

УДК 539.23

И.Г. ПРИМАК, Л.И. ЩЕПИНА

**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРЕДКОЛЛОИДАЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ
В КРИСТАЛЛАХ LiF И ВЫБОР ИХ МОДЕЛИ НА ОСНОВАНИИ ВЫЧИСЛЕНИЯ
ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ**

Представлены результаты *ab initio* расчетов плотности электронных состояний для трех различных конфигураций дефекта, состоящего из трех F-центров и атомарного лития. Обнаружено, что смещение атомарного лития в плоскость (111), проходящую через F-центры, образующие рассматриваемый дефект, создает энергетические уровни с высокой плотностью электронных состояний вблизи дна зоны проводимости. Таким образом, данная модель имеет преимущество перед другими, рассматриваемыми для объяснения конфигурации дефектов, поглощающих на 275 и 385 нм.

Ключевые слова: фторид лития, вычисления «из первых принципов», точечные дефекты, коллоиды, поглощение света.

Данная работа посвящена исследованию предколлоидальных центров в кристаллах фторида лития. В большинстве работ рассматриваются металлические включения размерами от 10 до 100 атомов. Целью данной работы было изучить начальную стадию зарождения металлической фазы. Первые исследования коллоидов и микрокристаллических преципитатов с диаметром от 2–10 нм датируются 1975 годом [1]. Шкала наночастиц и квантовых точек для частиц с диаметром (d) меньшим 100 нм охватывает, конечно же, и эти объекты. Согласно классическим представлениям, образование коллоидов (К) в облученных ионизирующим излучением кристаллах происходит по схеме: $F \rightarrow F_n \rightarrow X \rightarrow K$, где $n \sim 35$, X – предколлоидальный центр [2]. Однако последние результаты по образованию коллоидов металла в кристаллах LiF, облученных тяжелыми ионами с энергией 2,6 ГэВ при 15 К [3, 4] показали, что образование коллоидов протекает на основе агрегатного центра, состоящего из пяти F-центров. Следовательно, предколлоидальный центр (X) образуется из агрегатных F₃- либо F₄-центров. В ряде работ [5, 6] было показано, что благодаря классической конфигурации F₃-центров (когда все три F-центра лежат в плоскости (111)) создаются благоприятные условия для локализации электрона в возбужденном состоянии на регулярном ближайшем катионе. При возбуждении F₃-центра имеет место прохождение электроном в процессе релаксации квантовых состояний, охватывающих значительную область кристалла вокруг такого дефекта. В результате электрон F₃-центра локализуется на катионе с образованием атома щелочного металла. Описанный выше процесс сопровождается рождением нового точечного дефекта. Мы рассмотрели возможные конфигурации для дефекта, представляющего собой F₃-центр, в котором происходит образование атома лития. Под влиянием напряжений решетка выталкивает катион, перешедший в атомарное состояние после облучения образца ионизирующим излучением и светом. В литературе встречаются следующие варианты пространственного расположения атомарного лития: анионная вакансия [7], катионная плоскость [8]. Предлагается рассмотреть анионную плоскость (111). Первые модели были представлены в 1970-х годах, когда компьютерное моделирование не получило еще такого развития, которое произошло в последнее десятилетие в связи с резким ростом вычислительной мощности компьютеров, а также их доступности. Первая модель (впервые предложенная Ворожейкиной Л.) предполагает, что формирование предколлоидального центра начинается при образовании атома щелочного металла в анионной вакансии. Вторая рассматривает образование молекулярного иона Li₂⁺, так называемого фаржевского центра, в плоскости, проходящей через катионы, ближайшие к F₃-центру. Третья модель предусматривает смещение образовавшегося атома в кристаллическую плоскость (111), проходящую через три F-центра, образовавших F₃-центр. Так как образование фаржевского центра Li₂⁺ подразумевает появление в спектре поглощения полосы с максимумом 1,2 мкм, которая экспериментально не была обнаружена в соответствующих измерениях, что позволяет в принципе исключить данную модель из списка рассматриваемых.

Для того чтобы сравнить обсуждаемые модели, выполнялись *ab initio* расчеты плотности электронных состояний при помощи интегрированного пакета компьютерных кодов [9], базируемого на теории функционала плотности, плоских волн и псевдопотенциалах. В данном про-

граммном коде используется метод суперячейки, который является мощным и точным инструментом для моделирования электронной структуры твердых тел [10]. В наших расчетах размер суперячейки составил 64 атома. Используемые в расчетах ультрамягкие псевдопотенциалы были получены при помощи Vanderbilt code version 7.3.5. Плотность электронных состояний рассчитывалась с шагом $\Delta E = 0,0001$ эВ. Результаты представлены на рис. 1 для анионной вакансии (а), катионной плоскости (б) и анионной плоскости (в). Как видно, пики А, В характерны только

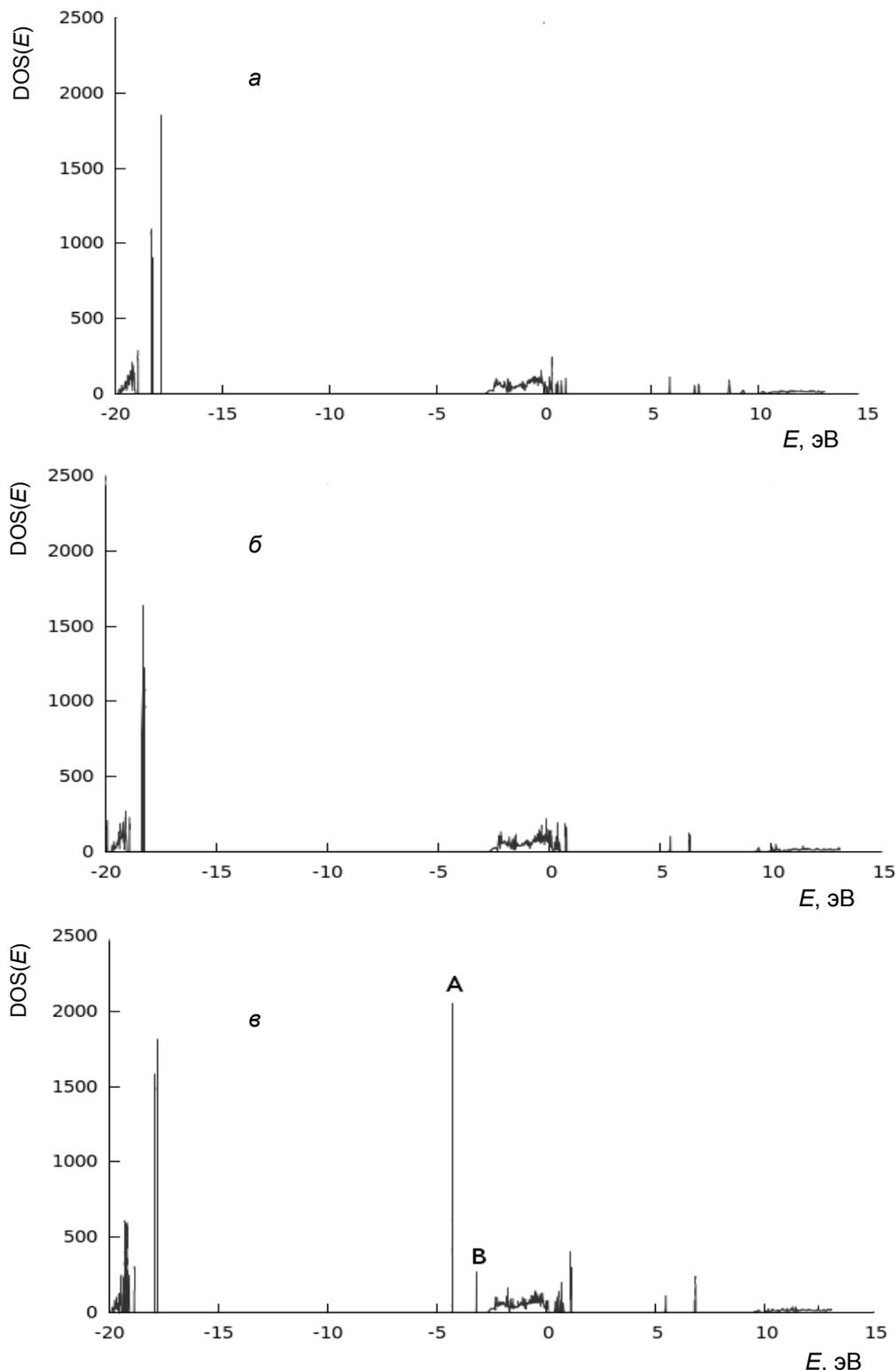


Рис. 1. Плотность электронных состояний кристалла LiF, содержащего F_3 -центр и литий в атомарном состоянии, находящийся в анионной вакансии (а), в катионной плоскости (б), в плоскости (111), проходящей через три F-центра (в)

для случая нахождения атомарного лития в плоскости (111), проходящей через три F-центра. Отсюда можно сделать вывод, что именно расположенный в плоскости (111) атомарный литий является зародышем предколлоидального центра, так как создает электронные состояния, наиболее близкие к зоне проводимости. Именно Li^0 в плоскости (111) образует электронные состояния на глубине 4,315 эВ (288 нм) и 3,21 эВ (387 нм) от дна зоны проводимости, что соответствует проявлению полос поглощения с максимумами 275 и 385 нм в спектре поглощения. Эти выводы согласуются с известным фактом: X-полоса не является электронно-колебательной полосой. Следовательно, нельзя отрицать образование атома лития в плоскости (111) при определенных условиях. То есть необходимо учитывать наличие структурных и примесных дефектов в кристалле, радиационно-стимулированную диффузию, процессы рекомбинации и другие факторы. При увеличении размера таких центров образуются агрегаты с чисто металлической связью. Рассматриваемая на примере этого кристалла модель может быть обобщена на остальные ЦГК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Townsend P. D. // Radiation Effect Defect in Solids. – 2001. – V. 155. – No. 1–4. – P. 11–16.
2. Skala L. // Phys. Stat. Sol (b). – 1982. – V. 109. – No. 1. – P. 351–357; No. 2. – P. 733–741.
3. Schwartz K., Volkov A. E., and Trautmann C. // Abstract 10- th Europhys Conference on Defects in Insulating Materials. – Milano, Italy, 2006. – P. 85.
4. Schwartz K. // Abstract 15- th International Conference on Defects in Insulating Materials. – Riga, Latvia, 2004. – P. 15.
5. Лобанов Б.Д., Костюков В.М., Максимова Н.Т. и др. // ФТТ. – 1995. – Т. 37. – № 9. – С. 2445–2449.
6. Щепина Л.И., Саломатов В.Н., Юрьева Т.Г. // Изв. вузов. Физика. – 1999. – Т. 42. – № 11. – С. 11–14.
7. Ворожейкина Л.Ф., Политов Н.Г. // Электронные и ионные процессы в твердых телах. – Тбилиси, 1971. – Вып. 4. – С. 36–87.
8. Farge Y. // Phys. Rev. B. – 1970. – V. 1. – No. 12. – P. 4797–4802.
9. Giannozzi P. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – V. 21. – P. 395502.
10. Van de Walle and Janotti A. // Phys. Status Solidi. – 2011. – V. B248. – No. 1. – P. 19–27.

Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия
E-mail: schepina@api.isu.ru

Поступила в редакцию 17.07.13.