

УДК 539.2

© 1990

НОВЫЕ ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛЕЙ ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛОВ CaF_2 , SrF_2 и BaF_2

И. В. Игнатьев

По экспериментальным данным повторно определены значения параметров простой оболочечной модели динамики решетки кристаллов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 . Для кристаллов CaF_2 и SrF_2 найдены новые минимумы целевой функции, в которых заряды оболочек ионов Y_{Ca} и Y_{Sr} в отличие от прежних работ имеют отрицательное значение, а также существенно изменяются значения ряда других параметров модели. Проведено сравнение полных и парциальных фононных плотностей, вычисленных в модели данной работы и прежних моделях. Обсуждаются закономерности изменения параметров модели в ряду CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 .

В работах [1-3] приведены нейтронографические данные по дисперсионным зависимостям для фононов кристаллов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 и описаны простые оболочечные модели динамики решетки этих кристаллов. Для кристаллов CaF_2 и SrF_2 полученные в [1, 2] значения ряда параметров моделей, однако, сильно расходятся с ожидаемыми из их физического смысла. Прежде всего это относится к зарядам оболочек Y ионов металла (Me), которые оказались положительными: $^1 Y_{\text{Ca}}=5.0$, $Y_{\text{Sr}}=21$ (в единицах заряда электрона e). Кроме того, для кристалла SrF_2 в [2] в модель введено неаксиальное взаимодействие ионов F, не рассматриваемое в простой оболочечной модели динамики.

В данной работе проведена повторная оптимизация параметров простой оболочечной модели динамики решетки для всех трех кристаллов с использованием экспериментальных данных [1-3]. Параметры модели для кристалла BaF_2 найдены с целью сопоставления их значений в рамках единой модели в ряду CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 . Используемая здесь модель динамики идентична описанной в [1] модели III. В модели учтено короткодействующее центральное взаимодействие ближайших соседей Me—F (параметры A_1 и B_1) и F_1 — F_2 (параметры A_2 и B_2) и следующих ближайших соседей Me—Me (параметры A_3 и B_3) и F—F (параметры A_4 и B_4). Здесь F_1 и F_2 обозначают ионы фтора в трансляционно-неэквивалентных позициях. Движение оболочек ионов определяется двумя параметрами: зарядом оболочки Y и константой связи остов—оболочка k . Полные заряды оболочек были взяты фиксированными: $Z_{\text{Me}}=2$, $Z_{\text{F}}=-1$. Для кристалла SrF_2 эта модель имеет на два подгоночных параметра меньше, чем модель в [2]. Для кристалла BaF_2 в [3] не учитывалось взаимодействие F—F (т. е. $A_4=0$, $B_4=0$), однако варьировался заряд иона Ba Z_{Ba} ($Z_{\text{F}}=-Z_{\text{Ba}}/2$).

При оптимизации использована целевая функция, близкая к использованной в [1], за исключением того, что не учтены экспериментальные значения упругих силовых постоянных C_{11} , C_{12} и C_{44} , а также несколько увеличены (до 0.1 ТГц) минимальные значения погрешностей нейтронных данных для частот акустических фононов. Это позволило увеличить точность описания дисперсионных ветвей для оптических фононов за счет

¹ Эти значения вычислены на основании значений электрической α и короткодействующей d поляризуемостей в моделях III работ [1, 2] по формулам, приведенным в Приложении [1].

некоторого ухудшения точности описания акустических фононов и поставить более жесткие требования к параметрам модели, определяющим движение оболочек ионов.

При оптимизации не использовались также экспериментальные значения диэлектрических постоянных, поскольку, как отмечалось многими авторами (см., например, [4]), они не описываются достаточно корректным образом в рамках простой оболочечной модели динамики.

В результате проведенной оптимизации параметров оказалось, что у целевой функции для кристаллов CaF_2 и SrF_2 имеется еще один минимум, помимо указанного в [1, 2]. В этом минимуме заряды оболочек ионов Me отрицательны и лежат в диапазоне $Y_{\text{Me}} = -(10 \div 17)$. Значения ряда других параметров также существенно изменились, в частности изменились константы взаимодействия вторых ближайших соседей в обоих кристаллах и константы A_2 , k_{Ca} , k_{F} для кристалла CaF_2 . Для кристалла BaF_2 также значительно изменились константы взаимодействия вторых ближайших соседей и константа A_2 .

В процессе оптимизации было установлено, что минимумы целевой функции не являются резкими, т. е. в некоторых направлениях в пространстве параметров целевая функция имеет очень пологие склоны («овраги»). Вследствие этого возможно значительное, но согласованное изменение параметров модели при сохранении качества подгонки дисперсионных кривых, например параметров Y_{Me} и k_{Me} : $Y_{\text{Ca}} = -(10 \div 15)$, $k_{\text{Ca}} = -(9000 + 1800Y_{\text{Ca}})$ для CaF_2 ; $Y_{\text{Sr}} = -(14 \div 16.5)$, $k_{\text{Sr}} = -(5400 + 1150Y_{\text{Sr}})$ для SrF_2 ; $Y_{\text{Ba}} = -(13 \div 23)$, $k_{\text{Ba}} = -(9000 + 1220Y_{\text{Ba}})$ для BaF_2 . На наличие «оврагов» у целевой функции указывалось еще в [2], где установлена корреляция между значениями заряда Z_{Sr} и параметрами ближнего действия.²

Такая свобода в выборе параметров отмечалась различными авторами (см., например, [5]) и связана, с одной стороны, с недостатками параметризации модели, а с другой стороны, с тем, что при оптимизации использована информация только о частотах фононов. Для закрепления значений параметров необходима детальная информация о векторах поляризации движения ионов, которая обычно недоступна или обладает малой надежностью. Интегрированная информация о движении ионов может быть получена из оптических спектров (комбинационного рассеяния первого и второго порядков, электронно-колебательных переходов в примесных кристаллах [6, 7] и т. д.), однако вопрос ее использования для построения модели динамики до настоящего времени остается открытым.

В таблице приведен один из возможных наборов значений параметров для кристаллов MeF_2 . В силу указанной взаимной согласованности параметров их значения приведены с несколькими значащими цифрами, хотя их относительная погрешность не лучше нескольких процентов. Там же для сравнения приведены значения соответствующих параметров из [1-3].

Для всех трех кристаллов модель с полученными здесь параметрами описывает дисперсионные зависимости для фононов приблизительно с такой же точностью, как и модели в [1-3] (значения целевой функции совпадают в пределах 15 %). В нашей модели, как и следовало ожидать, немного лучше описываются высокочастотные дисперсионные ветви. Для сопоставления результатов мы вычислили полную фононную плотность состояний в обеих моделях для всех трех кристаллов.³ Оказалось, что спектры фононной плотности каждого кристалла различаются между собой очень незначительно. Для примера на рис. 1 показаны спектры кристаллов CaF_2 и SrF_2 .

² Отметим, что именно это обстоятельство позволило нам зафиксировать значения зарядов ионов в кристалле BaF_2 .

³ При вычислении спектров полных (и парциальных; см. ниже) фононных плотностей использованы частоты фононов и векторы поляризации движения ионов, вычисленные приблизительно в 10 000 точках в неприводимой части зоны Бриллюэна. Спектры вычислены с шагом в 2 см^{-1} по оси частот.

	CaF_2		SrF_2		BaF_2	
	наст. раб.	[¹]	наст. раб.	[²]	наст. раб.	[³]
A_1	15.86	15.12	16.69	16.6	17.41	16.64
B_1	-1.93	-1.7	-1.86	-1.9	-2.04	-2.02
A_2	2.25	1.3	0.97	0.9	0.176	0.37
B_2	-0.176	0.09	-0.060	-0.07	-0.021	-0.01
A_3	-0.96	0.23	-0.35	-0.4	-0.050	-0.05
B_3	0.080	-0.28	0.016	-0.2	-0.180	0.14
A_4	-0.015	-0.18	-0.131	0.05	-0.169	0
B_4	0.070	0.061	0.112	-0.06	0.121	0
k_{Me}	15350	600	11042	15300	9170	11700
Y_{Me}	-13.6	5.0	-14.32	21	-15.0	-17.5
k_{F}	151	664	222	240	232	214
Y_{F}	-1.70	-2.74	-2.01	-1.87	-1.83	-1.92

Примечание. 1) Величины A_i , B_i , k_i — в единицах e^2/V , Y_{Me} , Y_{F} — в $|e|$. $V = 2R_0^3$ — объем элементарной ячейки, где R_0 — половина постоянной решетки (2.73 Å для CaF_2 , 2.90 Å для SrF_2 и 3.10 Å для BaF_2). 2) В модели [³] $Z_{\text{Ba}} = 1.89 |e|$.

Представляет также интерес сопоставление между собой параметров модели динамики в ряду CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , поскольку в силу близости физико-химических свойств этих кристаллов [⁸] следует ожидать монотонного изменения величины параметров вдоль ряда. Действительно, большинство параметров плавно изменяется при переходе от CaF_2 к BaF_2 . Исключения составляют параметры B_1 , Y_{F} и k_{F} , немонотонное изменение которых не устраняется никакой согласованной вариацией значений параметров для каждого кристалла. Природа этих исключений не вполне ясна. Можно предположительно указать несколько причин. Во-первых, экспериментальные погрешности в определении частот фононов в [¹⁻³] приводят к неизбежной погрешности в определении значений параметров. Наличие «оврагов» у целевой функции может усугублять действие экспериментальной ошибки. Во-вторых, поскольку эксперименты [¹⁻³] выполнены при комнатных температурах, эффекты ангармонизма, наиболее существенные для кристалла BaF_2 , приводят к сдвигу частот фононов, что может вызывать непропорциональное изменение значений параметров модели. Наконец, могут оказать влияние эффекты трехчастичного взаимодействия, интенсивно обсуждаемые в последнее время [^{9, 10}].

Для многих приложений значительный интерес представляют векторы поляризации движения ионов и парциальные плотности колебаний различных типов. В силу сказанного выше они могут сильно различаться в различных моделях, несмотря на одинаково хорошее описание фонового спектра.

Нами вычислены парциальные плотности различных типов колебаний остовов и оболочек ионов и их интерференции для комплекса MeF_8 , включающего ион Me , расположенный в центре куба, и восемь ионов F , расположенных в вершинах куба. Такие плотности используются при описании физических процессов с участием фононов в локальных примесных центрах в позиции Me . Полный набор типов симметризованных колебаний такого комплекса рассмотрен в [^{11, 12}]. Парциальные плотности колебаний остовов ионов определялись как мнимые части функций Грина соответствующих колебаний

$$\text{Im } G_k(\Gamma, \omega^2) = \frac{\pi}{\hbar} \sum |\langle \chi_0 | Q_k(\Gamma) | \chi_{qj} \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{qj}),$$

где $Q_k(\Gamma)$ — смещение остовов ионов комплекса MeF_8 определенной симметрии Γ (индекс « k » различает колебания одной симметрии). Симметризованное смещение $Q_k(\Gamma)$ является линейной комбинацией декартовых

смещений остовов ионов комплекса, матричные элементы от которых на колебательных волновых функциях бесфононного χ_0 и однофононного χ_{qj} состояний кристалла выражаются по известным формулам [13] через векторы поляризации движения ионов в соответствующей фононной моде с волновым вектором q (индекс «j» нумерует дисперсионные ветви).

Для смещений оболочек ионов парциальные плотности состояний определялись аналогичным образом. При этом соответствующие матричные элементы от смещений оболочек выражались с помощью уравнений движения динамической модели через матричные элементы от смещений остовов ионов. При вычислении интерференционных плотностей квадрат матричного элемента заменялся на произведение матричных элементов от смещений остовов и оболочек ионов.

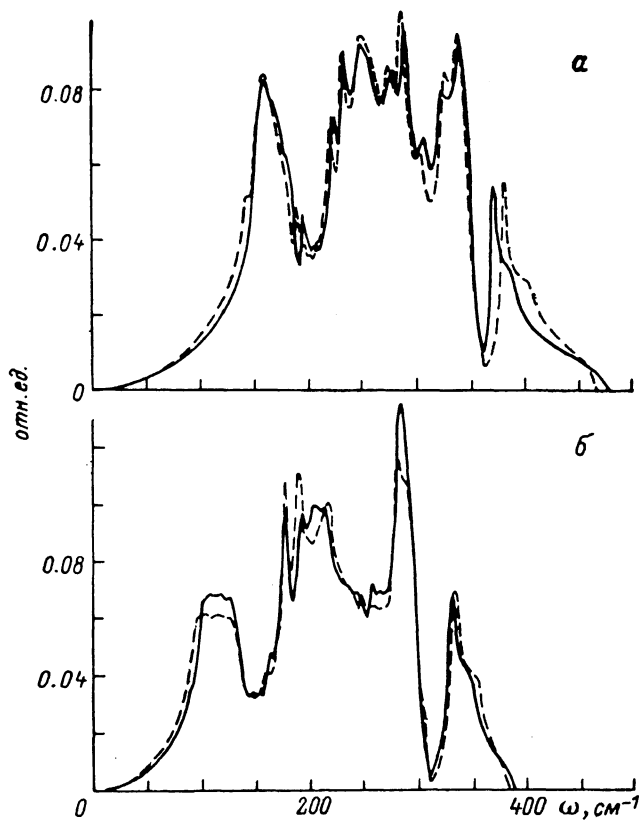


Рис. 1. Спектры полной фононной плотности кристаллов CaF_2 (а) и SrF_2 (б) в модели данной работы (сплошная линия) и моделях [1, 2] (штриховая).

Помимо колебаний комплекса были вычислены также спектры мультипольных колебаний (вплоть до октуполя) различной симметрии по формулам, приведенным в [14].

Расчеты показали, что плотности колебаний остовов ионов оказываются весьма похожими друг на друга в обеих моделях для всех трех кристаллов, за исключением небольших сдвигов отдельных максимумов в высокочастотной области спектра. Наибольшие расхождения плотностей обнаружены для квадрупольных колебаний симметрии Γ_{3g} в кристаллах CaF_2 и SrF_2 (рис. 2).

Плотности колебаний оболочек ионов различаются значительно сильнее. На рис. 3 показаны для примера плотности колебаний остова и оболочки (и их интерференции) иона Са в кристалле CaF_2 . Видно, что в нашей модели плотность колебаний оболочки (рис. 3, в) стала приблизительно в 40 раз меньше по амплитуде, чем в модели [1], что объясняется большой

величиной константы k_{Ca} . Плотность интерференционных колебаний остов—оболочка (рис. 3, б) в нашей модели также мала по амплитуде и имеет в основном отрицательное значение. В кристалле SrF_2 плотности колебаний оболочки иона Sr мало различаются по амплитуде, так как константы k_{Sr} имеют близкие значения в обеих моделях, а интерференционные плотности имеют разные знаки, что связано с разными знаками зарядов оболочек ионов Sr (см. таблицу).

Спектр плотности колебаний оболочек ионов F изменяется в обоих кристаллах незначительно, однако амплитуда плотности колебаний возрастает в случае кристалла CaF_2 в 10 раз.

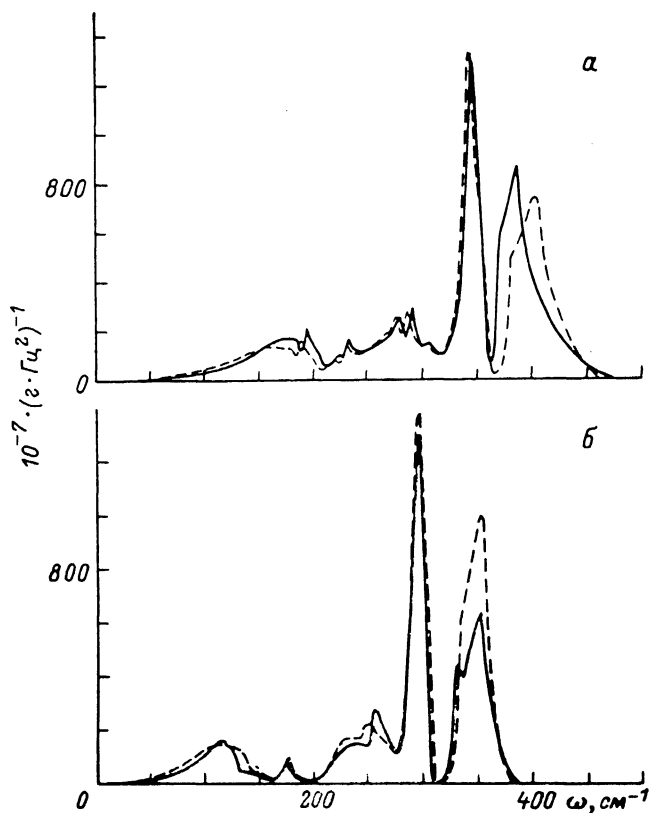


Рис. 2. Спектры плотности квадрупольных колебаний симметрии Γ_{3g} кристаллов CaF_2 (а) и SrF_2 (б) в модели данной работы (сплошная линия) и моделях [1, 2] (штриховая).

Необходимо отметить, что плотность колебаний оболочек мала по сравнению с плотностью колебаний остовов ионов, а плотность интерференционных колебаний остов—оболочка не превышает 20 % (по модулю) от соответствующей плотности колебаний остовов. Поэтому их значительное различие в обеих моделях динамики может оказаться несущественным при описании большинства физических процессов с участием фононов. В связи с этим можно считать, что обе модели дают весьма близкое описание характера движения ионов в кристаллах CaF_2 и SrF_2 . Этот результат является довольно неожиданным, поскольку не только константы связи остов—оболочка, но и константы близкодействия (например, A_4 для CaF_2) изменяются заметным образом. Частично это объясняется наличием сильного кулоновского взаимодействия между ионами, которое одинаково в обеих моделях динамики и доминирует над близкодействием во всех случаях, кроме взаимодействия $Me-F$.

Оценить, насколько точно наша модель описывает характер движения ионов в длинноволновых акустических колебаниях, можно, вычислив

значения упругих постоянных C_{11} , C_{12} и C_{44} , поскольку они не были использованы при оптимизации параметров модели. Расчет значений C_{ij} по формулам, приведенным в [1], показал, что значения C_{11} и C_{44} достаточно хорошо (в пределах 7 %) согласуются с экспериментальными значениями для всех трех кристаллов. Значение C_{12} , однако, существенно (на 26 % для CaF_2 , 35 % для SrF_2 и 13 % для BaF_2) меньше экспериментальных. Такое большое расхождение с экспериментом уже отмечалось для кристалла PbF_2 [15], также имеющего структуру флюорита, и указывает, по-види-

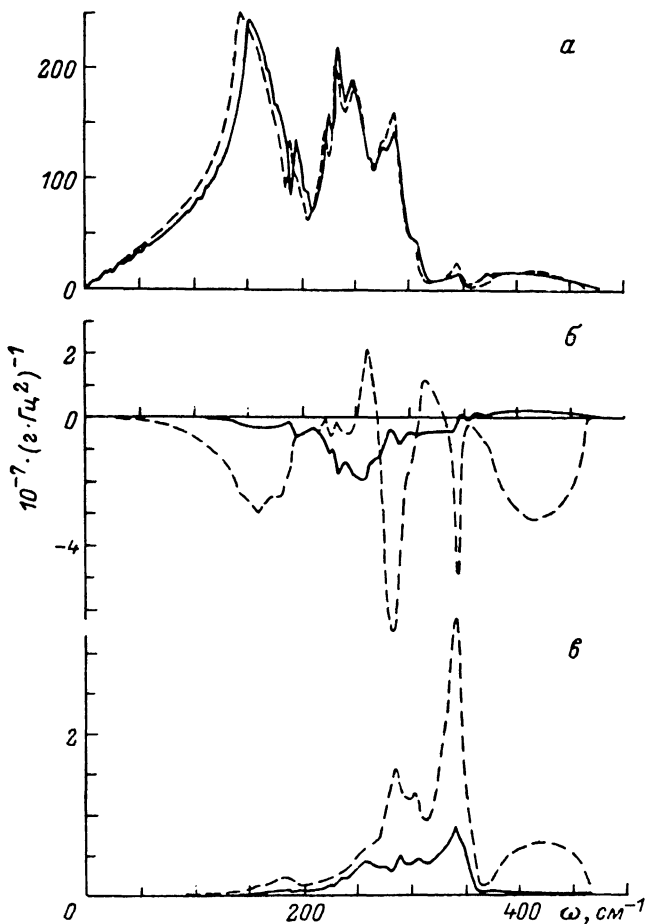


Рис. 3. Спектры плотности колебаний остова (а), интерференции колебаний остова—оболочка (б) и оболочки (в) иона Са в кристалле CaF_2 в модели данной работы (сплошная линия) и модели [1] (штриховая).

Амплитуда плотности колебаний оболочки в модели данной работы (рис. 3, в, сплошная линия) увеличена в 10 раз.

тому, на то, что в простой оболочечной модели динамики решетки не учитываются какие-то существенные взаимодействия (например, трехчастичные [10]), важные для правильного описания упругих постоянных. Во всяком случае необходимо констатировать, что наша модель описывает длинноволновую акустическую область колебаний достаточно грубо.

Усредненную оценку качества моделей с точки зрения описания ими характера движения ионов во всем спектре частот можно получить из расчетов структуры вибронных спектров, которые были выполнены нами для кристаллов MeF_2 с примесными ионами Sm^{2+} , Eu^{2+} и Tm^{2+} . Вибронные спектры этих кристаллов измерены в целом ряде работ (см., например, обзор [16]). Расчеты показывают, что при учете локальных искажений динамики решетки в окрестности примеси структура спектров активирован-

ных кристаллов CaF_2 и SrF_2 описывается достаточно хорошо как в нашей модели, так и в моделях работ [1, 2]. В тех же случаях, когда существенным оказывается вклад колебаний оболочек в вибранный спектр, наша модель дает несколько лучшее описание структуры спектра. Следовательно, названные модели в среднем правильно описывают не только частоты фононов, но и характер движения ионов в этих кристаллах. В случае кристалла BaF_2 , однако, наблюдается заметное расхождение положения отдельных спектральных особенностей в измеренных спектрах и вычисленных как в нашей модели, так и в модели работы [3]. Это обстоятельство в совокупности с отмеченной выше немонотонностью в поведении параметров модели указывает на то, что модель динамики решетки кристалла BaF_2 требует дальнейшего усовершенствования. Подробные результаты расчетов вибранных спектров будут опубликованы.

В заключение автор выражает свою признательность В. В. Овсянкину за плодотворное обсуждение результатов работы и А. Ф. Климачеву за разработку программы расчета динамики решетки.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Elcombe M. M., Pryor A. W. // *J. Phys. C.* 1970. V. 3. N 3. P. 492—499.
- [2] Elcombe M. M. // *J. Phys. C.* 1972. V. 5. N 19. P. 2702—2710.
- [3] Hurrell J. P., Minkiewicz V. J. // *Sol. St. Comm.* 1970. V. 8. N 6. P. 463—466.
- [4] Cochran W. // *Crit. Rev. Sol. St. Sci.* 1971. V. 2. P. 1—43.
- [5] Sinha S. K. // *Crit. Rev. Sol. St. Sci.* 1973. V. 4. N 3. P. 273—334.
- [6] Kuhner D. H., Lauer H. W., Bron W. E. // *Phys. Rev. B.* 1972. V. 5. N 10. P. 4112—4126.
- [7] Kuhner D. H., Wagner M. // *Z. Phys.* 1972. Bd 256. H. 1. S. 22—42.
- [8] *Crystals with Fluorite Structures: Electronic, Vibronic and Defect Properties* / Ed. W. Hayes. Oxford: Clarendon Press, 1974. 432 p.
- [9] Gupta O. P., Goyal R. P., Adhikari R. S., Gupta B. R. K. // *Nuovo Cimento D.* 1987. V. 9. Ser. 1. N 11. P. 1397—1403.
- [10] Singh R., Shanker J. // *Phys. St. Sol. (b).* 1989. V. 153. N 1. P. 123—129.
- [11] Малкин Б. Э. // Уч. зап. Казанского унив. 1968. Т. 128. Кн. 7. С. 3—28.
- [12] Lacina W. B., Pershan P. S. // *Phys. Rev. B.* 1970. V. 1. N 4. P. 1765—1786.
- [13] Maradudin A. A., Montroll E. W., Weiss G. H., Ipatova I. P. *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation.* N. Y.: Academic Press, 1971. 708 p.
- [14] Игнатъев И. В., Овсянкин В. В. // *Спектроскопия кристаллов.* Л.: Наука, 1985. С. 78—99.
- [15] Dickens M. H., Hutchings M. T. // *J. Phys. C.* 1978. V. 11. P. 461—468.
- [16] Игнатъев И. В., Овсянкин В. В. // *Спектроскопия кристаллов.* Л.: Наука, 1983. С. 36—56.

Ленинградский государственный университет

Поступило в Редакцию
3 апреля 1990 г.