

УДК 537.226; 537.311.32; 538.956
 © 1991

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ И ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА $(F_2^+)_H$ -ЦЕНТРОВ В NaCl, KCl И KBr

В. Н. Саломатов, Т. Г. Юрьева

Рассчитаны энергетические параметры $F_2^+(O^-)$ -центров для четырех возможных конфигураций в NaCl, KCl и KBr. Результаты расчета неплохо согласуются с экспериментальными данными, что позволяет предложить новые модели лазерно-активных центров в кислородсодержащих ЩГК.

Использование щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК) с F_2^+ -подобными центрами в качестве активных элементов лазеров, перестраиваемых в ИК-области спектра, стимулирует интерес к изучению природы активных центров в этих кристаллах. В настоящее время общепринятой моделью $(F_2^+)_H$ -центров в ЩГК с кислородными примесями является $F_2^+(O^{2-})$ -модель [1⁻¹⁴]. Привлекательность ее обусловлена прежде всего возможностью объяснения большей термической стабильности $(F_2^+)_H$ -центров по сравнению с F_2^+ -центрами за счет электростатического взаимодействия F_2^+ -центров с кислородными ионами, обладающими избыточным отрицательным зарядом (прямой механизм стабилизации). Обсуждался также механизм стабилизации, обусловленный захватом разрушающих F_2^+ -центры электронов примесными ловушками [1⁵] (косвенный механизм стабилизации).

При интерпретации результатов работ [1⁻¹⁴] не принимается во внимание следующее обстоятельство. Смещения максимумов оптических спектров $(F_2^+)_H$ -центров относительно максимумов спектров F_2^+ -центров невелики (сотые доли эВ) для большого набора ЩГК. Более того, если справедливы предположения, сделанные в работах [6, 12], то среди взаимных конфигураций близкорасположенных примесного кислородного иона и F_2^+ -центра должна существовать такая конфигурация, в которой влияние примесного иона на спектры F_2^+ -центра вообще отсутствует. В случае возмущающего воздействия на F_2^+ -центр близкорасположенного примесного иона O^{2-} , обладающего избыточным отрицательным зарядом, изменения оптических спектров должны быть более существенными.

В работах [16, 17] отмечено, что небольшие изменения оптических спектров $(F_2^+)_H$ -центров по сравнению со спектрами F_2^+ -центров в LiF неплохо соответствуют $F_2^+(O^-)$ -модели $(F_2^+)_H$ -центра (возмущающим дефектом является примесный ион O^-). В связи с этим представляет интерес оценка энергетических параметров $(F_2^+)_H$ -центров в такой модели для кристаллов NaCl, KCl и KBr, подробно исследованных в настоящее время экспериментально.

Расчет изменения энергетических параметров F_2^+ -центров под влиянием близкорасположенных примесных ионов O^- проведен в рамках метода Бартрама—Стоунхэма—Гэша [18] в модификации Алига [19]. Изменение энергии i -го состояния F_2^+ -центра под влиянием воздействия примесного иона записывалось в виде

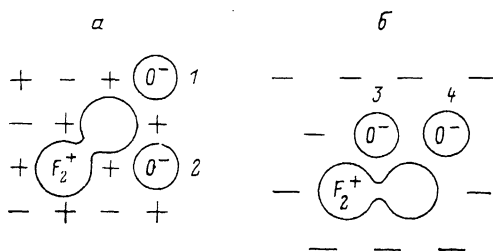
$$\Delta E_i = [(A_1 - A_-) + (B_1 - B_-)(E_i - U_1)] |\Phi_i(\bar{R}_1)|^2 \left(1 - \sum_{\gamma=1}^M B_{\gamma} |\Phi_i(\bar{R}_{\gamma})|^2 \right)^{-1}. \quad (1)$$

Псевдопотенциальные коэффициенты A_γ , B_γ для регулярных ионов могут быть взяты из работы [18], а для примесного иона O^- — из работы [20]. Индексы «1», «—» относятся к примесному иону и замещаемому регулярному аниону соответственно; U_γ — потенциальная энергия электрона в узле γ ; вектор \vec{R}_γ определяет положение γ -го узла; $(\Phi_i(\vec{R}_\gamma))^2$ — значение квадрата псевдоволновой функции в γ -м узле решетки. Волновые функции F_2^+ -центров могут быть взяты из работы [21].

Таблица 1
Результаты расчета энергетических параметров
 $F_2^+(O^-)$ -центров (эВ)

	NaCl	KCl	KBr
ΔE_g^1	0.01	0.01	0.01
ΔE_g^2	0.01	0.01	0.01
ΔE_g^3	0.03	0.02	0.03
ΔE_g^4	0.01	0.01	0.01
ΔE_u^1	0.02	0.02	0.02
ΔE_u^2	0.01	0.01	0.01
ΔE_u^3	0.00	0.00	0.00
ΔE_u^4	0.02	0.01	0.02

В табл. 1, 2 приведены результаты расчета для $F_2^+(O^-)$ -центров в NaCl, KCl и KBr. Здесь ΔE_g , ΔE_u — изменение энергии основного и первого возбужденного состояний F_2^+ -центра под влиянием воздействия примесного иона O^- . $\Delta E = \Delta E_u - \Delta E_g$ — сдвиг бесфононной линии под влиянием возмущающего воздействия примесного иона. В случае близости формы спектров невозмущенного и возмущенного центров эта величина может сопоставляться со сдвигом максимума спектра поглощения $(F_2^+)_H$ -центра относительно F_2^+ -центра. Рисунок иллюстрирует рассмотренные взаимные конфигурации дефектов. Верхний индекс у величин ΔE_g , ΔE_u , ΔE соответствует нумерации этих конфигураций на рисунке.



Модели исследуемых $(F_2^+)_H$ -центров окраски в плоскости (100) (а) и (111) (б).

O^- — примесный анион. Цифрами пронумерованы рассмотренные взаимные конфигурации F_2^+ - и O^- -центров.

Экспериментальные значения величины ΔE получены из данных работы [5]. При этом для кристалла NaCl предполагалось, как это делается в более поздних работах [6-8], что максимум полосы поглощения F_2^+ -центров расположен при 1.05 мкм, а для кристалла KBr — при 1.53 мкм.

Как видно из приведенных результатов расчета, для всех исследованных кристаллов в случае конфигурации 2 сдвиг спектра $(F_2^+)_H$ -центров отсутствует, в случае конфигураций 1 и 4 имеет место небольшой сдвиг в коротковолновую сторону, а для конфигурации 3 — в длинноволновую сторону относительно максимума спектра F_2^+ -центров. Т. е. при различном пространственном расположении F_2^+ -центра и примесного иона O^- в эксперименте могут в принципе проявляться три различные полосы поглощения

Теоретические и экспериментальные [5] значения величины ΔE (эВ)

	NaCl		KCl		KBr	
	теор.	экспер.	теор.	экспер.	теор.	экспер.
ΔE^1	0.01	0.03	0.01	—	0.01	0.03
ΔE^2	0.00	—	0.00	—	0.00	—
ΔE^3	-0.03	-0.04	-0.02	-0.04	-0.03	-0.03
ΔE^4	0.01	—	0.00	—	0.01	—

(излучения). Одна из них практически совпадает с полёсой F_2^+ -центра, вторая смещена в коротковолновую сторону и, возможно, слабо расщеплена (конфигурации 1 и 4), третья смещена в длинноволновую сторону относительно F_2^+ -полосы.

Сравнение с экспериментом показывает, что именно такая ситуация имеет место для исследованных кристаллов. Т. е. рассчитанные и экспериментальные значения величины ΔE совпадают по знаку и порядку величины. Следует отметить, что проблема детального соотношения спектральных полос F_2^+ -центрам в ЩГК осложняется присутствием неконтролируемых кислородных примесей в этих кристаллах. Наилучшее согласие с экспериментом результатов расчета имеет место, если полагать, что F_2^+ -центрам соответствуют полосы с максимумами при 1.05 мкм в NaCl и при 1.53 мкм в KBr (при 77 К). В KCl, где $(F_2^+)_{H-}$ -центры наименее изучены экспериментально, возможно обнаружение слабо смещенной коротковолновой полосы.

Представляет интерес более детальное экспериментальное изучение F_2^+ -подобных центров и возможностей осуществления альтернативных существующим механизмов их стабилизации. При этом, в частности, может оказаться эффективной поляризационная методика. Проведенные в работах [5, 6] поляризационные измерения, по нашему мнению, в большей степени свидетельствуют в пользу $F_2^+(O^-)$ -модели, чем в пользу $F_2^+(O^{2-})$ -модели, поскольку в последнем случае наличие примесного иона с избыточным зарядом должно существенно изменять поляризационные свойства F_2^+ -центров. В эксперименте же [5, 6] ось симметрии $(F_2^+)_{H-}$ -центров определяется как $\langle 110 \rangle$. Отмеченная в работе [6] малая эффективность создания $(F_2^+)_{H-}$ -центров в кристаллах, содержащих O^- , по мнению авторов является непрямым доказательством $F_2^+(O^{2-})$ -модели $(F_2^+)_{H-}$ -центров. Нам представляется возможным объяснить этот экспериментальный факт тем, что на конечной стадии $F_2^+(O^-)$ -центры образуются главным образом не в результате агрегации $F_2^+ + O^- \rightarrow F_2^+(O^-)$, а в результате реакции $O^{2-} + V_a^+ + V_a^+ \rightarrow F_2^+(O^-)$.

Таким образом, $F_2^+(O^-)$ -модель неплохо объясняет основные наблюдаемые свойства лазерно-активных $(F_2^+)_{H-}$ -центров в LiF [16, 17], NaCl и KBr и позволяет предсказать возможность обнаружения новых «коротковолновых» центров в KCl.

Работа выполнена при финансово-организационной поддержке программы «Лазерные системы» Гособразования СССР.

Список литературы

- [1] Лобанов Б. Д., Хулугуров В. М., Парфианович И. А. // Изв. вузов, физика. 1978. № 4. С. 81—84.
- [2] Парфианович И. А., Хулугуров В. М., Лобанов Б. Д., Максимова Н. Т. // Изв. АН СССР, сер. физич. 1979. Т. 43. № 6. С. 1125—1132.
- [3] Pollock C. R. // J. Luminesc. 1986. N 2. P. 65—78.
- [4] Pinto J. F., Georgiou E., Pollock C. R. // Opt. Lett. 1986. V. 11, N 8. P. 519—521.
- [5] Wandt D., Gellerman W., Lüty F. // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. N 3. P. 864—869.
- [6] Georgiou E., Pinto J. F., Pollock C. R. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 14. P. 7636—7645.

- [7] German K. R., Pollock C. R. // *Opt. Lett.* 1987. V. 12, N 7. P. 474—476.
- [8] Culpepper C. F., Carrig T. J., Pinto J. F., Georgiou E., Pollock C. R. // *Opt. Lett.* 1987. V. 12. N 11. P. 882—884.
- [9] Beigang R., Klameth K., Becker B., Voon Z., Welling H. // *Opt. Communs.* 1988. V. 65. N 5. P. 383—386.
- [10] Phillips G., Hinske P., Demtröder W., Mölmann K., Beigang R. // *Appl. Phys. B.* 1988. V. 47. P. 127—133.
- [11] Kurobori T., Nebel A., Beigang R., Welling H. // *Opt. Communs.* 1989. V. 73. N 5. P. 365—369.
- [12] Williamson B., Gilmartin M., Lifante G., Jaque F., Henderson B. // *Sol. St. Communs.* 1989. V. 69. N 7. P. 717—720.
- [13] Попова М. Г., Пензина Э. Э., Попов Л. Г., Соболев Л. М., Брюквин В. В. // *Журн. приклад. спектроск.* 1989. Т. 50. № 5. С. 804—808.
- [14] Матц Р. Э., Пестряков Е. В., Коляго С. С., Трунов В. И. // *Квантовая электроника.* 1990. Т. 17. № 2. С. 134—136.
- [15] Gellerman W., Lüty F., Koch K. P., Litfin G. // *Phys. Stat. Sol.* 1980. V. A57. N 1. P. 411—418.
- [16] Chepurnoi V. A., Mysovskii S. N., Parfianovich I. A., Salomatov V. N., Shkadarevich A. P. // *Phys. Stat. Sol.* 1984. V. B125. N 1. P. K41—K44.
- [17] Саломатов В. Н. // *Автореф. докт. дис.* Свердловск, 1989.
- [18] Bartram R., Stoneham A., Gash P. // *Phys. Rev.* 1968. V. 176. N 3. P. 1014—1024.
- [19] Alig R. C. // *Phys. Rev.* 1981. V. B2. N 6. P. 2108—2114.
- [20] Дмитриева Е. И. // *Автореф. канд. дис.* Саратов, 1988.
- [21] Березин А. А. // *Вестник ЛГУ.* 1968. № 4. С. 47—51.

Научно-исследовательский институт
прикладной физики
Иркутск

Поступило в Редакцию
22 октября 1990 г.
В окончательной редакции
26 декабря 1990 г.