

УДК 539.2:548.7

©1993

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА F -ЦЕНТРОВ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

В.Г.Мазуренко, В.С.Кортов

Проведены расчеты частот щелевых и квазилокальных колебаний, индуцируемых F -центрами в основном и возбужденном состояниях в кристаллах KI и KCl. Использована модель жестких ионов с неэмпирическим потенциалом Гордона-Кима в схеме рекурсивного метода. Исследовано влияние степени локализации электрона вблизи вакансии на фоновый спектр дефектных кристаллов. Для кристалла KCl с F -центром в возбужденном состоянии обнаружено существование высокочастотного резонансного колебания.

F -центры в ионных кристаллах являются простыми электронными центрами, которые характеризуются сильной электрон-фононной связью. Наличие F -центров в кристаллах приводит к появлению щелевых или резонансных колебаний [1-3]. Изменения в спектре колебаний кристаллов могут быть обусловлены как наличием самого дефекта, так и взаимодействием колебаний решетки с электроном, локализованным вблизи вакансии. Разделение этих вкладов с теоретической точки зрения представляет сложную задачу.

Известны два подхода к исследованию динамики решетки ионных кристаллов с F -центрами. В первом подходе использовались феноменологические модели с подгоночными параметрами [2], во втором подходе спектр связанных электрон-фононных мод F -центра определялся из квантовомеханического расчета [3,4]. Последний подход является более корректным, но требует значительных вычислительных затрат. Он был использован при исследовании полносимметричных колебаний, обусловленных F -центрами, только в кристаллах KCl и SrF₂ [3,4].

Более общим и простым представляется подход, основанный на применении неэмпирических парных потенциалов Гордона-Кима [5]. Использование этих параметров позволяет хорошо описывать ряд физических характеристик идеальных кристаллов [5], а также динамику решетки ионных кристаллов с примесями [6].

В настоящей работе представлены результаты неэмпирических расчетов фоновых спектров кристаллов KI и KCl с F -центрами рекурсивным методом в модели жестких ионов.

1. Методика расчета и модель F -центра

Основной величиной, которая рассчитывается рекурсивным методом, является локальная плотность состояний (ЛПС) фононов. Все рабочие формулы и алгоритмы расчета ЛПС в ионных кристаллах в модели жестких ионов представлены в работах [6,7]. Остановимся на особенностях

рекурсивного метода, связанных с учетом точечной (позиционной) симметрии в идеальном и дефектном кристаллах.

В рекурсивном методе в качестве базовой используется рекуррентная формула

$$\left| n + 1 \right\rangle = (D - a_n) \left| n \right\rangle - b_{n-1} \left| n - 1 \right\rangle, \quad (1)$$

где D — динамическая матрица кластера в реальном пространстве; a_n , b_n — коэффициенты разложения функции Грина в непрерывную дробь. Совокупность векторов $|n\rangle$, $n = 0, 1, 2 \dots$ образует ортогональный базис, в котором динамическая матрица системы имеет трехдиагональную форму.

Для выделения колебаний определенной симметрии в качестве начального выбирается вектор $|0, \Gamma\rangle$, преобразующийся по неприводимому представлению Γ точечной группы позиционной симметрии. Тогда, согласно [8], все остальные векторы $|n, \Gamma\rangle$ преобразуются по этому же неприводимому представлению. Рассчитанные при этом по формуле (1) коэффициенты $\{a_n, b_n\}$ позволяют вычислить симметризованные локальные плотности состояний (СЛПС) для колебаний различных типов симметрии.

По описанной методике нами рассчитывались СЛПС для идеального кристалла (ρ_Γ^0) и кристалла с F -центром (ρ_Γ). Максимумы в приращении СЛПС $\Delta\rho_\Gamma = \rho_\Gamma - \rho_\Gamma^0$, не совпадающие с особенностями ρ_Γ^0 , связывались со щелевыми и квазилокальными колебаниями, индуцируемыми F -центрами.

При моделировании динамики решетки ионных кристаллов с F -центрами возникает вопрос о модели F -центра, в частности о степени локализации электронной плотности в окрестности вакансии. В работе [3] при исследовании колебательной структуры F -центра в кристалле SrF_2 предполагалось, что вся электронная плотность локализуется в центре анионной вакансии. Нам известна всего одна работа [9] по исследованию влияния распределения заряда F -центра в окрестности вакансии на силовые постоянные в кристалле NaCl . Однако расчет частот дефектных колебаний в ней не проводился.

Нами рассмотрены две модели. Модель I соответствует полной локализации захваченного электрона в центре вакансии. В модели II только около 50% электронной плотности локализуется в центре, а остальная часть равномерно распределена по ближайшим к вакансии соседям. Изменение степени локализации электронной плотности учитывали через кулоновскую часть динамической матрицы.

2. Результаты расчетов и их обсуждение

Для расчета СЛПС в кристаллах KI и KCl использовали кластер из 2000–3000 ионов. При этом рассчитывали 10–12 пар коэффициентов $\{a_n, b_n\}$. Используя экстраполяционную процедуру [7], получили еще 40–50 пар коэффициентов $\{a_n, b_n\}$ и их асимптотические значения. Это позволяло по известным формулам [6] вычислять СЛПС для различных типов симметрии в кристаллах KI и KCl.

Согласно правилам отбора, в кристаллах со структурой NaCl запрещены однофононные процессы в комбинационном рассеянии (КР), поэто-

му спектры КР первого порядка в идеальных щелочно-галогидных кристаллах (ШГК) не проявляются. Введение дефектов приводит к нарушению правил отбора, и в спектрах КР наряду с решеточными могут наблюдаться колебания, индуцируемые дефектами.

Позиционная группа симметрии F -центра в ШГК — O_h . Известно, что в спектрах КР активны четные колебания симметрии A_{1g} , E_g , T_{2g} , а в спектрах ИК — нечетные T_{1u} . Для этих типов симметрии и проводили расчеты СЛПС.

К р и с т а л л К I. Кристаллы KI характеризуются наличием запрещенной полосы в фоновном спектре от 2.09 до 2.89 ТГц [1]. Расчеты динамики решетки идеальных кристаллов KI с потенциалом Гордона-Кима дали несколько завышенные значения запрещенной полосы (от 2.32 до 3.16 ТГц [6]).

Спектры КР кристаллов KI с F -центрами исследовались в работах [10,11]. Полученные значения частот щелевых и резонансных колебаний A_{1g} , E_g и T_{2g} типов симметрии приведены в таблице. Отметим, что геометрия опытов в работах [10,11] такова, что наблюдались смешанные колебания A_{1g} и E_g типов симметрии. Однако, основываясь на этих данных и выводах самих авторов, можно с уверенностью отнести к полносимметричным колебания с частотами 2.87 и 3.14 ТГц.

Спектры ИК кристаллов KI с F -центрами экспериментально исследовались авторами [2]. Было обнаружено щелевое колебание T_{1u} на частоте ~ 2.48 ТГц.

На рисунке (кривая 1) в качестве примера представлена спроектированная на первую координационную сферу СЛПС типа A_{1g} для анионной подрешетки в идеальном кристалле KI. Здесь же приведено приращение СЛПС при введении F -центра (кривые 2, 3 — модели I и II соответственно). Для I модели в приращении СЛПС выделяются четыре пика (3.1, 3.32, 3.53, 3.73 ТГц), лежащие несколько выше запрещенной полосы, а для модели II — два пика при 3.32 и 3.81 ТГц. Все полученные пики мы связываем с квазилокальными колебаниями. Результаты расчетов в сравнении с экспериментальными данными приведены в таблице.

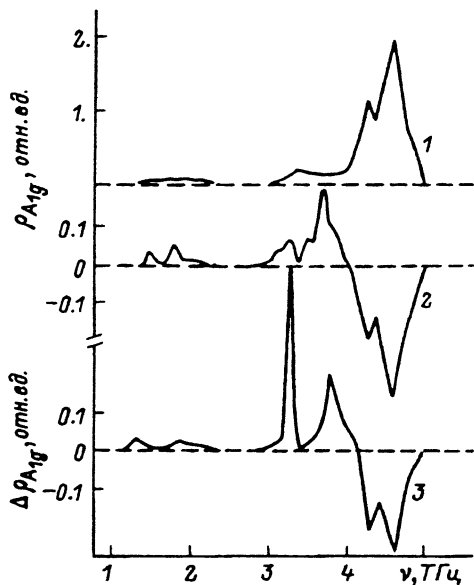
В случае колебаний A_{1g} типа расчет в модели II лучше согласуется с экспериментальными данными, чем в модели I. Для колебаний E_g и T_{2g} наблюдается соответствие в числе щелевых и резонансных мод в расчете и эксперименте. Числовые значения также находятся в удовлетворительном согласии.

Для колебаний симметрии T_{1u} расчет дает одно щелевое колебание на частоте 2.41 (модель I) и 2.32 ТГц (модель II). Эти значения хорошо согласуются с экспериментом. Экспериментальные данные по квазилокальным колебаниям симметрии T_{1u} , лежащим ниже и выше запрещенной полосы, отсутствуют.

К р и с т а л л К С I. В фоновном спектре кристалла KCl в отличие от KI отсутствует запрещенная полоса. Результаты экспериментальных исследований резонансного КР кристаллов KCl с F -центрами представлены в работе [12]. Измеренный спектр КР имеет ряд резко выраженных максимумов при наличии сплошного фона. Этот спектр значительно меняется при переходе от возбуждения в F -полосе к возбуждению в K -полосе. Основное изменение состоит в появлении широкого пика около 5.62 ТГц. Измерения спектров КР, проведенные при варьировании геометрии опытов, позволили выделить колебания различных типов симметрии [12]. Максимумы в этих спектрах, не совпадающие с особен-

Частоты резонансных и щелевых колебаний (в ТГц), индуцируемых F-центрами в кристаллах KI и KCl

Кристалл		Тип симметрии									
		A_{1g}		E_g		T_{2g}		T_{1g}			
		Наш расчет	Экспер.	Наш расчет	Экспер.	Наш расчет	Экспер.	Наш расчет	Экспер.		
KI	Модель I	3.1, 3.32		0.92	1.08	1.51	1.2	0.42			
		3.53		1.72	1.80	2.1	1.86	1.72			
		3.73		2.42	2.34	3.7	3.89	2.41		2.47	
	Модель II			3.1, 3.82	2.88		[¹¹]				[²]
		3.32	2.87	0.89, 2.0	3.89	1.01		2.02			
		3.81	3.14	1.12		2.1		2.32			
Модель I		[¹¹]	1.3, 2.42	[¹¹]	3.52		3.63				
	2.17		1.01		4.76		0.62				
	2.88		1.72				1.85				
KCl	Модель II	3.85	2.09		1.95						
			3.44			4.52		4.55			
		2.32	[¹³]	1.31	[¹³]			5.51			
		3.18		1.82							
		3.95									



СЛПС типа A_{1g} для анионной подрешетки идеального кристалла KI (1) и приращение СЛПС при наличии F -центра в кристалле KI для моделей I (2) и II (3).

ностями ППС идеального кристалла [13], связаны с дефектными колебаниями (см. таблицу). Здесь же представлены нами значения частот квазилокальных колебаний для различных типов симметрии в моделях I и II. Анализ таблицы позволяет говорить об удовлетворительном согласии расчетов с экспериментальными данными. Расхождения в числе колебаний A_{1g} и E_g типов симметрии можно объяснить экспериментальными трудностями выделения дефектных колебаний на фоне рассеяния света кристаллом.

Согласно теоретическим и экспериментальным работам, релаксация решетки вблизи F -центров в основном состоянии в ШГК незначительна [1]. Более существенна релаксация решетки вблизи F -центров в возбужденном состоянии. Из квантовомеханического расчета следует, что в этом случае смещения ионов имеют значения около 0.318 \AA [1]. Расчет СЛПС типа A_{1g} для F -центра в возбужденном состоянии дает значение частот квазилокальных колебаний 2.18, 3.02 и 5.61 ТГц. Обратим внимание на появление высокочастотного колебания 5.61 ТГц, отсутствующего в кристалле при наличии F -центра в основном состоянии. Для колебаний E_g типа также обнаружены высокочастотные колебания с частотой около 5.55 ТГц. Как отмечалось выше, при возбуждении кристаллов KI с F -центром в области K -полосы наблюдается ярко выраженный широкий пик с максимумом на частоте около 5.62 ТГц [12]. В соответствии с нашими расчетами этот пик, вероятно, связан с рассеянием на квазилокальных колебаниях.

Относительно рассчитанных значений частот квазилокальных колебаний T_{1u} симметрии можно заметить, что отсутствие экспериментальных данных не позволяет сравнить с ними результаты расчетов для этого типа симметрии.

Из анализа приведенных в таблице данных следует, что для KI вариация степени локализации электрона F -центра приводит не только к количественным, но и к качественным изменениям в фоновом спектре дефект-

ного кристалла. Для кристалла KCl степень локализации электронной плотности влияет только на численные значения квазилокальных колебаний. Этот факт позволяет сделать вывод о существовании двух типов F -центров в ШГК, специфика которых определяется электрон-фононной связью. Наличие F -центров различных типов в ШГК проявляется в ряде экспериментальных эффектов, связанных с фононной подсистемой, в частности с релаксацией возбужденных состояний [14]. Вероятно, в основе этих различий лежат особенности динамики решетки матрицы кристалла (существование запрещенной полосы).

Отметим, что до сих пор процессы, протекающие с участием фононов в ШГК (KCl, NaCl, RbCl и др. без щели в фононном спектре) с F -центрами, описывались с учетом колебательного спектра идеального кристалла. Как показали наши расчеты, наличие квазилокальных колебаний в дефектных ШГК требует их учета при рассмотрении многофононных переходов электронов между уровнями центров, а также других процессов, связанных с фононной подсистемой.

Список литературы

- [1] Кристофель Н.Н. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. М.: Наука, 1974.
- [2] Bauerle D., Hubner R. // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. N 10. P. 4252-4262.
- [3] Bartram R.H., Wiltshire M.C.K., Hayes W. // J. de Physique. Colloque. C6. Suppl. 1980. V. 41. N 7. P. 465-467.
- [4] Лахно В.Д., Чуев Г.Н. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 2. С. 23-27.
- [5] Boyer L.L. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. N 8. P. 3673-3685.
- [6] Мазуренко В.Г. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 11. С. 3399-3403.
- [7] Мазуренко В.Г., Кортов В.С. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 8. С. 2468-2470.
- [8] Bylander D.M., Rehr J.J. // J. Phys. C. 1980. V. 13. N 22. P. 4154-4174.
- [9] Sangster M.J.L., Rowell D.K. // J. Phys. C. 1982. V. 15. N 25. P. 5153-5159.
- [10] Taurel L., Buisson J.P., Ghomi M. et al. // J. de Physique. Colloque. C7. Suppl. 1976. V. 37. N 12. P. 106-108.
- [11] Buisson J.P., Taurel L. // Phys. Stat. Sol. (b). 1974. V. 63. N 1. P. K81-K84.
- [12] Fitchen P.B., Buchenauer C.L. // Physics of Impurity centres in crystals Ed. G. Zavt. Tallinn, AN ESSR, 1972. 684 p.
- [13] Copley J.R.D., Macpherson R.W., Timusk T. // Phys. Rev. 1969. V. 182. N 3. P. 965-972.
- [14] Yuzo Mori, Hiroshi Ohkura // J. Phys. Chem. Solids. 1990. V. 51. N 7. P. 663-678.

Уральский политехнический институт
им.С.М.Кирова
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
30 марта 1992 г.