

УДК 537.226;537.311.32;538.956

©1994

## (F<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sub>A</sub>(Li<sup>+</sup>)-ЦЕНТРЫ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

В.Н.Саломатов, Т.Г.Юрьева

Рассчитаны энергетические параметры лазерно-активных (F<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sub>A</sub>(Li<sup>+</sup>)-центров в кристаллах KCl, KBr, KI для различных конфигураций. Обоснована возможность наблюдения не только расщепления бесфононных линий за счет существования (F<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sub>A</sub>-центров в различных конфигурациях, но и расщепления и изменения соотношения интенсивностей компонент бесфононных линий при изменении температуры за счет перехода примесного иона Li<sup>+</sup> из одной нецентральной потенциальной ямы в другую в пределах одной конфигурации.

Лазерно-активные (F<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sub>A</sub>-центры окраски в щелочно-галлоидных кристаллах (ШГК) интенсивно исследуются экспериментально [1-10]. Теоретически энергетическая структура (F<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sub>A</sub>-центров в KCl:Na и NaCl:K изучена в работе [11]. Неплохое согласие рассчитанных и наблюдаемых экспериментально спектроскопических характеристик таких центров имеет место без учета смещения равновесного положения примесного катиона из узла решетки. В случае (F<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sub>A</sub>(Li<sup>+</sup>)-центров необходимо производить учет такого смещения, поскольку даже одиночный ион Li<sup>+</sup> в кристаллах хлоридов и фторидов калия проявляет эффект неустойчивости в узле решетки (см., например, [12,13]). При расположении примесного иона Li<sup>+</sup> поблизости с F<sub>2</sub><sup>+</sup>-центром этот эффект очевидно, еще более усилится, поскольку объем свободного пространства вокруг примесного катиона в этом случае увеличивается.

При расчете изменения энергетических параметров (F<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sub>A</sub>(Li<sup>+</sup>)-центров по сравнению с F<sub>2</sub><sup>+</sup>-центрами предполагалась аддитивность электронных поправок с энергетическим параметрам и поправок, обусловленных искажением решетки. Изменение энергии *i*-го состояния (F<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sub>A</sub>-центра по сравнению с F<sub>2</sub><sup>+</sup>-центром записывалось в виде

$$\Delta E_i = \Delta E_i(\Delta U) + \Delta E_i(\delta). \quad (1)$$

Здесь  $\Delta E_i(\Delta U)$  — поправка, обусловленная различием электронной структуры примесного и регулярного катионов;  $\Delta E_i(\delta)$  — поправка, обусловленная смещением равновесного положения примесного иона из узла решетки;  $\delta$  — величина этого смещения.

Электронные поправки  $\Delta E_i(\Delta U)$  рассчитывались, как и в [11,14], методом Бартрама-Стоунхэма-Гэша [15] в модификации Алига [16].

Расчитанные значения величин  
 $\Delta E_i(\Delta U)$  для  $(F_2^+)_{A}$ -центров, eV

	KCl	KBr	KI
$\Delta E_g^1(\Delta U)$	-0.16	-0.14	-0.11
$\Delta E_g^2(\Delta U)$	-0.03	-0.02	-0.02
$\Delta E_g^3(\Delta U)$	-0.04	-0.03	-0.03
$\Delta E_g^4(\Delta U)$	0.00	0.00	0.00
$\Delta E_u^1(\Delta U)$	0.00	0.00	0.00
$\Delta E_u^2(\Delta U)$	-0.06	-0.05	-0.04
$\Delta E_u^3(\Delta U)$	-0.05	-0.04	-0.04
$\Delta E_u^4(\Delta U)$	0.00	0.00	0.00

Псевдопотенциальные коэффициенты  $A_\gamma$ ,  $B_\gamma$  для примесного и регулярных ионов взяты из работы [15]: а для иона  $I^-$  рассчитаны по методике [15] с использованием волновых функций иона  $I^-$  из [17]. Псевдопотенциальные коэффициенты для иона  $I^-$  имеют следующие значения:  $B = 314.03 a_0^3$ ,  $A_H = -194.21 \text{ Ry} \cdot a_0^3$ ,  $A_X = -16.96 \text{ Ry} \cdot a_0^3$ , где  $A_H$  и  $A_X$  — хартриевская и обменная составляющие параметра  $A = A_H + A_X$ ,  $a_0$  — радиус Бора. Волновые функции  $F_2^+$ -центров взяты из работы [18].

Поправки  $\Delta E_i(\delta)$  рассчитывались во втором порядке теории возмущений при учете членов типа ион-диполь [19,20]. Использовался кулоновский потенциал возмущения при  $\epsilon = 1$  ( $\epsilon$  — статическая диэлектрическая проницаемость), т.е. эти поправки записывались в виде

$$\Delta E_i(\delta) = \langle \psi_i | \Delta V | \psi_i \rangle - \frac{2me^4}{\hbar^2} \langle \psi_i | Z^2 | \psi_i \rangle^2 |\bar{D}|^2. \quad (2)$$

Здесь

$$\Delta V = -\frac{e^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} + \frac{e^2}{\mathbf{R}_0 - \mathbf{r}}, \quad (3)$$

$m$ ,  $e$  — масса и заряд электрона;  $\psi_i$  — волновая функция  $F_2^+$ -центра в  $i$ -м энергетическом состоянии; векторы  $\mathbf{R}_0$ ,  $\mathbf{R}$  определяют положение примесного иона в узле решетки и в искаженной конфигурации соответственно. Величина  $|D|^2$  для симметричной конфигурации при смещении примесного иона в направлении к  $F_2^+$ -центру имеет вид

$$|\bar{D}|^2 = \frac{1}{(a/\sqrt{2} - \delta)^4} - \frac{4}{(a/\sqrt{2} - \delta)^2 a^2} + \frac{1}{(a/\sqrt{2})^4}, \quad (4)$$

где  $a$  — ближайшее межионное расстояние в кристалле.

Результаты расчета величин  $\Delta E_i(\Delta U)$  для четырех конфигураций  $(F_2^+)_{A}(\text{Li}^+)$ -центров приведены в табл. 1. Верхний индекс у величин  $\Delta E_i(\Delta U)$ ,  $\Delta E_i$  соответствует тем же конфигурациям центров, что и в

Смещения равновесных положений примесного иона из узла решетки, при которых имеет место соответствие рассчитанных и наблюдаемых в эксперименте спектроскопических характеристик  $(F_2^+)_{A}$ -центров в конфигурации 1

	KCl	KBr	KI
$E_{ex}, eV$	0.027	-0.033	-0.032
$\delta/a$	-0.20	-0.20	-0.22
	+0.09	+0.13	+0.12

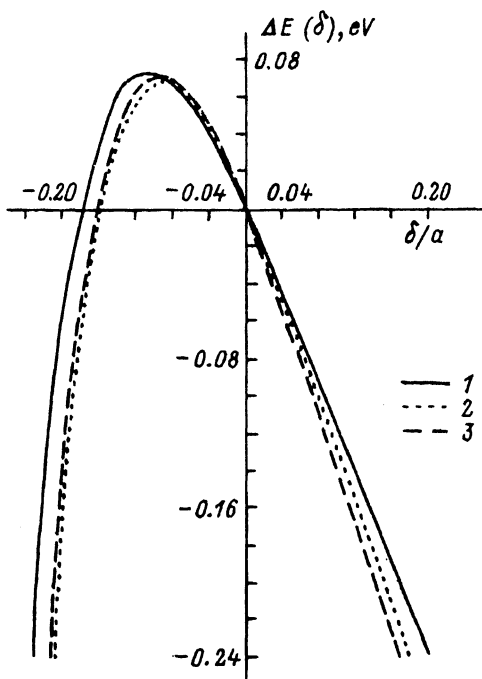
работе [11]. Нижние индексы  $g, u$  различают основное и первое возбужденное состояния  $F_2^+$ -центра,  $\Delta E = \Delta E_u - \Delta E_g$  — сдвиг бесфононной линии  $(F_2^+)_{A}$ -центра относительно  $F_2^+$ -центра. В случае близости формы спектров обоих центров эта величина может сопоставляться со сдвигом максимума спектра поглощения  $(F_2^+)_{A}$ -центра относительно  $F_2^+$ -центра.

Влияние смещения примесного иона из узла решетки рассчитывалось для наиболее интересной при сравнении с экспериментом симметричной конфигурации 1. Результаты расчета иллюстрируются рисунком. Величина смещения примесного иона из узла решетки  $\delta$  выражена в единицах  $a$ .

Сопоставление данных табл. 1 и результатов расчета (см. рисунок) позволяет найти значения  $\delta$ , при которых суммарная величина  $\Delta E$  соответствует наблюдаемой в эксперименте. Результаты такого сопоставления приведены в табл. 2. Экспериментальные значения величины  $\Delta E$  взяты из работ [11,14].

В [13] рассчитаны зависимости потенциальной энергии одиночного иона  $Li^+$  от расстояния в направлениях  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  в кристалле KCl при использовании различных неточечных потенциалов взаимодействия. Наилучшее соответствие с экспериментом для положения и глубины нецентральных ям получено при использовании борновского потенциала. При этом наиболее глубокие потенциальные ямы расположены в направлениях  $\langle 110 \rangle$  на расстояниях от узла решетки  $\delta = \pm 0.27 a$  в модели поляризующихся точечных ионов и  $\delta = \pm 0.16 a$  в простой оболочечной модели. Результаты расчета табл. 2 для  $\delta < 0$  хорошо согласуются с этими значениями. Отсюда следует, что положение ближайшей к  $F_2^+$ -центру в 1 конфигурации  $\langle 110 \rangle$  — нецентральной потенциальной ямы — слабо изменяется при включении иона  $Li^+$  в состав  $(F_2^+)_{A}$ -центра, однако глубина ее существенно возрастает за счет увеличения объема свободного пространства, поскольку, как видно из табл. 2, оптические переходы с поглощением происходят главным образом при нахождении иона  $Li^+$  именно в этой нецентральной потенциальной яме.

Следует заметить, что  $\Delta E_{ex}$  определялись не из сравнения положения бесфононных линий  $(F_2^+)_{A}$ - и  $F_2^+$ -центров, а из сравнения положений максимумов спектров поглощения, т.е. довольно грубо, поскольку нам неизвестны экспериментальные данные о положении бесфононных



Рассчитанные зависимости  $\Delta E(\delta) = \Delta E_u(\delta) - \Delta E_g(\delta)$  для  $(F_2^+)_A$ -центров в конфигурации 1.

$\delta < 0$  соответствует смещению примесного иона в направлении к  $F_2^+$ -центру, а  $\delta > 0$  — смещению в противоположном направлении. 1 — KI, 2 — KBr, 3 — KCl.

линий  $(F_2^+)_A$ -центров. Детальное изучение низкотемпературных спектров этих лазерно-активных центров представляет интерес не только для более точного определения величин  $\Delta E_{ex}$ , но и в связи со следующим обстоятельством. Как следует из результатов настоящего расчета, переход примесного иона  $Li^+$  из одной нецентральной потенциальной ямы в другую может вызвать заметные сдвиги в положении бесфоновных линий  $(F_2^+)_A$ -центров, т.е. имеется принципиальная возможность наблюдать не только расщепление бесфоновной линии за счет существования  $(F_2^+)_A$ -центров в различных конфигурациях, но и расщепление и изменение соотношения интенсивностей компонент бесфоновных линий при изменении температуры в пределах одной конфигурации.

### Список литературы

- [1] Schneider I., Marrone M.J. // Opt. Lett. 1979. V. 1. N 12. P. 390–392.
- [2] Schneider I. // Opt. Lett. 1981. V. 6. N 3. P. 157–158.
- [3] Schneider I., Marquardt C.L. // Opt. Lett. 1981. V. 6. N 12. P. 627–628.
- [4] Гусев Ю.Л., Кирпичников А.В., Коноплин С.Н., Маренников С.И. // Квантовая электроника. 1981. Т. 8. № 6. С. 1376–1377.
- [5] Schneider I. // Opt. Lett. 1982. V. 7. N 6. P. 271–273.
- [6] Schneider I., Moss S. // Opt. Lett. 1983. V. 8. N 1. P. 7–8.
- [7] Schneider I., Pollock C.R. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. N 11. P. 6193–6198.
- [8] Schneider I. // Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat. 1985. V. 15 P. 541–548.
- [9] Schneider I. // Solid State Commun. 1980. V. 34. P. 865–868.
- [10] Schneider I., Marquardt C.L. // Opt. Lett. 1980. V. 5. P. 214–216.
- [11] Саломатов В.Н., Юрьева Т.Г. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 1. С. 324–325.
- [12] Sangster M.J.L., Stoneham A.M. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. P.1028–1035.

- [13] Winsum J.A., Lee T., Hartog H.W., Dekker A.J. // J. Phys. Chem. Solids. 1978. V. 39. N 11. P.1217-1223.
- [14] Саломатов В.Н., Юрьева Т.Г. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 6. С. 1801-1804.
- [15] Bartram R., Stoneham A., Gash P. // Phys. Rev. 1968. V. 176. N 3. P. 1014-1024.
- [16] Alig R.C. // Phys. Rev. 1981. V. B2. N 6. P. 2108-2114.
- [17] Clementi E., Roetti C. Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1974. V. 14. 177 p.
- [18] Березин А.А. // Вестник ЛГУ. 1968. № 4. С. 47-51.
- [19] Parfianovich I.A., Salomatov V.N. // Phys. Stat. Sol. (b). 1982. V. 110. P. 513-520.
- [20] Salomatov V.N., Kristoffell N.N., Parfianovich I.A. // Phys. Stat. Sol. (b). 1984. V. 122. P. k183-k185.

Иркутский политехнический институт  
Иркутский государственный университет  
НИИ прикладной физики

Поступило в Редакцию  
28 сентября 1993 г.

---