Физика

УДК 53:548

ФОНОННЫЙ СПЕКТР КРИСТАЛЛОВ СКАНДОБОРАТА ЛАНТАНА (LSB) И КРИСТАЛЛОВ LSB, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Cr^{3+}

И. Г. Акопян[1], ***В. Ф. Писаренко***[2], ***Е. Н. Тумаев***[3]

PHONON SPECTRA OF Cr^{3+}-ACTIVATED LSB-CRYSTALS

Akopyan I. G., Pisarenko V. F., Tumayev E. N.

Phonon spectrum of lanthanum scandium borate crystals $LaSc_3(BO_3)_4$ has been obtained with the application of numerical methods. Ion-ion interaction potential for the mixed ion-covalent connections has been chosen as a Morse potential. Dispersion curves for the typical sections in the Brillouin zone have been obtained. The density of phonon spectrum has been calculated. The corrections to the phonon spectra occurring due to the local centers formation in the doped crystals $LaSc_3(BO_3)_4$:Cr^{3+} have been calculated.

Исследования последних лет показали перспективность использования гетеродесмических кристаллов, активированных ионами переходных металлов, в частности, ионами трехвалентного хрома, в качестве активных сред перестраиваемых твердотельных лазеров [1]. Характерной особенностью данного класса хром содержащих материалов является аномально низкое (на 6 десятичных порядков) значение частотного фактора по сравнению с гомодесмическими соединениями [2], ответственного за температурное тушение люминесценции примесных центров. Скорости внутрицентровых безызлучательных переходов, ширины спектральных линий, вероятности излучательных переходов и их температурные зависимости напрямую обусловлены процессами электрон-фононных взаимодействий. Очевидно, что знание фононного спектра кристаллической матрицы принципиально для прогнозирования материалов с заданными свойствами. Данная работа посвящена расчету фононного спектра кристаллов скандобората лантана $LaSc_3(BO_3)_4$ (LSB), активированных ионами Cr^{3+} [2, 6–8].

Монокристаллы скандобората лантана относятся к моноклинной сингонии. Их симметрия описывается пространственной группой $C2/c$. Элементарная ячейка включает 11 атомов (четыре формульные единицы). Параметры элементарной ячейки $LaSc_3(BO_3)_4$ следующие: $a = 7,727(1)$ Å, $b = 9,840(1)$ Å, $c = 12,046$ Å, $\beta = 105,42$ град, объем элементарной ячейки 882,93(1) Å^3 [2].

Координаты базисных атомов элементарной ячейки $LaSc_3(BO_3)_4$ представлены в табл. 1.

Зона Бриллюэна для кристалла LSB имеет симметрию той же группы, что и сам кристалл, и характеризуется следующими базисными векторами:

$$\mathbf{b}_1\left(\frac{2\pi}{a};0;\frac{2\pi}{a}ctg\beta\right),\quad \mathbf{b}_2\left(0;\frac{2\pi}{b};0\right),$$

[1]Акопян Ирина Георгиевна, аспирант кафедры экспериментальной физики Кубанского государственного университета.

[2]Писаренко Виктор Федорович, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры экспериментальной физики Кубанского государственного университета.

[3]Тумаев Евгений Николаевич, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры экспериментальной физики Кубанского государственного университета.

$$\mathbf{b}_3\left(0;0;\frac{2\pi}{c\sin\beta}\right).$$

Таблица 1

Атом		Координ. базисных атомов
La	x/a	0
	y/b	0,03546(2)
	z/c	0,250
Sc(1)	x/a	0
	y/b	0,57469(6)
	z/c	0,250
Sc(2)	x/a	0,04832(5)
	y/b	0,25084(4)
	z/c	0,52543(3)
B(1)	x/a	0,2014(4)
	y/b	0,3057(3)
	z/c	0,2257(2)
B(2)	x/a	0,2467(5)
	y/b	0,0247(3)
	z/c	0,0004(3)
O(1)	x/a	0,2029(3)
	y/b	0,5567(2)
	z/c	0,7411(2)
O(2)	x/a	0,2456(3)
	y/b	0,1149(2)
	z/c	0,4934(2)
O(3)	x/a	0,0685(2)
	y/b	0,2388(2)
	z/c	0,1477(2)
O(4)	x/a	0,3908(2)
	y/b	0,0936(2)
	z/c	0,0686(2)
O(4)	x/a	0,3384(3)
	y/b	0,2292(2)
	z/c	0,2943(2)
O(5)	x/a	0,4003(3)
	y/b	0,4079(2)
	z/c	0,0057(8)

Фононный спектр кристалла $LaSc_3(BO_3)_4$ содержит 54 ветви, из которых 26 относятся к симметричным колебаниям типа A (т. е. к единичному представлению A точечной группы C_2 [3]), и 28 относятся к антисимметричным колебаниям типа B. Для расчета фононного спектра использовался метод, описанный в работе [4]. Потенциал межатомного взаимодействия Φ выбирался в виде

$$\Phi = \frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta} U_{\alpha\beta}\left(R_{\alpha\beta}\right),$$

где суммирование распространяется на все пары ионов, принадлежащих элементарной ячейке. Потенциальная энергия $U_{\alpha\beta}(R_{\alpha\beta})$ взаимодействия ионов α и β, находящихся на расстоянии $R_{\alpha\beta}$ друг от друга, описывалась формулой

$$U_{\alpha\beta}(R_{\alpha\beta}) = U_0(y)f(y),$$

где $y = \dfrac{R_{\alpha\beta}}{R_0}$; R_0 — равновесное значение расстояния между атомами α и β. Обрезающий множитель $f(y)$, учитывающий короткодействие потенциала, имеет вид

$$f(y) = \begin{cases} 1, & y < 1, \\ 3z^4 - 8z^3 + 6z^2, & 1 < y < y_c, \\ 0, & y_c < y. \end{cases}$$

Здесь $y_c = \dfrac{R_c}{R_0}$; $z = \dfrac{y - y_c}{1 - y_c}$; радиус обрезания $R_c = 1,4\mathrm{R}_0$.

Элементы матрицы силовых постоянных $\Phi^{ij}_{\alpha\beta} = \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial x_{\alpha i}\partial x_{\beta j}}$ для вектора смещения $\mathbf{x}_{\alpha i}$ α-го атома, вычисленные в декартовых координатах x, y, z, даются соотношениями

$$\Phi^{ij}_{\alpha\beta} = (1-\delta_{\alpha\beta})\left[\frac{d^2U_{\alpha\beta}}{dR^2_{\alpha\beta}}\frac{\partial R_{\alpha\beta}}{\partial x_{\alpha i}}\frac{\partial R_{\alpha\beta}}{\partial x_{\beta i}} + \frac{dU_{\alpha\beta}}{dR_{\alpha\beta}}\frac{\partial^2 R_{\alpha\beta}}{\partial x_{\alpha i}\partial x_{\beta j}}\right] + \delta_{\alpha\beta}\left\{\sum_{\gamma\neq\alpha}\left[\frac{d^2U_{\alpha\gamma}}{dR^2_{\alpha\gamma}}\frac{\partial R_{\alpha\gamma}}{\partial x_{\alpha i}}\frac{\partial R_{\alpha\gamma}}{\partial x_{\alpha j}} + \frac{dU_{\alpha\gamma}}{dR_{\alpha\gamma}}\frac{\partial^2 R_{\alpha\gamma}}{\partial x_{\alpha i}\partial x_{\alpha j}}\right]\right\}, \quad (1)$$

где $R_{\alpha\beta} = \sqrt{\sum\limits_i (r_{\alpha i} + x_{\alpha i} - r_{\beta i} - x_{\beta i})^2}$.

Фононный спектр определялся путем решения секулярного уравнения

$$\omega^2 B_{\alpha i} = \sum D^{ij}_{\alpha\beta} B_{\beta j}. \quad (2)$$

Элементы динамической матрицы D связаны с элементами матрицы силовых постоянных $\Phi^{ij}_{\alpha\beta}$ соотношениями

$$D^{ij}_{\alpha\beta} = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}}\Phi^{ij}_{\alpha\beta}.$$

Используя явный вид (1) элементов силовой матрицы и учитывая первые и вторые производные $R_{\alpha\beta}$ $(\alpha \neq \beta)$ по декартовым координатам $x_{\alpha i}$

$$\frac{\partial R_{\alpha\beta}}{\partial x_{\alpha\beta}} = \frac{|r_{\alpha i} - r_{\beta i}|}{R_{\alpha\beta}}, \quad \frac{\partial^2 R_{\alpha\beta}}{\partial x_{\alpha i}\partial x_{\beta j}} = \frac{g^{ij}_{\alpha\beta} - \delta_{ij}}{R_{\alpha\beta}},$$

получим элементы динамической матрицы

$$D^{ij}_{\alpha\beta} = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}}\Bigg\{(1-\delta_{\alpha\beta})\times$$
$$\times\left[g^{ij}_{\alpha\beta}\left(\frac{\partial^2 U_{\alpha\beta}}{\partial R^2_{\alpha\beta}} - \frac{1}{R_{\alpha\beta}}\frac{\partial U_{\alpha\beta}}{\partial R_{\alpha\beta}}\right) + \frac{\delta_{ij}}{R_{\alpha\beta}}\frac{\partial U_{\alpha\beta}}{\partial R_{\alpha\beta}}\right] +$$
$$+\delta_{\alpha\beta}\left[\sum_\gamma\left[g^{ij}_{\alpha\gamma}\left(\frac{\partial^2 U_{\alpha\gamma}}{\partial R^2_{\alpha\gamma}} - \frac{1}{R_{\alpha\gamma}}\frac{\partial U_{\alpha\gamma}}{\partial R_{\alpha\gamma}}\right) + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{\delta_{ij}}{R_{\alpha\gamma}}\frac{\partial U_{\alpha\gamma}}{\partial R_{\alpha\gamma}}\right]\right]\Bigg\},$$

при этом $g^{ij}_{\alpha\beta} = \dfrac{|r_{\alpha i} - r_{\beta i}|\,|r_{\alpha j} - r_{\beta j}|}{R^2_{\alpha\beta}}$.

Для расчетов фононного спектра потенциал взаимодействия U_0 выбирался в виде потенциала Морзе

$$U_0(y) = \varepsilon_{\alpha\beta}\left(e^{-2\Omega(y-1)} - 2e^{-\Omega(y-1)}\right),$$
$$\frac{\partial U_0}{\partial y} = 2\Omega\varepsilon_{\alpha\beta}\left(e^{-\Omega(y-1)} - e^{-2\Omega(y-1)}\right), \qquad (3)$$
$$\frac{\partial^2 U_0}{\partial y^2} = 2\Omega\varepsilon_{\alpha\beta}\left(2\Omega e^{-2\Omega(y-1)} - \Omega e^{-\Omega(y-1)}\right).$$

Выбор потенциала взаимодействия между ионами в такой форме связан с тем, что он и все его производные регулярны при любых расстояниях между ионами. Это свойство потенциала Морзе выгодно отличает его от сингулярного кулоновского потенциала и его модификации, учитывающей экранирование. Параметр Ω, входящий в (3) является подгоночным параметром, он определялся по инфракрасной полосе пропускания кристалла LSB, которая составляет 3 мкм (0,41 эВ) [1]. Рассчитанное таким образом значение параметра составляет 18,80. Параметр R_0 для каждой пары ионов выбран как равновесное расстояние между ними. Такой выбор соответствует минимуму потенциальной энергии $(\dfrac{\partial U_{\alpha\beta}}{\partial R_{\alpha\beta}} = 0)$ и приводит к значительному упрощению расчетов. Параметры межатомного взаимодействия $\varepsilon_{\alpha\beta}$ выбраны пропорциональными суммарным значениям соответствующих потенциалов ионизации для соответствующих пар ионов $LaSc_3(BO_3)_4$, их численные значения приведены в табл. 2.

Таблица 2

Пара ионов	$\varepsilon_{\alpha\beta}$, эВ
La-La	0,18
La-Sc	0,35
La-B	0,31
La-O	0,31
Sc-Sc	0,31
Sc-B	0,47
Sc-O	0,47
B-B	0,43
B-O	0,43
O-O	0,43

Для определения законов дисперсии $\omega(k)$ секулярное уравнение (2) было записано в k-пространстве волновых векторов при помощи косинус-преобразования Фурье [5]. Короткодействующий характер взаимодействия учтен следующим образом: трансформанты Фурье элементов матрицы силовых постоянных, для которых $\cos(kR_{\alpha\beta}) < 0$, полагались равными нулю. Тем самым предполагалось, что потенциал взаимодействия простирается на расстояние, меньшее половины размера элементарной ячейки. Фурье-преобразование проводилось только в пределах элементарной ячейки.

Диагонализация силовой матрицы в k-пространстве проводилась численно с помощью программы Mathematica 5.0 для следующих характерных точек зоны Бриллюэна:

$$\Gamma(0;0;0), \quad \Sigma_x\left(\frac{2\pi}{a};0;\frac{2\pi}{a}ctg\beta\right),$$
$$\Sigma_y\left(0;\frac{2\pi}{b};0\right), \quad \Sigma_z\left(0;0;\frac{2\pi}{c\sin\beta}\right),$$
$$\Lambda_x\left(\frac{\pi}{a};0;\frac{\pi}{a}ctg\beta\right), \quad \Lambda_y\left(0;\frac{\pi}{b};0\right),$$
$$\Lambda_z\left(0;0;\frac{\pi}{c\sin\beta}\right),$$

а также в промежутках $\Gamma - \Sigma_{x,y,z}$, $\Gamma - \Lambda_{x,y,z}$, где было взято по 8 точек.

Зависимость энергии колебаний кристаллической решетки $LaSc_3(BO_3)_4$ от волнового числа в направлении $\Gamma - \Sigma_x$ приведена на рис. 1.

Дисперсионные кривые в направлении x, y, z отличаются незначительно, поэтому на

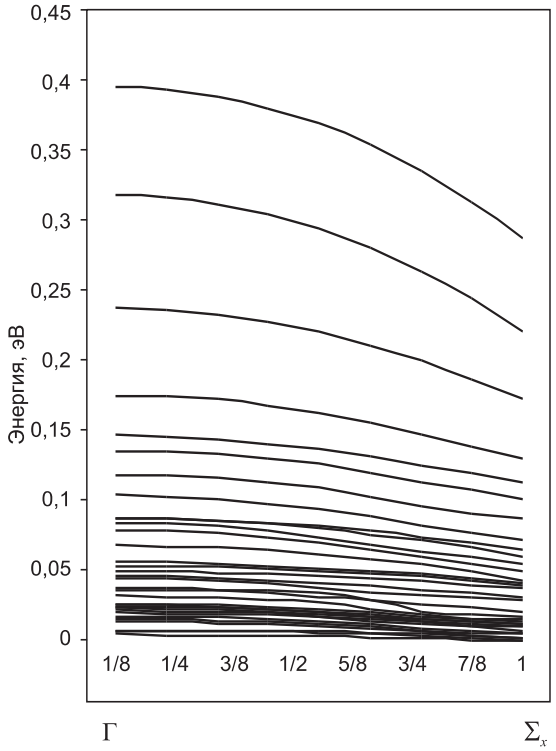

Рис. 1

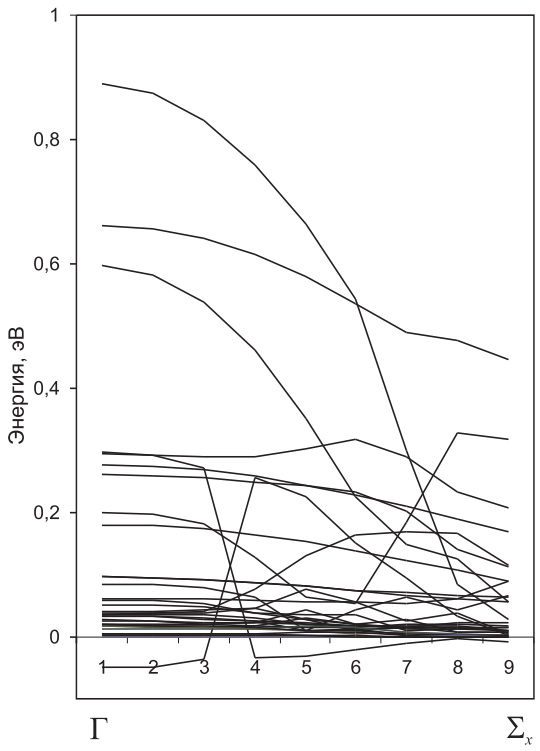

Рис. 2

рис. 1 представлен спектр только для направления $\Gamma - \Sigma_x$.

Фононный спектр примесных кристаллов $LaSc_3(BO_3)_4$: Cr^{3+} рассчитывался с использованием теории возмущений для динамической матрицы. Численные значения энергий связи примесного иона Cr^{3+} с окружением были выбраны согласно табл. 3.

Таблица 3

Пара ионов	$\varepsilon_{\alpha\beta}$, эВ
La-Cr	0,36
Sc-Cr	0,53
B-Cr	0,48
O-Sr	0,48

Сравнение табл. 2 и 3 показывает, что энергия взаимодействия примесного иона Cr^{3+} с окружением мало отличается от энергии взаимодействия с окружением иона основы Sc^{3+}. Вследствие этого динамическая матрица $D^{ij}_{\alpha\beta}$ для элементарной ячейки, содержащей примесный ион, была разбита на две части, отвечающие динамической матрице беспримесной ячейки $D^{(0)ij}_{\alpha\beta}$ и малой добавки $\delta D^{ij}_{\alpha\beta}$

$$D^{ij}_{\alpha\beta} = D^{(0)ij}_{\alpha\beta} + \delta D^{ij}_{\alpha\beta}.$$

Поправки к частоте колебаний для μ-й ветви фононного спектра определяются формулой

$$\delta\varepsilon^{\mu}(k) = \left\langle \xi^{(0)\mu} \middle| \, \delta D^{ij}_{\alpha\beta} \, \middle| \xi^{(0)\mu} \right\rangle,$$

где $\xi^{(0)\mu}$ — нормированный собственный вектор матрицы $D^{(0)ij}_{\alpha\beta}$ для беспримесной ячейки.

Результаты расчета поправок к фононному спектру LSB, обусловленных введением иона Cr^{3+}, представлены на рис. 2.

Приведенный на рис. 1 фононный спектр $LaSc_3(BO_3)_4$ использовался для расчета плотности фононных состояний прямым численным методом по формуле

$$g(\varepsilon) = \frac{\nu_c}{2\pi^2} \frac{k^2(\varepsilon)}{d\varepsilon/dk},$$

где ν_c — объем элементарной ячейки. Диапазон энергий 0,...,0,45 эВ был разбит на 550 интервалов, и для каждого интервала была найдена длина соответствующего интервала на отрезке $\Gamma - \Sigma_x$. Эта длина пропорциональна искомой плотности состояний $g(\varepsilon)$. Аналогичные расчеты были проделаны и для кристалла LSB:Cr^{3+}. Результаты расчета плотности состояний для беспримесного кристалла LSB и кристалла LSB:Cr^{3+} представлены на рис. 3 (а, б).

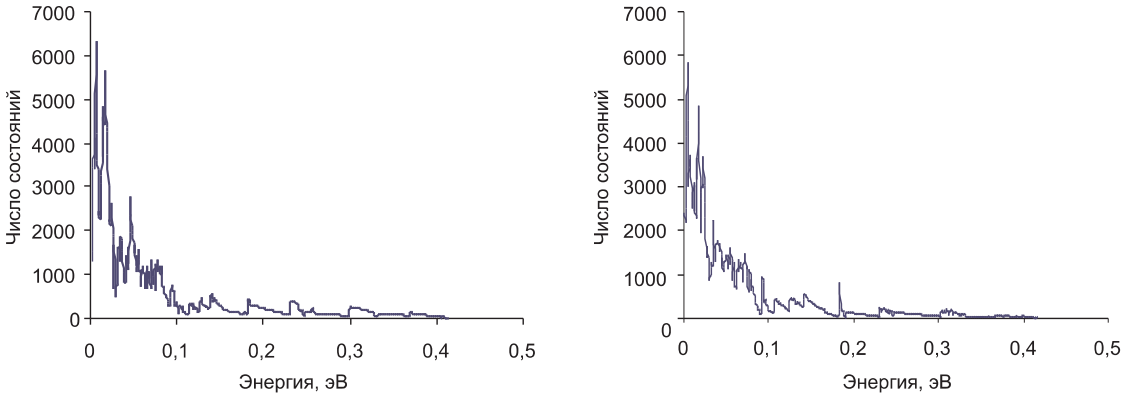

Рис. 3

Представленные на рис. 3 результаты расчета плотности фононных состояний показывают, во-первых, что основная часть фононного спектра лежит в области 0,01–0,02 эВ, т.е. в дальней ИК-области, что, по-видимому, является причиной слабого тушения люминесценции примесных ионов переходных металлов [1]. Во-вторых, введение в качестве примеси иона Cr^{3+} не приводит к значительному изменению плотности фононных состояний. Однако из этого факта нельзя сделать заключение об отсутствии локальных колебаний, ассоциированных с примесным ионом. Действительно, примесный ион вызывает локальное нарушение трансляционной инвариантности решетки, а с такими локальными центрами всегда связаны локализованные состояния, в том числе и колебательные.

Литература

1. *Строганова Е. В.* Спектрально-люминесцентные и кинетические исследования кристаллов двойных церий-скандиевых боратов $(Ce,Gd)Sc_3(BO_3)_4$, активированных ионами Cr^{3+}. Дис.…канд. физ.-мат. наук. Краснодар. 2003. 102 с.
2. *Горюнов А. В., Кузьмичева Г. М.* Рентгенографическое исследование кристаллов $LaSc_3(BO_3)_4$, активированных ионами хрома и неодима // Журнал неорганической химии. 1996. Т. 41. № 10. С. 1605–1611.
3. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика: нерелятивистская теория. М.: Наука, 1974. 752 с.
4. *Дубовский О. А., Орлов А. В., Семенов В. А.* Колебательные спектры металл-металлоидных кристаллитов Fe_3P, Fe_2P: фононные и бризерные возбуждения // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 2. С. 309-316.
5. *Грибов.Л. А., Баранов В. И., Зеленцов Д. Ю.* Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1997. С. 197–201.
6. *Lebedev V. A., Pisarenko V. F., Selina N. V., Perfilin A. A., Brik M. G.* Spectroscopic and luminescent properties of Yb, Er:$LaSc_3(BO_3)_4$ crystals // Optical Materials. 2000. V. 14. P. 121–126.
7. *Xifa Long, Zhoubin Lin, Zushu Hu. Guofu Wang, Han T. P. J.* Optical study of Cr^{3+}-doped $LaSc_3(BO_3)_4$ crystal // Jornal of Alloys and Compounds. 2002. V. 347. P. 51–55.
8. *Xifa Long, Guofu Wang, Han T. P. J.* G rowth and spectroscopic properties of Cr^{3+}-doped $LaSc_3(BO_3)_4$ // Journal of Crystal Growth. 2003. V. 249. P. 191–194.

Статья поступила 26 июня 2005 г.
Кубанский государственный университет
© Акопян И. Г., Писаренко В. Ф., Тумаев Е. Н., 2005