

УДК 539.194 : 548.0.01

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ F-ЦЕНТРОВ В ПОЛЕ Tl^{++} В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

В. Н. Саломатов и И. А. Парфианович

С учетом членов первого порядка и взаимодействий типа ион—диполь в рамках теории возмущений рассчитаны изменения положения энергетических уровней F -центров в поле Tl^{++} в галогенидах натрия и калия. Для $1s$ -состояния и нерелаксированного $2p$ -состояния использованы волновые функции Ренна, а для релаксированного $2p$ -состояния в кристалле $NaCl$ — волновые функции Фаулера. Результаты расчета для большого набора расстояний между F - и Tl^{++} -центрами приведены в таблицах. Обсуждается связь расчета с экспериментом.

Взаимодействие центров окраски с различными дефектами (в том числе взаимодействие F -центров с примесными ионами в щелочно-галогидных кристаллах) интенсивно исследуется с применением разнообразных методов [1].

В качестве взаимодействующих дефектов рассматриваются, в частности, F - и Tl^{++} -центры в щелочно-галогидных кристаллах [2-11]. При этом в явном виде отсутствует учет изменения энергетических параметров F -центров в поле дефекта с нескомпенсированным избыточным положительным зарядом. Возмущение, вносимое в кристалл таким дефектом, распространяется на большие расстояния, поэтому следует ожидать заметного смещения энергетических уровней F -центра в поле Tl^{++} на значительных расстояниях, как это имеет место, например, для F -центра в поле отрицательного заряда [12].

Проведенный в работе [12] расчет энергетических уровней F -центра в поле отрицательного заряда не учитывает индивидуальной структуры примесного дефекта. Для того чтобы приближенно учесть реальную пространственную структуру потенциала возмущения,¹ вносимого в кристалл ионом Tl^{++} , воспользуемся простым приемом [13], включающим в рассмотрение наиболее существенные члены ряда теории возмущений для одноэлектронной задачи.

Изменение энергии электрона F -центра в i -м энергетическом состоянии, обусловленное наличием в кристалле примесного иона Tl^{++} , запишем в виде

$$\Delta E_i = \langle \psi_i | \Delta U | \psi_i \rangle - \frac{U_i e^2}{2R^4}. \quad (1)$$

Здесь ψ_i — волновая функция i -го состояния F -центра,

$$\Delta U = \frac{1}{\epsilon} (U_{Tl^{++}} - U_{R^+}), \quad (2)$$

где ϵ — статическая диэлектрическая проницаемость кристалла, $U_{Tl^{++}}$ — потенциальная энергия электрона в поле свободного иона Tl^{++} , U_{R^+} —

¹ В настоящей работе выпускаем из рассмотрения то обстоятельство, что дырка локализуется не только на самом ионе Tl^+ , но частично и на его соседях.

потенциальная энергия электрона в поле регулярного катиона. Потенциальную энергию электрона в поле свободного иона (обозначения Tl^{++} , R^+ опускаем) запишем в виде

$$U(r) = -\frac{z|e|}{r} + \frac{1}{r} \int_0^r \rho(r') dr' + \int_r^\infty \frac{\rho(r')}{r'} dr' + U^{обм.}(r). \quad (3)$$

Здесь z — заряд ядра,

$$\rho(r) = \sum_{(nl)} |e| q_{nl} [f_{nl}(r)]^2, \quad (4)$$

где q_{nl} — числа заполнения, $f_{nl}(r)$ — одноэлектронные радиальные волновые функции ионов. Для обменного члена в (3) удобно воспользоваться выражением (12) работы [14], поскольку в нем исключено самодействие электрона.

Второе слагаемое в (1) появляется во втором порядке теории возмущений (взаимодействия типа ион—диполь [15, 16]). μ_i — электронная составляющая поляризуемости F -центра, которая может быть оценена [17] по формуле

$$\mu_i = \frac{4me^2}{\hbar^2} \langle \psi_i | z^2 | \psi_i \rangle^2, \quad (5)$$

R — расстояние между F - и Tl^{++} -центрами.

В формулу (1) не включены члены, учитывающие отличие искажения решетки в F -центре, находящемся в поле Tl^{++} , от искажения решетки в F -центре, не возмущенном наличием примеси.² Эти члены существенны при малых расстояниях (порядка постоянной решетки) между F - и Tl^{++} -центрами. Мы проводили расчет при $R > 2a$ (a — ближайшее межионное расстояние), поэтому такими членами можно пренебречь. При больших R между F - и Tl^{++} -центрами располагается некоторое число регулярных ионов, поляризующихся в поле избыточного заряда. В связи с этим в выражение (2) для потенциала возмущения включена диэлектрическая проницаемость ϵ .

Для численных расчетов использованы радиальные волновые функции Na^+ и K^+ из работы [18]. Волновые функции иона Tl^{++} , рассчитанные на основе метода Хартри—Фока с помощью программы [19], предоставлены в наше распоряжение Завтом. Для основного и нерелаксированного возбужденного состояния F -центров использованы волновые функции Ренна [20]. В работе Фаулера [21] имеются оценки параметров волновых функций релаксированного возбужденного состояния F -центра в кристалле $NaCl$. Поэтому для $NaCl$ расчеты проведены также и с волновыми функциями Фаулера. В системе сферических координат r, ϑ, φ с началом на анионной вакансии тройные интегралы $\langle \psi_i | \Delta U | \psi_i \rangle$ после интегрирования по φ сводятся к двойным. Двойные интегралы вычислялись на ЭВМ прямым суммированием по 21 000 точек. В табл. 1 и 2 приведены результаты расчета для галогенидов натрия и калия. ΔE_{1s} — изменение положения $1s$ -уровня F -центра в поле Tl^{++} ; $\Delta E_{2p}^{\parallel*}$, $\Delta E_{2p}^{\perp*}$ — изменение положения $2p$ -уровня (нерелаксированное состояние) F -центра в поле Tl^{++} . Значками \parallel , \perp различаются сдвиги уровней, соответствующие ориентации «гантели» p -функции параллельно и перпендикулярно направлению от F -центра к Tl^{++} , т. е. величина $|\Delta E_{2p}^{\parallel*} - \Delta E_{2p}^{\perp*}|$ определяет расщепление $2p$ -уровня в поле Tl^{++} . Звездочкой отмечены изменения энергетических параметров нерелаксированных основного и возбужденного состояний. В табл. 3 приведены результаты расчета для кристалла $NaCl$ с волновыми функциями Фаулера [21].

² При этом искажение решетки в не возмущенном наличием примеси F -центре (в том числе различия в искажении решетки для релаксированного и нерелаксированного возбужденных состояний [21]) принимаются во внимание, поскольку используемые в (1), (5) ψ_i определены с учетом искажения решетки для соответствующих состояний.

Таблица 1

Результаты расчета сдвига одноэлектронных уровней энергии F -центров в поле Tl^{++} в галогенидах натрия (эВ)

R	NaCl			NaBr			NaJ		
	ΔE_{1s}	$\Delta E_{2p}^{\parallel*}$	$\Delta E_{2p}^{\perp*}$	ΔE_{1s}	$\Delta E_{2p}^{\parallel*}$	$\Delta E_{2p}^{\perp*}$	ΔE_{1s}	$\Delta E_{2p}^{\parallel*}$	$\Delta E_{2p}^{\perp*}$
3a	-0.33	-0.83	-0.35	-0.30	-0.73	-0.31	-0.25	-0.62	-0.26
4a	-0.24	-0.40	-0.24	-0.21	-0.35	-0.21	-0.18	-0.30	-0.18
5a	-0.19	-0.25	-0.19	-0.16	-0.22	-0.17	-0.14	-0.19	-0.14
7a	-0.13	-0.15	-0.13	-0.12	-0.13	-0.12	-0.10	-0.11	-0.10
9a	-0.10	-0.11	-0.10	-0.09	-0.10	-0.09	-0.08	-0.08	-0.08
15a	-0.06	-0.06	-0.06	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05
30a	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03	-0.02	-0.02	-0.02
60a	-0.02	-0.02	-0.02	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01
100a	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01

Таблица 2

Результаты расчета сдвига одноэлектронных уровней энергии F -центров в поле Tl^{++} в галогенидах калия (эВ)

R	KCl			KBr			KJ		
	ΔE_{1s}	$\Delta E_{2p}^{\parallel*}$	$\Delta E_{2p}^{\perp*}$	ΔE_{1s}	$\Delta E_{2p}^{\parallel*}$	$\Delta E_{2p}^{\perp*}$	ΔE_{1s}	$\Delta E_{2p}^{\parallel*}$	$\Delta E_{2p}^{\perp*}$
3a	-0.36	-0.75	-0.36	-0.33	-0.69	-0.33	-0.30	-0.62	-0.30
4a	-0.25	-0.37	-0.25	-0.24	-0.35	-0.24	-0.21	-0.31	-0.21
5a	-0.20	-0.25	-0.20	-0.19	-0.23	-0.19	-0.17	-0.21	-0.17
7a	-0.14	-0.15	-0.14	-0.13	-0.14	-0.13	-0.12	-0.13	-0.12
9a	-0.11	-0.11	-0.11	-0.10	-0.11	-0.10	-0.09	-0.10	-0.09
15a	-0.07	-0.07	-0.07	-0.06	-0.06	-0.06	-0.06	-0.06	-0.06
30a	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03
60a	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.01	-0.01	-0.01
100a	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01

Таблица 3

Результаты расчета сдвига одноэлектронных уровней энергии F -центра в поле Tl^{++} в кристалле NaCl (эВ) при использовании волновых функций F -центра из работы [21]

R	ΔE_{1s}	ΔE_{1s}^*	$\Delta E_{2p}^{\parallel*}$	$\Delta E_{2p}^{\perp*}$	$\Delta E_{2p}^{\perp*}$	$\Delta E_{2p}^{\perp*}$
3a	-0.33	-0.39	-0.85			
4a	-0.24	-0.25	-0.41			-0.35
5a	-0.19	-0.19	-0.26			-0.24
7a	-0.13	-0.13	-0.15			-0.19
9a	-0.10	-0.10	-0.11			-0.13
15a	-0.06	-0.06	-0.11			-0.10
30a	-0.03	-0.03	-0.06	-0.73		-0.06
60a	-0.02	-0.02	-0.03	-0.13		-0.03
100a	-0.01	-0.01	-0.02	-0.02		-0.02
			-0.01	-0.01		-0.01

Как видно из приведенных результатов расчета, наиболее сильно влияние возмущающего действия Tl^{++} сказывается на положении энергетических уровней F -центров в релаксированном возбужденном состоянии, т. е. наличие примеси в кристалле должно влиять прежде всего на излучательные характеристики F -центров (спектр излучения, время жизни возбужденного состояния). При $R \approx 6 \div 8$ а $\Delta E_{2p}^{\perp*}$, а при $R \approx 10 \div 15$ а $\Delta E_{2p}^{\parallel*}$ становятся сравнимыми с величиной $E_{2p} - E_{1s} \approx 1$ эВ, т. е. при этих расстояниях между F - и Tl^{++} -центрами следует ожидать полного

тушения люминесценции F -центров. Расщепление спектров излучения $|\Delta E_{2p}^{\parallel} - \Delta E_{2p}^{\perp}| \geq 0.01$ эВ имеет место при больших R ($\sim 40 \div 50a$).

Влияние примеси на спектры поглощения значительно слабее. Расщепление в спектре $|\Delta E_{2p}^{\parallel*} - \Delta E_{2p}^{\perp*}| \leq 0.01$ эВ сохраняется при $R \approx 6 \div 10a$. При этих же расстояниях имеет место сдвиг $|\Delta E_{2p}^{\parallel*} - \Delta E_{1s}|$. Сдвиг максимума $|\Delta E_{2p}^{\perp*} - \Delta E_{1s}|$ заметен лишь в галогенидах натрия при $R \leq 3a$.

Общий сдвиг энергетических уровней основного и возбужденного состояний на $0.01 \div 0.02$ эВ имеет место при больших расстояниях между центрами. Поэтому следует ожидать влияния Tl^{++} на кривые термовысвечивания даже при малых концентрациях примеси. Заметим, что при $R \geq 7a$ изменение энергии активации пика термовысвечивания при изменении R сопровождается весьма слабым изменением спектра поглощения. Именно с этим обстоятельством нам представляется возможным связать объяснение результатов работы [22] по исследованию зависимости спектров поглощения и энергии активации пика термовысвечивания F -центров от концентрации кадмия в кристалле NaCl.

При сопоставлении результатов настоящего расчета с экспериментом следует учитывать следующее обстоятельство. При создании в кристалле F - и Tl^{++} -центров, например посредством рентгенизации, наряду с этими центрами создаются дефекты с избыточным отрицательным зарядом (в целом кристалл электронейтрален). Поле этих дефектов будет компенсировать возмущающее воздействие Tl^{++} , в связи с чем в обычных условиях влияние примеси на характеристики F -центров оказывается менее заметным. Увеличения проявления такого влияния можно ожидать в кристаллах, из которых «выведено» некоторое количество электронов (в целом кристалл заряжен положительно) и за счет этого уменьшено число дефектов, обладающих избыточным отрицательным зарядом.

Авторы признательны Г. С. Завту за предоставленные волновые функции.

Литература

- [1] И. А. Парфианович, Э. Э. Пензина. Электронные центры окраски в ионных кристаллах. Иркутск, 1977.
- [2] Г. Г. Лийдья, И. В. Яэк. Тр. ИФА АН ЭССР, 14, 212, 1961.
- [3] R. Kaufman, W. Hadley. J. Chem. Phys., 47, 26, 1967.
- [4] В. Г. Черняк, И. К. Плявинь. Радиационная физика, Рига, 6, 93, 1970.
- [5] Л. Е. Нагли, В. А. Шехтман. Изв. АН ЛатвССР, сер. физ. и техн. наук, 2, 29, 1971; 2, 33, 1971.
- [6] Л. Е. Нагли. Изв. АН ЛатвССР, сер. физ. и техн. наук, 3, 34, 38, 1971.
- [7] Е. Ф. Мартынович, И. А. Парфианович. Опт. и спектр., 32, 570, 1972.
- [8] Е. Ф. Мартынович, И. А. Парфианович, Ю. Б. Немировский. ФТТ, 14, 1240, 1972.
- [9] А. А. Нагорный, И. А. Тале. Уч. зап. ЛатвГУ, 193. Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах, вып. 1, 21, 1973.
- [10] Б. Д. Лобанов, И. А. Парфианович, Е. И. Шуралева. ФТТ, 15, 2518, 1973.
- [11] В. В. Пологрудов, Е. Н. Карнаухов. В сб.: Люминесценция и спектральный анализ, вып. 3, 41, Иркутск, 1974.
- [12] С. Р. Меjia. J. Phys. Soc. Japan, 34, 320, 1973.
- [13] В. Н. Саломатов. Спектроскопия кристаллов, 257. «Наука», М., 1975.
- [14] R. D. Cowan. Phys. Rev., 163, 54, 1967.
- [15] Н. Н. Кристофель. Тр. ИФА АН ЭССР, 15, 3, 1961.
- [16] Н. Н. Кристофель, В. Н. Саломатов. Изв. АН ЭССР, физ.-мат., 21, 245, 1972.
- [17] H. Margenau, N. R. Kestner. Theory of Intermolecular Forces. Pergamon Press, London—Oxford, 1969.
- [18] P. S. Bagus. Phys. Rev., 139, A619, 1965.
- [19] П. О. Богданович, Р. И. Каразия. Госуд. фонд алгоритмов и программ, ПООО084, 1970.
- [20] W. Renn. Phys. Condens. Matter, 17, 233, 1974.
- [21] W. B. Fowler. Phys. Rev., 135, A1725, 1964.
- [22] L. E. Sansores, E. Munoz, A. A. Valladares. Phys. Lett., 45A, 125, 1973.

Поступило в Редакцию 27 января 1978 г.