом, наблюдается хорошее согласие рассчитанных частот (численное значение, количество) квазилокальных колебаний с экспериментальными данными для симметрии T_{2g} .

Д и п о л ь $\text{Ca}^{2+}-v_c$. Наши расчеты показывают, что значения частот квазилокальных колебаний, индуцируемых парой $\text{Ca}^{2+}-v_c$, группируются в трех областях: 2.3–2.8, 6.0–6.2 и 6.9–7.1 ТГц. Колебания с частотами 6.0 ТГц (A_2 -типа) и 6.2 ТГц (B_2 -типа) хорошо согласуются с экспериментальными данными 6.09 ТГц (E_g) и 6.18 ТГц (T_{2g}), приписываемыми паре дефектов. Идентификация остальных рассчитанных частот квазилокальных колебаний в низкочастотной (около 2 ТГц) и в высокочастотной (около 7 ТГц) областях на основе имеющихся экспериментальных данных затруднена.

Таким образом, настоящие расчеты показали, что в рамках модели оболочек на основе рекурсивного метода удастся хорошо описывать экспериментально наблюдаемые квазилокальные колебания, индуцируемые заряженными дефектами в ионных кристаллах.

Наблюдаемое расхождение в числе квазилокальных колебаний, индуцируемых дефектами, в расчете и эксперименте может быть обусловлено спецификой наблюдения спектров КР. Известно, что возможность экспериментального наблюдения индуцируемого дефектами КР первого порядка определяется величиной компонентов тензора поляризуемости [14], которые, как правило, не известны. Поэтому даже разрешенные правилами отбора резонансные колебания могут экспериментально не наблюдаться. Кроме того, практически во всей области однофонового спектра неактивированного кристалла NaCl (до 8 ТГц) наблюдается рассеяние света [8]. Хотя, согласно правилам отбора, спектр КР первого порядка в кристаллах NaCl должен отсутствовать. Возможно, наблюдаемая структура спектра КР неактивированных кристаллов NaCl связана с присутствием в исследуемых кристаллах NaCl других дефектов.

Авторы признательны А.Н.Вараксину за проведение расчетов релаксации решетки около дефектов.

Список литературы

- [1] Oitmaa J., Maradudin A.A. // *Solid State Commun.* 1969. V. 7. N 18. P. 1371-1377.
- [2] Пересада В.И., Петрова Т.Г. // *Тр. ФТИ НТ. АН УССР.* 1973. В. 23. С. 111-117.
- [3] Брыксин В.В., Фирсов Ю.А. // *ЖЭТФ.* 1970. Т. 58. № 3. С. 1025-1039.
- [4] Litzman O., Rozca P. // *Phys. Stat. Sol.(b).* 1973. V. 58. N 2. P. 451-456.
- [5] Sangster M.J.L., Straunch D. // *J. Phys. Chem. Solid.* 1990. V. 51. N 7. P. 609-639.
- [6] Мазуренко В.Г. // *ФТТ.* 1990. Т. 32. № 4. С. 3395-3404.
- [7] Кислов А.Н., Мазуренко В.Г. // *ФТТ.* 1992. Т. 34. № 11. С. 3387-3389.
- [8] Kaiser R., Spengler W., Moller W. // *Phys. Stat. Sol. (b).* 1973. V. 55. N 2. P. 659-666.
- [9] Колмогоров Ю.Н., Вараксин А.Н. // *Деп. ВИНТИ.* 1989. № 2395-1389.
- [10] Sangster M.J.L., Atwood R.M. // *J. Phys. C.* 1978. V. 11. N 8. P. 1541-1555.
- [11] Catlow C.R.A., Corish J., Quigley J.M., Jacobs P.W.M. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1980. V. 41. N 2. P. 231-241.
- [12] Gavartin Ya.L., Shidlovskaya E.K., Shluger A.L., Varaksin A.N. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1991. V. 3. P. 2235-2237.
- [13] Allan G. // *J. Phys. C.* 1984. V. 17. N 22. P. 3945-3955.
- [14] Марадудин А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Мир, 1968. 432 с.

Уральский государственный
технический университет
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
30 августа 1993 г.