

А.Н. Кислов, В.Г. Мазуренко,

В.П. Верещагин

ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ КОЛЕБАНИЯ В КРИСТАЛЛАХ KI С ПРИМЕСЯМИ H

Наличие в фононном спектре кристаллов KI запрещенной щели, а также простая структура этих кристаллов делают их привлекательными с точки зрения проверки корректности модели межионного взаимодействия, методов моделирования колебательных спектров дефектных кристаллов и изучения природы локализованных колебаний. В качестве дефектов в кристаллах KI рассматривались U -центры (ионы замещения H в анионной подрешетке).

Локальные колебания, индуцируемые U -центрами в KI, впервые обнаружены в экспериментах по ИК-поглощению [1]. На основе исследования боковых полос локальных колебаний [2] и использования спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) [3] определены в этих кристаллах частоты щелевых колебаний. Первые расчеты частот локальных и щелевых колебаний в KI:H проведены на основе достаточно грубых моделей межионных взаимодействий [2, 4, 5]. Известны также работы по моделированию локальных и щелевых колебаний в модели оболочек методами суперячейки [6], внедренного кластера [7] и функции Грина (ФГ) [8].

Все перечисленные выше работы посвящены в основном исследованию локальных и щелевых колебаний. В них почти не рассматривались вопросы, связанные с резонансными колебаниями. Кроме того, не достаточно полно изучен механизм формирования локализованных колебаний и роль в этом процессе окружающих примесей ионов. В этой связи целью настоящей работы является исследование природы локализованных колебаний в кристаллах KI:H.

Выбор межионного потенциала и методика расчета

При расчетах физических свойств идеальных и дефектных кристаллов KI использовали модель оболочек [9]. В короткодействующей части потенциалов межионного взаимодействия учитывалось диполь-квадрупольное Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие. Значения параметров потенциалов представлены в [10,11].

С данным набором параметров хорошо описываются упругие, диэлектрические и колебательные характеристики идеальных кристаллов KI, что дает основание для использования его при моделировании атомной структуры и динамики решетки дефектных кристаллов.

При определении равновесной ионной конфигурации и вычислении частот дефектных колебаний в кристаллах KI с ионами H⁻ необходимо учитывать возмущение со стороны примесей замещения, т. е. нужна информация о короткодействующем взаимодействии ионов H⁻-K⁺ и H⁻-I. В общем случае строгое описание взаимодействия между дефектом и основным кристаллом представляет достаточно сложную задачу. В нашей работе параметры потенциалов взаимодействия иона H⁻ с окружающими ионами были взяты из [12].

Для описания статической деформации решетки около ионов H⁻ и поляризации, дальних от дефекта областей кристалла, использовался метод молекулярной статистики [13]. В нем поиск равновесной конфигурации осуществляется путем минимизации энергии кристалла по координатам ионов матричным способом (метод Ньютона–Рафсона).

Определение частот дефектных колебаний, индуцируемых примесями, проводили на основе рекурсивного метода [14] с использованием кластера из 1000 ионов. Для этого рассчитывали симметризованные локальные плотности колебательных состояний (СЛПКС) в идеальном и дефектном кристаллах. Все рабочие формулы для вычисления СЛПКС, а также методика выделения локализованных колебаний представлены в [15].

Расчет резонансных и локальных колебаний

С помощью выбранных модельных потенциалов были рассчитаны энергия образования ΔE_d иона H⁻ в кристалле KI и релаксация решетки около него. В табл. 1 приведены ΔE_d и данные по статическому искажению решетки, включающему две первые координационные сферы (КС).

Известно, что в кристаллах KI ионы H⁻ занимают узлы с позиционной симметрией O_h . Для окружающей дефект области, которая состоит из двух КС (19 ионов), колебательное представление $\Pi(57 \times 57)$ распадается на неприводимые представления точечной группы O_h в соответствии с выражением

$$\Pi(57 \times 57) = 2A_{1g} + A_{2g} + 3E_g + 3T_{1g} + 3T_{2g} + A_{2u} + E_u + 6T_{1u} + 3T_{2u} .$$

Энергия образования иона Н⁻ и величины смещений ионов около Н⁻ в кристалле КI

$\Delta E_{i,j}$, эВ	Ион (№ КС)	Смещение, Å
-0.021	K ⁺ (1)	-0.215
	Г (2)	-0.035

Прим.: знак «-» перед значениями смещений означает сдвиг к дефекту.

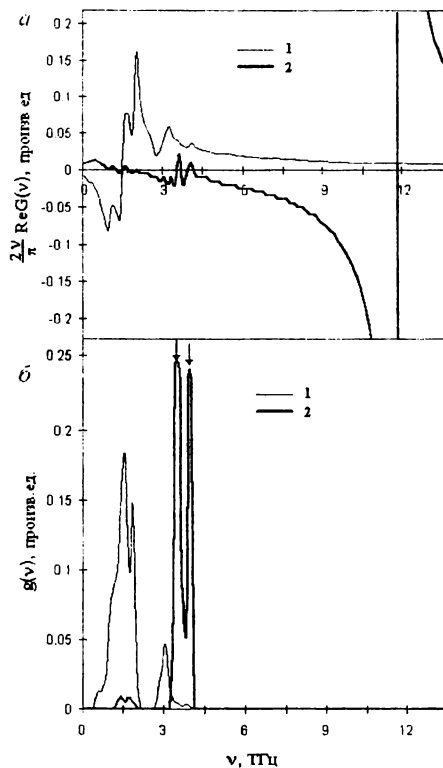
С использованием данных по релаксации решетки вблизи *U*-центров были проведены расчеты СЛПКС в кристаллах КI:H.

На рисунке представлены результаты расчетов реальной части диагонального элемента фурье-образа ФГ (*a*) и СЛПКС типа T_{1u} (*b*), соответствующие движению центрального иона Г в кристалле КI и иона Н⁻ в кристалле КI:H. В соответствии с этими данными в кристаллах КI:H существуют локальное колебание на частоте $\nu_H(T_{1u}) = 11.85$ ТГц и два резонансных колебания на частотах $\nu_H(T_{1u}) = 3.50$ ТГц и $\nu_H(T_{1u}) = 3.80$ ТГц. Расчеты показывают, что часть колебательного спектра иона Н⁻ сконцентрирована в узком интервале частот около частоты локального колебания, а другая часть приходится на верхнюю область оптической зоны кристаллов КI:H.

Для корректной интерпретации экспериментальных данных требуется провести усреднение СЛПКС по всевозможным комбинациям определенного типа симметрии. Весь набор рассчитанных частот дефектных колебаний, индуцируемых примесью замещения в системе КI:H, для разных симметрий и ионов из различных КС представлен в табл. 2. Здесь же приведены результаты расчетов, выполненные другими методами, и экспериментальные данные.

Обсуждение результатов расчетов

Анализ табл.2 показывает, что наблюдается закономерность перераспределения СЛПКС при переходе от идеального кристалла к дефектному, определяемая характером изменения межионного взаимодействия и деформацией решетки. Учитывая характер смещения ионов при A_{1g} - и E_g -колебаниях, можно относительно легко провести анализ причин возникновения дефектных колебаний данных симметрий.



Реальная часть ФГ (а) и СЛПКС (б) симметрии T_{1u} , соответствующие движению иона I^- в KI (кривая 1) и иона H^- в KI:H (кривая 2). Стрелками отмечены резонансные колебания, связанные с движением самих ионов H^-

В кристаллах KI:H для ионов $K^+(1)$, участвующих в A_{1g} -колебаниях, происходит уменьшение силовой постоянной, поэтому часть фоновонной плотности из оптической зоны сдвигается в запрещенную зону, создавая полностью симметричное щелевое колебание на частоте $\nu_K(A_{1g}) = 2.70$ ТГц. Увеличение силового взаимодействия для ионов $I^-(2)$, совершающих A_{1g} -колебание, приводит к возникновению резонансного колебания в оптической зоне на частоте $\nu_I(A_{1g}) = 3.60$ ТГц. Такой же характер изменения силового взаимодействия, а следовательно, и перераспределения колебательной плотности состояний, обуславливает появле-

ние резонансных E_g -колебаний ионов $K(1)$ и $\Gamma(2)$ на частотах $\nu_K(E_g) = 0.90$ ТГц и $\nu_I(E_g) = 3.20$ ТГц соответственно.

Таблица 2

Частоты (в ТГц) резонансных, щелевых и локальных колебаний, индуцируемые H^- в кристалле KI

Симметрия (тип)	Ион (КС)	Наш расчет	Метод суперячейки	Метод внедр. кластера	Метод ФГ	Эксперимент
$A_{1g}(p)$	$\Gamma(2)$	3.60				
$E_g(p)$	$K^+(1)$	0.90		0.92[7]		0.97[2]
$E_g(p)$	$\Gamma(2)$	3.20				
$T_{2g}(p)$	$K^+(1)$	2.85				
$T_{2g}(p)$	$\Gamma(2)$	3.55, 3.75				
$T_{1u}(p)$	$\Gamma(2)$	1.95				1.86[16]
$T_{1u}(p)$	H^-	3.50, 3.80				
$T_{1u}(p)$	$K^+(1)$	3.80				
$A_{1g}(щ)$	$K^+(1)$	2.70		2.95[7]	2.93[8]	2.81[3]
$T_{1u}(л)$	H^-	11.85	11.9[6]	12.1[7]	12.3[8]	11.5[1]

Для U-центра в кристаллах KI методами ИК-спектроскопии при низких температурах обнаружены одно резонансное колебание в акустической части спектра на частоте $\nu(T_{1u}) = 1.86$ ТГц [16] и одно локальное колебание на частоте $\nu(T_{1u}) = 11.50$ ТГц [1]. Согласно результатам расчета (табл.2), основной вклад в резонансное колебание вносит движение ионов Γ из второй КС.

Изучение при низких температурах боковых полос локальных колебаний [2] и спектра КР [3] в кристаллах KI:H позволило определить частоту $\nu(A_{1g}) = 2.81$ ТГц щелевого колебания, которое является, согласно расчету, полносимметричным колебанием ближайших к иону H^- соседей. Следует сказать, что рассчитанное другими методами значение частоты A_{1g} -колебания попадает в оптическую зону чуть выше запрещенной, табл. 2.

Кроме того, в экспериментально наблюдаемой боковой полосе, имеющей симметрию E_g , находятся три пика на частотах $\nu(E_g)$: 0.97 ТГц, 1.75 ТГц и 1.95 ТГц [2]. Из результатов расчетов следует, что пик на $\nu(E_g) = 0.97$ ТГц обу-

словлен E_g -колебаниями ионов K^+ из первой КС, которые индуцируются ионом H^- . Наличие остальных двух пиков можно объяснить высокой плотностью кристаллических E_g -колебаний, связанных в основном с ионами I^- .

В заключение отметим, что для кристаллов KI:H неизвестны экспериментальные сведения о резонансных колебаниях, расположенных в оптической зоне. Полученные результаты (табл.2) предсказывают существование резонансных колебаний симметрии A_{1g} , E_g , T_{2g} и T_{1u} с частотами $\nu > 2.7$ ТГц.

Таким образом, изучены основные причины и закономерности появления локализованных колебаний, а также механизмов, ответственных за их формирование, в кристаллах KI:H. Исследована роль ионов, окружающих H^- , при формировании локализованных колебаний.

Результаты расчетов колебательных спектров, классифицируемых по симметрии, позволили дать детальную интерпретацию наблюдаемой структуры спектров ИК-поглощения и КР кристаллов KI с U-центрами. Показано, что основные изменения в колебательном спектре при переходе от идеального к дефектному кристаллу определяются изменением эффективного взаимодействия примеси с окружающими ионами.

Библиографический список

1. *Schaefer G.* Das ultrarote spektrum des U-zentrums // J. Phys. Chem. Solids. 1960. V.12. № 314.
2. *Gethins T., Timusk T., Woll E.J.* Theory of Sidebands of the U-center Vibrations in Alkali Halides: An Extended Model // Phys. Rev. 1967. V.157. №3.
3. *Montgomery G.P., Fenner W.R., Klein M.V., Timusk T.* U-center induced Raman Scattering in KBr, KI // Phys. Rev. B. 1972. V.5. №8.
4. *Fieschi R., Nardelli G.F., Terzi N.* Local Mode Frequency due to Light Substitutional Impurities in Alkali Halide Crystals: Application to the U-center // Phys. Rev. A. V.138. №1.
5. *Wood R.F., Gilbert R.L.* Electronic Structure of the U Center. II. Force-Constant Changes and Local Modes // Phys. Rev. 1967. V.162. №3.
6. *Hussain A.R.Q., Sangster M.J.L.* Model Calculations for H Impurity Centres in Alkali Halides // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1986. V.19. №19.
7. *Sangster M.J.L., Harding J.H.* Calculation of Local and Gap Mode Frequencies from Impurities in Alkali Halide Crystals // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1986. V.19. №31.
8. *Sangster M.J.L., Strauch D.* Localized Modes associated with Defects in Ionic Crystals // J. Phys. Chem. Solids. 1990. V.51. №7.

9. *Dick B.G., Overhause A.W.* Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals // *Phys. Rev.* 1958. V.112. №1.
10. *Catlow C.R.A., Diller K.M., Norgett M.J.* Interionic Potentials for Alkali Halides // *J. Phys. C.: Solid State Phys.* 1977. V.10. №9.
11. *Sangster M.J.L., Atwood R.M.* Interionic Potentials for Alkali Halides: II. Completely Crystals Independent Specification of Born-Mayer Potentials // *J. Phys. C.: Solid State Phys.* 1978. V.11. №8.
12. *Sangster M.J.L., Schroder U., Atwood R.M.* Interionic Potentials for Alkali Halides: I. Crystal Independent Shell Parameters and fitted Born-Mayer Potentials // *J. Phys. C.: Solid State Phys.* 1978. V.11. №8.
13. *Meek P.E.* Vibrational Spectra and Topological Structure of Tetrahedrally bonded Amorphous Semiconductors // *Phil. Mag.* 1976. V33. №6.
14. *Richardson D.D.* Shell Model calculations of Point Defect Formation Energies in Cubic Ionic Crystals // *Comp. Phys. Commun.* 1982. V.28. №1.
15. *Mazurenko V.G., Sobolev A.B., Kislov A.N., Korzov K.N., Kulyashov V.V., Kortov V.S.* Modeling of the Lattice Dynamics in MgO Crystals with Point Defects in different Charge States // *Physica B.* 2005. V.368. №1-4.
16. *Марадудин А.А.* Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М., 1968.

А.Я.Тарасов

ПОВЕРХНОСТНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ НА КОНТАКТЕ ИНДИФФЕРЕНТНЫЙ ЭЛЕКТРОД/СЕРЕБРОПРОВОДЯЩИЙ ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ

В работе рассмотрены результаты исследований изменения свободной поверхностной энергии в зависимости от потенциала электрохимических систем, содержащие серебропроводящие твердые электролиты (ТЭЛ) и находящиеся в контакте с индифферентными электродами. Показано, что возникающие внутренние напряжения в приповерхностных слоях ТЭЛ зависят от специфических особенностей адсорбированного галогена на электроде (его природы – от прочности ковалентной связи с электродом, которая стоит в ряду $Cl < Br < I$) и от подвижности электронно-дырочных носителей заряда в ТЭЛ. Установлено, что чем выше прочность ковалентной связи, тем меньше удельные поверхностные напряжения в приповерхностных слоях ТЭЛ. Также показано, что