

УДК 539.2 : 548.7

© 1990

## НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РЕЗОНАНСНЫХ И ЩЕЛЕВЫХ КОЛЕБАНИЙ ПРИМЕСЕЙ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

*В. Г. Мазуренко*

Проведены неэмпирические расчеты динамики решетки идеальных и дефектных кристаллов KI и KCl. Для описания короткодействующей части межйонного потенциала взаимодействия использованы параметры, полученные в модели Гордона—Кима. Рассчитаны частоты фононов в высокосимметричных точках зоны Бриллюэна. Рекурсивным методом вычислены локальные плотности фононных состояний в идеальных и примесных ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) кристаллах. Проведено сравнение рассчитанных резонансных и щелевых колебаний с экспериментальными данными. Исследовано влияние релаксации решетки на частоты дефектных колебаний.

Введение примесей замещения в ионных кристаллах, как правило, приводит к появлению резонансных или щелевых колебаний [1, 2]. Для расчетов искажений фононных спектров ионных кристаллов применяются методы функции Грина [1, 3], внедренного кластера или расширенной ячейки [4]. Первый метод требует вычисления большого числа элементов функции Грина, а во втором и третьем подходах используется небольшое число атомов кластера или расширенной ячейки. Эти недостатки ограничивают область использования названных методов случаями незаряженных дефектов [4].

В последнее время для моделирования динамики решетки дефектных кристаллов используется рекурсивный метод [5, 6], свободный от недостатков вышеупомянутых подходов. Однако вопрос о возможности применения этого метода для ионных кристаллов в моделях с учетом кулоновского дальнего действия до сих пор не исследовался.

Другой важный момент, возникающий при моделировании динамики решетки идеальных и дефектных кристаллов, связан с определением межйонных потенциалов. Для расчета потенциалов взаимодействия используют неэмпирические и эмпирические подходы. Первый, несмотря на большие вычислительные трудности, обладает рядом принципиальных преимуществ [7, 8]. Среди неэмпирических подходов к расчету межйонных потенциалов можно выделить метод Гордона—Кима [8]. Полученные в этой модели парные потенциалы взаимодействия ионов с заполненными электронными оболочками с успехом используются для описания различных физических свойств идеальных щелочно-галогидных кристаллов [8]. Представляет интерес исследование пригодности этих потенциалов для моделирования динамики решетки дефектных кристаллов.

Настоящая работа посвящена расчету фононных спектров дефектных ионных кристаллов рекурсивным методом с межйонным потенциалом Гордона—Кима. Выбор кристаллов KI и KCl с примесями в качестве объектов расчетов обусловлен сравнительно большим экспериментальным материалом. Кроме того, эти кристаллы представляют интерес в методическом плане использования рекурсивного метода, так как один из них (KI) имеет запрещенную полосу.

Основной величиной, рассчитываемой в рекурсивном методе, является локальная плотность состояний (ЛПС) фононов  $\rho_{\alpha\alpha}(ll; \omega)$  в позиции атома  $l$  в направлении  $\alpha$  [9]

$$\rho_{\alpha\alpha}(ll; \omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \text{Im} G_{\alpha\alpha}(ll; z), \quad G_{\alpha\alpha}(ll; z) = \langle l\alpha | (Ez^2 - D)^{-1} | l\alpha \rangle, \quad (1)$$

где  $z = \omega + i\varepsilon$ ;  $\varepsilon$  — бесконечно малая положительная величина;  $D$  — динамическая матрица кластера идеального или дефектного кристалла в реальном пространстве.

Диагональные элементы функции Грина представляются в виде непрерывной дроби

$$G_{\alpha\alpha}(ll; \omega) = \frac{1}{\omega^2 - a_1 - \frac{b_1}{\omega^2 - a_2 - \frac{\vdots}{\omega^2 - a_n - b_n t(\omega)}}}. \quad (2)$$

Здесь коэффициенты разложения  $\{a_n, b_n\}$  вычисляются по известному рекуррентному соотношению [9]. Точность рекурсивного метода определяется числом правильных коэффициентов  $\{a_n, b_n\}$ . На практике рассчитывается ограниченное число пар этих коэффициентов. В работе [10] разработана эффективная процедура их экстраполяции. В этом случае коэффициенты разложения представляются в виде суммы комплексных экспонент, параметры которых (амплитуда и фаза) определяются с помощью процедуры наименьших квадратов по известным коэффициентам. Эта методика позволяет вычислить асимптотические значения коэффициентов  $a_n, b_n$  при  $n \rightarrow \infty$ . При этом функция  $t(\omega)$  имеет вид [9]

$$t(\omega) = [(\omega^2 - a_\infty) - \sqrt{(\omega^2 - a_\infty)^2 - 4b_\infty}] / 2b_\infty. \quad (3)$$

С использованием найденных коэффициентов и функции обрыва  $t(\omega)$  ЛПС рассчитывается по формулам (1), (2).

## 2. Результаты расчетов и обсуждение

Для моделирования динамики решетки идеальных и дефектных кристаллов выбирался кластер из 3070 атомов. Динамическая матрица кластера строилась в модели жестких ионов. Рассчитанные по методике Гордона—Кима парные потенциалы [8] использовались для вычисления

Таблица 1  
Частоты фононов (ТГц) в некоторых точках зоны Бриллюэна кристаллов KI и KCl

Точка зоны Бриллюэна	KI		KCl	
	$T = 300 \text{ K}$	$T = 95 \text{ K}$	$T = 300 \text{ K}$	$T = 90 \text{ K}$
	расчет	эксп. [13]	расчет	эксп. [14]
$\Gamma (LO)$	3.35	3.21	3.56	4.47
$\Gamma (TO)$	5.6	4.26	7.08	6.46
$X (LO)$	4.8	3.38	5.96	4.77
$X (TO)$	3.5	3.28	3.7	4.62
$X (LA)$	2.05	1.56	2.59	3.26
$X (TA)$	0.84	0.94	1.56	1.86
$L (LO)$	5.3	3.94	6.6	5.5
$L (TO)$	3.23	2.93	3.00	3.61
$L (LA)$	1.40	2.06	3.40	4.4
$L (TA)$	1.18	1.65	1.48	3.1

короткодействующей части динамической матрицы. Кулоновская часть диагональных элементов динамической матрицы рассчитывалась по методу Эвальда в соответствии с подходом [11]. По рекуррентным соотношениям [9] рассчитывалось 9—10 пар коэффициентов  $\{a_n, b_n\}$  и с использованием процедуры экстраполяции определялись еще 90—100 пар коэффициентов и их асимптотические значения.

**Идеальные кристаллы.** С целью проверки корректности настоящего подхода на первом этапе рассчитывались частоты фононов идеальных кристаллов KCl и KI в модели жестких ионов для некоторых высокосимметричных точек зоны Бриллюэна (табл. 1). Все расчеты соответствуют комнатной температуре с постоянными решеток для KCl и KI,

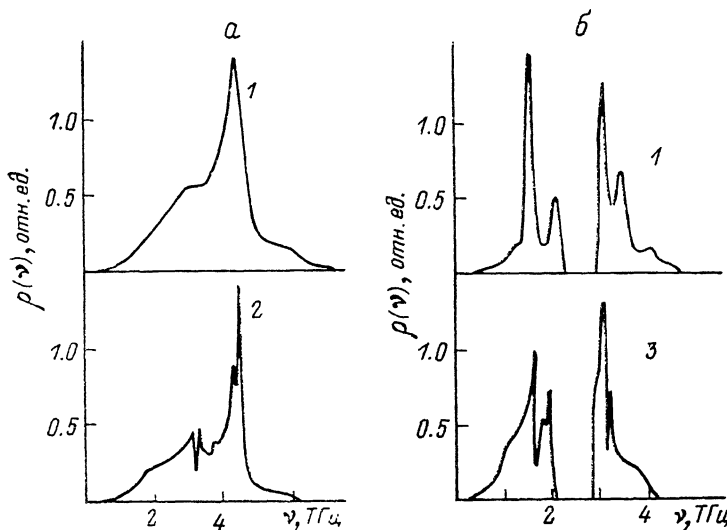


Рис. 1. Функция распределения частот для кристаллов KCl (а) и KI (б).  
1 — наст. раб., 2 — [14], 3 — [13].

равными 6.06 и 6.716 Å соответственно [8]. Аналогично работе [12] наилучшее согласие с экспериментальными данными наблюдается для акустических и поперечных оптических фононов. Завышенное значение частот продольных оптических фононов является, вероятно, следствием недостатков модели жестких ионов [8].

На втором этапе проводился расчет ЛПС в позициях атомов K, Cl, I в идеальных кристаллах KI и KCl. Отметим различное асимптотическое поведение коэффициентов разложения  $\{a_n, b_n\}$ . Для кристалла KCl коэффициенты быстро, начиная с  $n=8-9$ , стремятся к своим постоянным значениям  $a_\infty, b_\infty$ . Наличие щели в спектре кристалла KI приводит к затухающим осцилляциям коэффициентов около значений  $a_\infty, b_\infty$ . Такое поведение находится в согласии с теорией [15].

На рис. 1 представлены рассчитанные полные плотности состояний (ППС) фононов кристаллов KCl (а) и KI (б) в сравнении с ППС, полученными в эмпирической модели деформируемых диполей интегрированием по зоне Бриллюэна [13, 14]. В ППС кристалла KCl хорошо согласуется положение основного пика около 4.5 ТГц. В плотности состояний кристалла KI правильно описывается структура спектра справа и слева от запрещенной полосы, хотя в положении основных пиков имеется расхождение. Кроме того, в высокочастотной части спектра (выше 4 ТГц) формируется дополнительная структура за счет завышенных значений оптических фононов. По нашим расчетам запрещенная полоса занимает диапазон от 2.32 до 3.16 ТГц (по данным [13], 2.09—2.87 ТГц).

Таким образом, наши данные удовлетворительно согласуются с экспериментом и более точными расчетами. Все расхождения, вероятно, свя-

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные значения щелевых и резонансных колебаний (ТГц) в кристаллах KI и KCl. В скобках указана симметрия колебаний

Кристалл	Примесь	Эксперимент	Расчет	
			пл.т. риб.	[ <sup>4</sup> ]
KI	Cl	2.31 ( $F_{1u}$ ) [ <sup>2</sup> ]	2.32 ( $F_{1u}$ )	2.34 ( $F_{1u}$ )
			2.95 ( $F_{1u}$ )	2.88 ( $F_{1u}$ ) 2.23 ( $E_g$ )
	Br	2.66 ( $F_{1u}$ ) [ <sup>16</sup> ]	2.33 ( $F_{1u}$ )	2.86 ( $F_{1u}$ ) 2.61 ( $E_g$ )
KCl	Na	—	3.17 ( $F_{1u}$ )	—
	Na	2.55 [ <sup>17</sup> ]	2.73 ( $F_{1u}$ )	—
	Br	2.58 [ <sup>18</sup> ] 3.30 [ <sup>19</sup> ]	2.26 ( $F_{1u}$ ) 4.50 ( $F_{1u}$ )	— —

заны с недостатками модели жестких ионов, а также с различием температур, при которых проведены расчеты. С учетом неэмпирического характера настоящего подхода можно сделать вывод об его корректности и перейти к рассмотрению дефектных кристаллов.

Дефектные кристаллы KI и KCl. По описанной выше методике рассчитывались ЛПС в кристаллах KI—Cl, KI—Br, KI—Na, KCl—Na, KCl—Br в позиции примеси. Соответствующие потенциалы взаимодействия примеси и ближайших ионов выбирались из [<sup>8</sup>]. Особенности в приращении ЛПС  $\Delta\rho = \rho - \rho_0$  ( $\rho$ ,  $\rho_0$  — ЛПС дефектного и идеального кристаллов), не совпадающие с особенностями ЛПС идеального кристалла, связывались с резонансными или щелевыми колебаниями, индуцируемыми дефектами (табл. 2). Рассчитанные частоты имеют симметрию  $F_{1u}$ . В табл. 2 приведены также экспериментальные данные и результаты расчетов методом внедренного кластера [<sup>4</sup>].

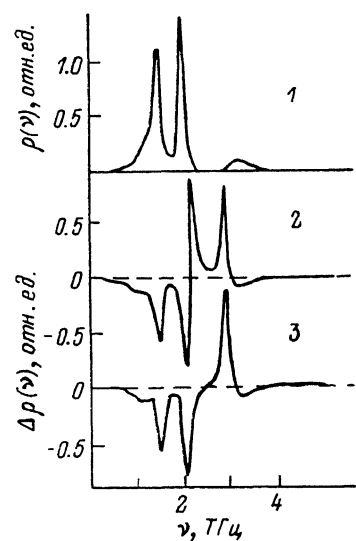


Рис. 2. ЛПС в идеальном кристалле KI в позиции I (1), приращение ЛПС для примеси Cl без учета (2) и с учетом (3) релаксации решетки.

Кристаллы KI—Cl. На рис. 2 представлены ЛПС в позиции иода в направлении X для идеального кристалла и приращение ЛПС, соответствующее введению примесного атома Cl. Наблюдаются два максимума, обусловленных щелевыми колебаниями с частотами 2.32 и 2.95 ТГц. В системе KI—Cl существенны искажения решетки около примеси [<sup>1</sup>]. Для расчетов дефектных колебаний с учетом релаксации решетки использовались два набора координат атомов около примеси. Первый соответствует результатам расчетов [<sup>1</sup>], а второй получен по программе [<sup>20</sup>] с используемыми в настоящей работе потенциалами. Несмотря на различные значения смещений ионов в этих двух случаях, они приводят к одинаковым результатам для фоновых спектров дефектных кристаллов. В приращении ЛПС остается один максимум на частоте 2.95 ТГц (рис. 3, 1). В эксперименте также наблюдается одно щелевое колебание с частотой 2.31 ТГц. Следует отметить результаты расчетов [<sup>21</sup>], где доказывалось

существование одного щелевого колебания, активного в ИК-спектрах в кристалле KI—Cl.

**К р и с т а л л ы** KI—Br и KI—Na. Примесь брома в анионной подрешетке индуцирует щелевое колебание с частотой 2.33 ТГц. Экспериментально наблюдается одно щелевое колебание с частотой 2.66 ТГц, наведенное примесным атомом [16]. В этом случае искажение решетки примесью Br значительно меньше, чем для Cl, и существенного влияния на результаты расчетов не оказывает.

Для примеси Na в катионной подрешетке наш расчет дает одно резонансное колебание с частотой 3.17 ТГц, лежащее выше запрещенной полосы. Наблюдаемые в эксперименте щелевые колебания приписываются парам примесных атомов [16]. Отметим также, что измерения ИК-спектров проводились в области до 2.76 ТГц [16] и поэтому какая-либо информация о резонансных колебаниях в высокочастотной области отсутствует.

**К р и с т а л л ы** KCl—Br, KCl—Na. В кристаллах KCl в фоновом спектре отсутствует запрещенная полоса и, следовательно, дефекты могут приводить к появлению резонансных или локальных колебаний. Для примеси Na наш расчет дает одно резонансное колебание с частотой 2.73 ТГц, а для Br — два колебания с частотами 2.26 и 4.5 ТГц. По этим системам известно всего несколько экспериментальных работ по теплопроводности и теплоемкости, в которых приводятся следующие значения частот резонансных колебаний: 2.55 ТГц [17] и 2.57, 3.3 ТГц [18, 19] для KCl—Na и KCl—Br соответственно.

### 3. Обсуждение результатов

Проведенные расчеты показывают, что рекурсивный метод может быть с успехом использован для описания фоновых спектров ионных кристаллов с учетом кулоновского дальнего действия при разумных размерах кластера и затратах машинного времени. При этом хорошо описываются основные характерные черты фоновых спектров идеальных и дефектных кристаллов. Увеличение числа атомов в кластере не сказывается на результатах расчетов. Важно также, что настоящий подход может быть без каких-либо изменений использован при моделировании динамики решетки кристаллов с заряженными дефектами.

Как уже отмечалось выше, важным моментом в расчетах фоновых спектров дефектных кристаллов является корректный выбор межйонного потенциала. Исследование отдельных дефектных мод является существенным для определения адекватности используемых потенциалов взаимодействия. Наши расчеты в отличие от работы [4] дают правильное качественное описание искажений в фоновых спектрах дефектных кристаллов (число связанных с дефектом колебаний и их тип), что можно в реальных системах установить, как правило, только численными методами.

Таким образом, параметры модели Гордона—Кима могут быть использованы для оценки искажения фоновых спектров при введении примесей.

Основное преимущество настоящего подхода заключается в его прогнозирующем характере в отличие от более точных эмпирических расчетов, которые позволяют в основном интерпретировать экспериментальные данные. Его использование особенно целесообразно, когда проведение соответствующих экспериментов затруднено или невозможно.

Автор выражает свою признательность Г. С. Завту за полезные обсуждения и критические замечания, а также А. Н. Вараксину за проведение расчетов релаксации решетки.

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Кристофель Н. Н. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. М., 1974. 336 с.
- [2] Nolt I. G., Westwig R. A., Alexander J. R., Sievers A. J. // Phys. Rev. 1967. V. 157. N 3. P. 730—737.

- [3] Haridasan T. M., Govindarajan J., Nerenberg M. A., Jacobs P. W. M. // *Phys. Rev. B.* 1979. V. 20. N 8. P. 3462—3473.
- [4] Sangster M. J. L., Harding J. H. // *J. Phys. C.* 1986. V. 19. N 31. P. 6153—6167.
- [5] Suzuki K., Schmeltzer D., Maradudin A. A. // *J. de Physique. Colloque C6.* 1981. Suppl. N 12. V. 42. P. 640—642.
- [6] Мазуренко В. Г., Кортов В. С., Заценин А. Ф. // *ФТТ.* 1989. Т. 31. № 11. С. 266—268.
- [7] Calow C. R. A., Freeman C. M., Islam M. S., Jacson R. A., Leslie M., Tomlinson S. M. // *Phyl. Mag. A.* 1988. V. 58. N 1. P. 123—141.
- [8] Boyer L. L. // *Phys. Rev. B.* 1981. V. 23. N 8. P. 3673—3685.
- [9] Herscovici C., Fibich M. // *J. Phys. C.* 1980. V. 13. N 9. P. 1635—1647.
- [10] Allan G. // *J. Phys. C.* 1984. V. 17. N 22. P. 3945—3955.
- [11] Gillan M. J., Jacobs P. W. M. // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 28. N 2. P. 759—777.
- [12] Шашкин С. Ю., Мазуренко В. Г., Никифоров А. Е. // *ФТТ.* 1987. Т. 29. N 5. С. 1576—1578.
- [13] Dolling G., Cowley R., Schittenhelm, Thorson I. // *Phys. Rev.* 1966. V. 147. N 2. P. 577—582.
- [14] Raunio G., Almqvist L. // *Phys. St. Sol.* 1969. V. 33. N 1. P. 209—215.
- [15] Turchi P., Ducastelle F., Treglia G. // *J. Phys. C.* 1982. V. 15. N 13. P. 2891—2924.
- [16] Ward R. W., Clayman B. P. // *Phys. Rev. B.* 1974. V. 9. N 10. P. 4455—4460.
- [17] Walker C. T., Pohl R. O. // *Phys. Rev.* 1963. V. 131. N 4. P. 1433—1442.
- [18] Baumann F. C., Pohl R. O. // *Phys. Rev.* 1967. V. 163. N 3. P. 843—850.
- [19] Karlsson A. V. // *Phys. Rev. B.* 1970. V. 2. N 8. P. 3332—3339.
- [20] Колмогоров Ю. Н., Вараксин А. Н. // *Деп. ВИНТИ.* 1989. № 2395-В89.
- [21] Hussain A. R. Q., Sangster M. J. L. // *J. Phys. C.* 1987. V. 20. N 21. P. 3103—3110.

Уральский политехнический институт  
им. С. М. Кирова  
Свердловск

Поступило в Редакцию  
2 апреля 1990 г.

В окончательной редакции  
2 июля 1990 г.