

# Исследование природы локализованных колебаний в кристаллах KI:Cl и KI:H

© А.Н. Кислов, В.Г. Мазуренко, А.Н. Руденко

Уральский государственный технический университет (УПИ),  
620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: mvg@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 17 мая 2006 г.)

С помощью модели оболочек рекурсивным методом проведены расчеты резонансных, щелевых и локальных колебаний примесей Cl и H в кристаллах KI. Исследован вклад в формирование локализованных колебаний ионов различных координационных сфер вблизи примеси. Расчетные данные удовлетворительно согласуются с экспериментом.

PACS: 63.20.Pw, 63.20.-e, 07.05.Tr

## 1. Введение

Наличие запрещенной щели в фононном спектре и простая структура делают кристаллы KI привлекательными для проверки корректности моделей межсионного взаимодействия, методов моделирования колебательных спектров дефектных кристаллов и изучения природы локализованных колебаний. Все эти исследования могут быть проведены на основе дефектных кристаллов KI:Cl и KI:H.

Экспериментальные данные по ИК-спектрам кристаллов KI с примесями Cl<sup>-</sup> представлены в работах [1–5]. Теоретические расчеты частот щелевых колебаний, наблюдаемых в эксперименте, выполнены в модели оболочек следующими методами: суперъячейки с ячейкой из 64 ионов [6]; внедренного кластера из 200 ионов [7]; функции Грина (ФГ) с использованием матрицы размера 4×4 [8,9] и рекурсии с кластером из 150 ионов [10].

Локальные колебания, индуцируемые U-центрами в кристаллах KI, впервые обнаружены в экспериментах по ИК-поглощению [11]. На основе исследования боковых полос локальных колебаний [12] и использования спектроскопии рамановского рассеяния [13] определены частоты щелевых колебаний в кристаллах KI:H. Первые расчеты частот локальных и щелевых колебаний [12,14,15] в кристаллах KI:H проведены на основе достаточно грубых моделей межсионных взаимодействий. Известны также работы по моделированию локальных и щелевых колебаний, выполненные в модели оболочек методами суперъячейки [16], внедренного кластера [9] и ФГ [8].

Все перечисленные выше работы посвящены в основном исследованию локальных и щелевых колебаний дефектных кристаллов KI. В них почти не рассматривались вопросы, связанные с возможным существованием резонансных колебаний. Кроме того, не достаточно полно изучены механизм формирования резонансных колебаний примеси и роль в этом процессе ионов, окружающих примесь.

Таким образом, целью настоящей работы является исследование природы резонансных и щелевых колебаний в кристаллах KI:Cl и KI:H.

## 2. Выбор межсионного потенциала и методика расчета

При расчетах физических свойств идеальных и дефектных кристаллов KI использовалась модель оболочек с двумя разными видами потенциалов межсионного взаимодействия. В качестве параметров первого потенциала, короткодействующая часть  $V(r_{ij})$  которого представлена в форме Букингэма, был взят набор 1 из работы [17], полученный в рамках полуэмпирического подхода (модель 1). Для второго потенциала, учитывающего диполь-квадрупольное ван-дер-ваальсово взаимодействие, набор параметров представлен в [17,18] (модель 2).

В этих моделях хорошо описываются упругие, диэлектрические и колебательные характеристики идеальных кристаллов KI, что дает основание для использования их при моделировании атомной структуры и динамики решетки дефектных кристаллов.

Для определения равновесной ионной конфигурации и вычисления частот дефектных колебаний в кристаллах KI с ионами Cl<sup>-</sup> или H<sup>-</sup> необходимо учитывать возмущение со стороны примесей замещения, т.е. нужна информация о параметрах короткодействующей части потенциала взаимодействий пар ионов Cl<sup>-</sup>-K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>-I<sup>-</sup> и H<sup>-</sup>-K<sup>+</sup>, H<sup>-</sup>-I<sup>-</sup>. В общем случае строгое описание взаимодействия между дефектом и основным кристаллом представляет достаточно сложную задачу. Для модели 1 параметры потенциалов взаимодействия иона хлора Cl<sup>-</sup> с ионами основной решетки были вычислены с помощью процедуры геометрического и арифметического усреднения параметров потенциалов межсионных взаимодействий идеальных кристаллов KI и KCl в соответствии с работой [19]. Для этой модели отсутствует информация о параметрах потенциалов взаимодействия иона водорода H<sup>-</sup> с ионами кристалла KI. Поэтому расчеты структуры и динамики решетки системы KI:H в этой модели не проводились. Для модели 2 параметры потенциалов взаимодействий ионов Cl<sup>-</sup> и H<sup>-</sup> с окружающими их ионами в кристалле KI представлены в [20].

Определение частот дефектных колебаний, индуцируемых примесями, проводилось на основе рекур-

Таблица 1. Энергия образования дефекта и величины смещений ионов около дефекта в кристалле KI

Дефект	Модель 1			Модель 2		
	$\Delta E_d (E_{rel}), eV$	Ион (номер КС)	Смещение, Å	$\Delta E_d (E_{rel}), eV$	Ион (номер КС)	Смещение, Å
Cl <sup>-</sup>	-0.322	K <sup>+</sup> (1)	-0.129	-0.381	K <sup>+</sup> (1)	-0.193
	(-0.063)	I <sup>-</sup> (2)	-0.015	(-0.145)	I <sup>-</sup> (2)	-0.035
H <sup>-</sup>				-0.021	K <sup>+</sup> (1)	-0.215
				(-0.107)	I <sup>-</sup> (2)	-0.035

Примечание. Знак минус перед величинами смещений означает сдвиг к дефекту.

сивного метода с использованием комплекса программ MODPHON [21]. Для этого рассчитывались локальные плотности колебательных состояний (ЛПКС) и симметризованные локальные плотности колебательных состояний (СЛПКС) в идеальном и дефектном кристаллах. Все рабочие формулы для вычисления ЛПКС и СЛПКС с использованием рекурсивного метода, а также методика выделения резонансных и локальных колебаний представлены в работе [21].

### 3. Расчет резонансных и локальных колебаний

Ионы Cl<sup>-</sup> и U-центры в кристаллах KI (пространственная группа симметрии  $O_h^5(Fm\bar{3}m)$ ) занимают узлы с позиционной симметрией  $O_h$ . Колебательное представление  $\Pi(57 \times 57)$ , образованное независимыми смещениями девятнадцати ионов рассматриваемой области, распадается на неприводимые представления точечной группы  $O_h$  в соответствии с выражением

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

Для корректного расчета локальной динамики решетки дефектных кристаллов необходима информация о релаксации ионов в дефектной области. Для этого с использованием описанных выше параметров межйонных взаимодействий с помощью программы MOLSTAT [22] рассчитаны энергии образования  $\Delta E_d$  дефектов и релаксация решетки около примесей в кристаллах KI:Cl и KI:H (табл. 1). Следует отметить, что результаты проведенных расчетов для системы KI:Cl согласуются с расчетными данными, приведенными в [23].

С использованием данных по релаксации решетки вблизи дефектов были проведены расчеты ЛПКС и СЛПКС в кристаллах KI:Cl и KI:H. На рис. 1 в качестве примера приведены расчетные СЛПКС, спроектированные на смещения  $T_{1u}$ -типа центрального иона I<sup>-</sup> в кристалле KI и иона Cl<sup>-</sup> в кристалле KI:Cl. Видно, что расчет в обеих моделях предсказывает существование одного резонансного колебания в оптической зоне. При этом модель 1 дает одно щелевое колебание на частоте  $\nu_{Cl}(T_{1u}) = 2.20$  THz, а модель 2 — два щелевых колебания на частотах  $\nu_{Cl}(T_{1u}) = 2.60$  и 2.78 THz. Этот факт свидетельствует о чувствительности результатов

расчета к используемым потенциалам межйонных взаимодействий.

На рис. 2 представлены результаты расчетов действительной части диагонального элемента Фурье-образа ФГ и СЛПКС типа  $T_{1u}$ , соответствующие движению центрального иона I<sup>-</sup> в кристалле KI и иона H<sup>-</sup> в

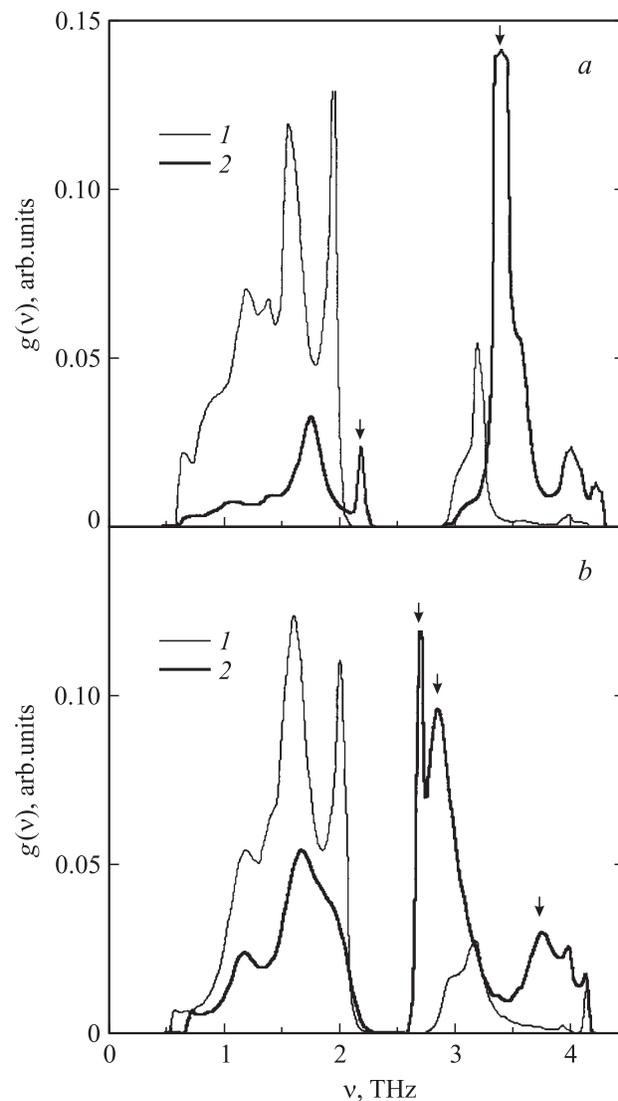
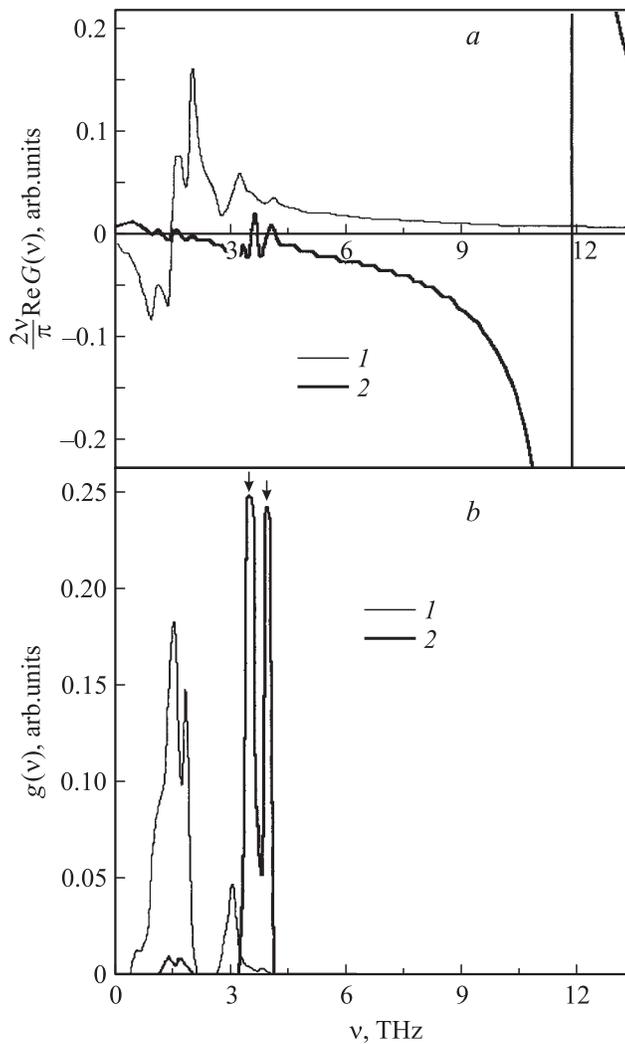


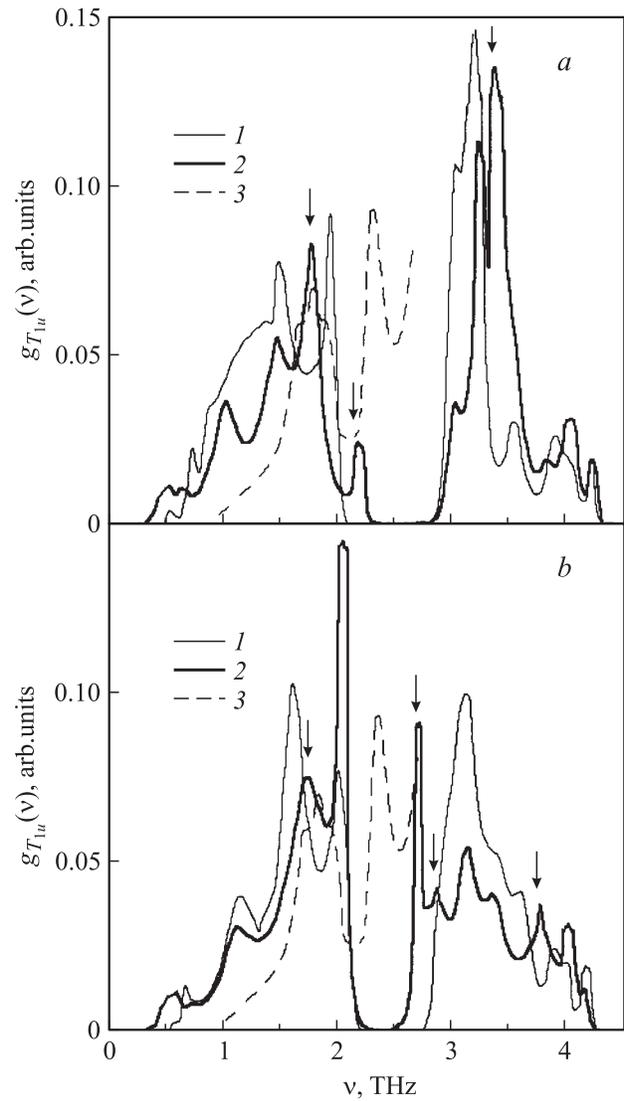
Рис. 1. Рассчитанные в моделях 1 (a) и 2 (b) СЛПКС типа  $T_{1u}$ , спроектированные на смещения иона I<sup>-</sup> в KI (1) и иона Cl<sup>-</sup> в KI:Cl (2). Стрелками отмечены колебания, связанные с движением ионов Cl<sup>-</sup>.

кристалле KI:H. В соответствии с этими данными в кристаллах KI:H существуют локальные колебания на частоте  $\nu_H(T_{1u}) = 11.85$  THz и два резонансных колебания на частотах  $\nu_H(T_{1u}) = 3.50$  и 3.80 THz. Расчеты показывают, что часть колебательного спектра иона H<sup>-</sup> сконцентрирована в узком интервале частот около частоты локального колебания, а другая часть приходится на верхнюю область оптической зоны кристаллов KI:H.

Для корректной интерпретации экспериментальных данных требуется провести усреднение СЛПКС по всем возможным комбинациям определенного типа симметрии. На рис. 3 в качестве примера приведены расчетные СЛПКС, спроектированные на  $T_{1u}$ -смещения ионов в области из двух первых координационных сфер (КС) около  $\Gamma^-$  в кристалле KI и около  $Cl^-$  в кристалле KI:Cl, для моделей 1 и 2. Из рис. 3 следует, что недалеко от верхней границы акустической зоны находится резонансное колебание, вклад в которое вносит движение ионов  $\Gamma^-$  из второй КС.



**Рис. 2.** Действительная часть ФГ (а) и СЛПКС (b) типа  $T_{1u}$ , соответствующие движению иона  $\Gamma^-$  в KI (1) и иона H<sup>-</sup> в KI:H (2). Стрелками отмечены резонансные колебания, связанные с движением самих ионов H<sup>-</sup>.



**Рис. 3.** СЛПКС, спроектированные на  $T_{1u}$ -смещения ионов в области из двух первых КС около  $\Gamma^-$  в кристалле KI (1) и около  $Cl^-$  в кристалле KI:Cl (2). Расчет в моделях 1 (а) и 2 (b). Стрелками отмечены колебания, индуцируемые ионами  $Cl^-$ . Кривая 3 — экспериментальный спектр ИК-поглощения [1].

Весь набор рассчитанных частот дефектных колебаний, индуцируемых примесями замещения в системах KI:Cl и KI:H, для разных типов симметрии и ионов на различных КС представлен в табл. 2. Здесь же приведены результаты расчетов, выполненные в модели 2 другими методами, и экспериментальные данные.

#### 4. Обсуждение результатов расчетов

Анализ табл. 2 показывает, что, несмотря на количественное различие результатов, полученных в двух моделях, наблюдается общая закономерность перераспределения СЛПКС при переходе от идеального кристалла к дефектному, определяемая характером изменения межионного взаимодействия и деформацией решетки.

**Таблица 2.** Частоты (в THz) резонансных (Р), щелевых (Щ) и локальных (Л) колебаний, индуцируемых примесями замещения в кристалле KI

Дефект	Симметрия (тип колебаний)	Ион (номер КС)	Модель 2 (1)	Метод суперъядейки	Метод внедренного кластера	Метод ФГ	Эксперимент	
Cl <sup>-</sup>	A <sub>1g</sub> (Р)	K <sup>+</sup> (1)	3.10 (3.25)				1.83 [1]	
	E <sub>g</sub> (Р)	K <sup>+</sup> (1)	1.80 (1.85)					
	T <sub>1u</sub> (Р)	I <sup>-</sup> (2)	(1.75)					
	T <sub>1u</sub> (Р)	Cl <sup>-</sup>	3.70 (3.40)					
	E <sub>g</sub> (Щ)	K <sup>+</sup> (1)	– (2.40)			2.21 [7]		
	T <sub>1u</sub> (Щ)	Cl <sup>-</sup>	2.60, 2.78 (2.20)		2.25, 2.79 [6]	2.34, 2.88 [7]	2.33, 2.90 [8]	2.31 [4,5] 2.84 [4,5]
H <sup>-</sup>	A <sub>1g</sub> (Р)	I <sup>-</sup> (2)	3.60					
	E <sub>g</sub> (Р)	K <sup>+</sup> (1)	0.90			0.92 [7]	0.97 [12]	
	E <sub>g</sub> (Р)	I <sup>-</sup> (2)	3.20					
	T <sub>2g</sub> (Р)	K <sup>+</sup> (1)	2.85					
	T <sub>2g</sub> (Р)	I <sup>-</sup> (2)	3.55					
	T <sub>2g</sub> (Р)	I <sup>-</sup> (2)	3.75					
	T <sub>1u</sub> (Р)	I <sup>-</sup> (2)	1.95				1.86 [24]	
	T <sub>1u</sub> (Р)	H <sup>-</sup> , K <sup>+</sup> (1)	3.50, 3.80					
	A <sub>1g</sub> (Щ)	K <sup>+</sup> (1)	2.70			2.95 [7]	2.93 [8]	2.81 [13]
	T <sub>1u</sub> (Л)	H <sup>-</sup>	11.85		11.9 [16]	12.1 [7]	12.3 [8]	11.5 [11]

Примечание. Ширина запрещенной щели 2.10–2.87 THz [25].

Учитывая характер смещения ионов при A<sub>1g</sub>- и E<sub>g</sub>-колебаниях, можно относительно легко провести анализ причин возникновения дефектных колебаний для данных типов симметрии. В кристаллах KI:Cl возникающее в оптической зоне резонансное полносимметричное A<sub>1g</sub>-колебание ближайших к иону Cl<sup>-</sup> ионов K<sup>+</sup> обусловлено небольшим уменьшением соответствующей силовой постоянной. В результате этого колебательная плотность состояний перераспределяется в низкочастотную часть оптической зоны. Причем отсутствуют дефектные A<sub>1g</sub>-колебания, связанные с движением ионов I<sup>-</sup> (2) из второй КС. Резонансное колебание в высокочастотной части акустической зоны, зависящее от движения шести ионов K<sup>+</sup> (1) первой КС по одному из двух E<sub>g</sub>-типов симметрии, возникает также из-за уменьшения силового взаимодействия. Благодаря этому колебательная плотность состояний перемещается в область акустических частот. Расчеты, как и в случае A<sub>1g</sub>, не дают дефектных E<sub>g</sub>-колебаний ионов I<sup>-</sup> (2).

Для кристаллов KI:Cl индуцированное примесями решеточное ИК-поглощение [1,2,4,5] наблюдается в акустической зоне на трех частотах  $\nu(T_{1u})$ : 1.78, 1.83 и 1.98 THz, а также в щели колебательного спектра KI на частотах  $\nu(T_{1u}) = 2.31$  и 2.84 THz. Анализ наших расчетных данных позволяет утверждать, что интенсивный пик в ИК-спектре на частоте  $\nu(T_{1u}) = 1.83$  THz вызван

резонансным колебанием, индуцированным ионом Cl<sup>-</sup>, а два других слабых пика, расположенных рядом, обусловлены высокой плотностью кристаллических T<sub>1u</sub>-фононов на этих частотах. Как уже отмечалось, в модели 1 получено одно щелевое T<sub>1u</sub>-колебание, а в модели 2 — два щелевых T<sub>1u</sub>-колебания, одно из которых находится около нижнего края оптической зоны. Существование двух щелевых колебаний в кристаллах KI:Cl подтверждается экспериментальными данными [4,5], а также другими расчетами.

Теоретическое изучение локальных и щелевых колебаний U-центра и иона Cl<sup>-</sup> позволяет сделать ряд выводов. Если рассматривать примеси замещения H<sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup> как изотопические дефекты, вычисленное значение частоты локального колебания в KI:H будет значительно больше экспериментального, а частота, соответствующая щелевому колебанию в KI:Cl, будет находиться в разрешенной оптической зоне. Аналогичные результаты для локального колебания были получены в работе [7]. Такие данные косвенно указывают на уменьшение эффективного взаимодействия ионов H<sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup> с ионами основной решетки. Кроме того, вычисления, выполненные не в изотопической модели, но без учета искажения решетки, приводят к заниженным по сравнению с экспериментом значениям частоты локального колебания и не дают щелевого колебания. Это свидетельствует о некотором

увеличении эффективной силовой константы взаимодействия  $U$ -центра и иона  $\text{Cl}^-$  с ближайшими соседями при релаксации решетки.

В кристаллах  $\text{KI}:\text{H}$ , как и в  $\text{KI}:\text{Cl}$ , для  $A_{1g}$ -колебаний ионов  $\text{K}^+$  (1) происходит уменьшение силовой постоянной. Однако в отличие от  $\text{KI}:\text{Cl}$  она уменьшается более сильно, поэтому часть фононной плотности из оптической зоны сдвигается в запрещенную зону, создавая полностью симметричное щелевое колебание на частоте  $\nu_{\text{K}}(A_{1g}) = 2.70 \text{ THz}$ . Другим отличием от  $\text{KI}:\text{Cl}$  является увеличение силового взаимодействия для ионов  $\text{I}^-$  (2), совершающих  $A_{1g}$ -колебание, что приводит к возникновению резонансного колебания в оптической зоне на частоте  $\nu_{\text{I}}(A_{1g}) = 3.60 \text{ THz}$ . Такой же характер изменения силового взаимодействия, а следовательно, и перераспределения колебательной плотности состояний обуславливает появление резонансных  $E_g$ -колебаний ионов  $\text{K}^+$  (1) и  $\text{I}^-$  (2) на частотах  $\nu_{\text{K}}(E_g) = 0.90 \text{ THz}$  и  $\nu_{\text{I}}(E_g) = 3.20 \text{ THz}$ .

Для  $U$ -центра в кристаллах  $\text{KI}$  методами ИК-спектроскопии при низких температурах обнаружены одно резонансное колебание в акустической части спектра на частоте  $\nu(T_{1u}) = 1.86 \text{ THz}$  [24] и одно локальное колебание на частоте  $\nu(T_{1u}) = 11.50 \text{ THz}$  [11]. Согласно результатам расчета (табл. 2), основной вклад в резонансное колебание вносит движение ионов  $\text{I}^-$  из второй КС.

Изучение при низких температурах боковых полос локальных колебаний [12] и спектра рамановского рассеяния света [13] в кристаллах  $\text{KI}:\text{H}$  позволило определить частоту  $\nu(A_{1g}) = 2.81 \text{ THz}$  щелевого колебания, которое является, согласно расчету, полностью симметричным колебанием ближайших к иону  $\text{H}^-$  соседей. Следует отметить, 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, 1.75 и 1.95 THz [12]. Из результатов расчетов следует, что пик на частоте  $\nu(E_g) = 0.97 \text{ THz}$  обусловлен  $E_g$ -колебаниями ионов  $\text{K}^+$  из первой КС, которые индуцируются ионом  $\text{H}^-$ . Наличие двух других пиков можно объяснить высокой плотностью кристаллических  $E_g$ -колебаний, связанных в основном с ионами  $\text{I}^-$ .

В заключение отметим, что для систем  $\text{KI}:\text{Cl}$  и  $\text{KI}:\text{H}$  нет экспериментальных данных 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  $\nu > 2.7 \text{ THz}$ .

## 5. Заключение

Изучены основные причины и закономерности появления локализованных колебаний, а также механизмов, ответственных за их формирование, в кристаллах  $\text{KI}:\text{Cl}$

и  $\text{KI}:\text{H}$ . Исследована роль окружающих дефект ионов при формировании локализованных колебаний.

Результаты расчетов колебательных спектров, классифицируемых по симметрии колебаний, позволили дать детальную интерпретацию наблюдаемой структуры спектров ИК-поглощения и рамановского рассеяния света кристаллов  $\text{KI}$  с ионами  $\text{Cl}^-$  или  $\text{H}^-$ . Показано, что основные изменения в колебательном спектре при переходе от идеального к дефектному кристаллу определяются изменением эффективного взаимодействия примеси с окружающими ионами.

## Список литературы

- [1] A.J. Sievers, A.A. Maradudin, S.S. Jaswal. *Phys. Rev. A* **138**, 272 (1965).
- [2] I.G. Nolt, R.A. Westwig, R.W. Alexander, A.J. Sievers. *Phys. Rev.* **157**, 730 (1967).
- [3] R.W. Ward, B.P. Clayman. *Phys. Rev. B* **9**, 4455 (1974).
- [4] A.R. Grant, A.J. Sievers, M.J.L. Sangster, D. Strauch. *Europhys. Lett.* **34**, 63 (1996).
- [5] A.R. Grant, A.J. Sievers, A. Rosenberg, J.H. Harding, M.J.L. Sangster. *Mater. Sci. Forum* **239–241**, 489 (1997).
- [6] M.J.L. Sangster, A.R.Q. Hussain. *Physica B+C* **131**, 119 (1985).
- [7] M.J.L. Sangster, J.H. Harding. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 6153 (1986).
- [8] M.J.L. Sangster, D. Strauch. *J. Phys. Chem. Sol.* **51**, 609 (1990).
- [9] A.R.Q. Hussain, M.J.L. Sangster. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, 3103 (1987).
- [10] В.Г. Мазуренко, А.Н. Кислов. *ФТТ* **33**, 3433 (1991).
- [11] G. Schaefer. *J. Phys. Chem. Sol.* **12**, 233 (1960).
- [12] T. Gethins, T. Timusk, E.J. Woll, jr. *Phys. Rev.* **154**, 744 (1967).
- [13] G.P. Montgomery, W.R. Fenner, M.V. Klein, T. Timusk. *Phys. Rev. B* **5**, 3343 (1972).
- [14] R. Fieschi, G.F. Nardelli, N. Terzi. *Phys. Rev. A* **138**, 203 (1965).
- [15] R.F. Wood, R.L. Gilbert. *Phys. Rev.* **162**, 746 (1967).
- [16] A.R.Q. Hussain, M.J.L. Sangster. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 3535 (1986).
- [17] C.R.A. Catlow, K.M. Diller, M.J. Norgett. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10**, 1395 (1977).
- [18] M.J.L. Sangster, R.M. Atwood. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11**, 1541 (1978).
- [19] J. Meng, R. Pandey, J.M. Vail, A.B. Kunz. *J. Phys.: Cond. Matter* **1**, 6049 (1989).
- [20] M.J.L. Sangster, U. Schroder, R.M. Atwood. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11**, 1523 (1978).
- [21] V.G. Mazurenko, A.B. Sobolev, A.N. Kislov, K.N. Korsov, V.V. Kulyashov, V.S. Kortov. *Physica B* **368**, 287 (2005).
- [22] J.L. Gavartin, C.R.A. Catlow, A.L. Shluger, A.N. Varaksin, Yu.N. Kolmogorov. *Modeling Simul. Mater. Sci. Eng.* **1**, 29 (1992).
- [23] Н.Н. Кристофель. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. Наука, М. (1974). 336 с.
- [24] А.А. Марадудин. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. Мир, М. (1968). 432 с.
- [25] G. Dolling, R.A. Cowley, C. Schittenhelm, I.M. Thorson. *Phys. Rev.* **147**, 577 (1966).