

чиной, полученной из исследования ИК спектра молекулы в матрице, есть основание полагать, что  $\sigma_f^2\delta$  является нижней электронной конфигурацией, а  ${}^5\Delta$  — основным состоянием молекулы. Межъядерное расстояние NdO в состоянии ( ${}^5\Delta$  или  ${}^3\Delta$ ) равно 1.801 Å, что следует ожидать для основного состояния молекулы при сравнении с межъядерными расстояниями в CeO (1.820 Å) и PrO (1.802 Å).

Авторы выражают благодарность Л. В. Гурвичу за полезное обсуждение полученных результатов.

#### Литература

- [1] E. A. Shen'yavskaya, I. V. Egorova, V. N. Luranov. J. Mol. Spect., 47, 355, 1973.
- [2] Д. А. Журавлев. Деп. ВИНТИ, № 305-77, 1977.
- [3] R. L. DeKock, W. Weltner. J. Phys. Chem., 75, 514, 1971.
- [4] I. Kovács. «Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules». Akademiai Kiadó, Budapest, 1969.
- [5] Tables internationales de constantes sélectionnées, 17. Données spectroscopiques relatives aux molécules diatomiques. Ed. Rosen. Oxford—New York—Toronto—Sydney—Brunswick, Pergamon Press, 1970.
- [6] Л. А. Каледин, Е. А. Шенявская. Тез. докл. на IV Всес. симп. молек. спектр. высокого и сверхвысокого разрешения, 144, 1978.
- [7] Ch. Effantin, R. Bacis, J. D'Incan. Compt. Rend., 273, B605, 1971.
- [8] R. Bacis, A. Bernard. Can. J. Phys., 51, 648, 1973.

Поступило в Редакцию 26 февраля 1979 г.

УДК 539.184.5

## МОДЕЛЬ ЭКСИТОННОГО МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Ш. А. Вахидов и С. Джуманов

Природа микромеханизмов образования структурных дефектов при распаде электронных возбуждений остается еще неясной [1-4]. Объяснения последних экспериментальных фактов сталкиваются со следующими трудностями [5]: а) время жизни релаксированных состояний самозахваченных экситонов не совпадает со временем образования пары  $F-H$ ; б) при безызлучательном переходе самозахваченного экситона из возбужденного состояния в основное в кристалле должна образоваться пара  $F^+-H^-$ , а не  $F-H$ ; в) в случае равного распределения энергии безызлучательного перехода между атомами  $V_k$ -центра энергетически невозможно образование пары  $F-H$  и тем более  $F^+-H^-$ .

В данной работе попытаемся устранить эти трудности. Будем рассматривать нерелаксированные состояния самозахваченного экситона типа  $(V_k+e^-)$ . Атомы этого центра участвуют в двух видах колебаний: симметричном и антисимметричном [6]. При симметричном колебании атомов  $(V_k+e^-)$ -центры имеют разные эффективные массы около классических точек поворота из-за изменения константы связи этих атомов с соседними атомами решетки [7]. В случае безызлучательного перехода в этих точках атомы  $V_k$ -центра получают следующие порции энергии:

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= \frac{m_2^*}{m_1^* + m_2^*} E_e = \frac{E_e}{2} (1 + \chi), \\ E_2 &= \frac{m_1^*}{m_1^* + m_2^*} E_e = \frac{E_e}{2} (1 - \chi), \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где  $E_e$  — энергия безызлучательного перехода,

$$\chi = \frac{4\beta_{\text{пол.}} \alpha_0 b \tau^2 u}{a^4 [2(m - a\tau^2) - \alpha_0 b \tau^2]}, \quad (2)$$

$\beta_{\text{пол.}}$  — поляризуемость атомов  $V_k$ -центра,  $\alpha_0$  — константа связи атомов решетки в неискаженном состоянии,  $b$  — отношение смещений атомов решетки и атомов  $V_k$ -центра,  $a$  — межатомное расстояние,  $\alpha$  — константа связи атомов  $V_k$ -центра,  $\tau$  — время, необходимое для смещения на элементарное расстояние,  $u$  — смещение центра масс  $V_k$ -центра.

Вероятность того, что атомы  $V_k$ -центра получат  $(E_e/2) + \Delta E$ ,  $(E_e/2) - \Delta E$  порции энергии при безызлучательном распаде, имеет следующий вид:

$$P_{\text{н}}(\Delta E) = \frac{2}{\pi} \arcsin \left[ \frac{a^4 \Delta E}{2\beta_{\text{пол.}} u_{\text{max}} E_e} \left( \frac{2(m - a\tau^2)}{\alpha_0 b \tau^2} - 1 \right) \right]. \quad (3)$$

Средняя доля избыточной энергии, которую унесет один из атомов, равна

$$\overline{\Delta E} = \frac{\int_0^{E_e/2} \Delta E P_{\text{н}}(\Delta E) d(\Delta E)}{\int_0^{E_e/2} P_{\text{н}}(\Delta E) d(\Delta E)}. \quad (4)$$

Энергия электронного возбуждения в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) порядка 8–10 эВ, а для флюоритов она составляет 11–12 эВ. Тогда в среднем один из атомов  $V_k$ -центра получит энергию, равную  $E_1 = 6.75 \div 8.44$  эВ для ЩГК,  $E_1 = 9.28 \div 10.2$  эВ для кристаллов флюоритов. Эти оценки указывают на энергетическую возможность образования  $F$ - и  $H$ -центров в этих кристаллах. При антисимметричных колебаниях атомов  $(V_k + e^-)$ -центра энергия безызлучательного перехода распределяется симметрично —  $E_1 = E_2 = E_e/2$ . В этом случае выход атомов галогена в междоузлие энергетически невозможен для ЩГК. Однако для кристаллов флюоритов такая возможность еще имеется, если учесть, что выход в междоузлие в виде атома требует энергию 5–7 эВ [8]. В этом случае имеется достаточно энергии для образования  $M$ - и двух  $H$ -центров в кристаллах флюоритов.

Время образования дефектов по данному механизму будет равно

$$\tau_d = \tau_c + \tau_6 \approx \tau_6, \quad (5)$$

где  $\tau_c$  — время, необходимое для превращения антисимметричных колебаний в симметричные,  $\tau_6$  — время безызлучательного перехода. Они равны

$$\tau_c = \frac{\pi}{\omega - \omega_0}; \quad \tau_6 = \frac{1}{W_6}, \quad (6)$$

где  $\omega$  — частота складываемых колебаний атомов  $V_k$ -центра,  $\omega_0$  — частота внешней силы,  $W_6$  — вероятность безызлучательного перехода.

Для нерелаксированных состояний самозахваченного экситона характерны два основных релаксационных процесса — безызлучательные переходы и колебательная релаксация. Вероятность безызлучательного перехода можно определить по формуле [9]

$$W_6 = \frac{2\pi}{\hbar} L_e^2 S \rho, \quad (7)$$

где  $L_e$  — электронный матричный элемент, взятый от оператора неадиабатичности,  $S$  — фактор Франка—Кондона,  $\rho$  — плотность конечных состояний. Фактор Франка—Кондона имеет следующий вид:

$$S = \left| \left\langle \chi_m(R) \left| \frac{d}{dR} \right| \chi_n(R + \Delta R_0) \right\rangle \prod_{\beta} \langle \chi_{m\beta}(Q) | \chi_{n\beta}(Q) \rangle \right|^2. \quad (8)$$

Эти матричные элементы оценивались в полуклассическом приближении, в котором одна из осцилляторных функций заменяется  $\delta$ -функцией в классических точках поворота [10]. Начальная волновая функция выбрана в виде морзовского осциллятора. Электронный матричный элемент оценивался как  $L_e \sim \hbar \omega (m_e/\mu)^{1/4}$ , а плотность конечных состояний как

$\rho \sim 1/\hbar\omega$ . Энергия диссоциации  $V_k$ -центров в возбужденном состоянии принималась равной  $D=1.5$  эВ [11], расстояние точки пересечения потенциальных кривых от положения равновесия равно  $R^*=2\text{Å}$ , смещение минимумов этих кривых равно  $\Delta R_0=0.5\div 0.6$  Å,  $\hbar\omega=0.05$  эВ. Тогда для вероятности безызлучательного перехода получили следующее значение:

$$W_0 = 0.4 \cdot 10^{10} \div 1.44 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1},$$

соответственно время образования дефектов равно

$$\tau_d \approx \tau_0 = 2.5 \cdot 10^{-10} \div 6.9 \cdot 10^{-11} \text{ с}.$$

При выходе в междоузлие анион может терять один из электронов в вакансии в момент пересечения ионных и ковалентных термов типа  $F^+ - X^-$  и  $F - X^0$ . Точка их пересечения приближенно оценивается из выражения

$$R_c = \frac{Z_0 Z_x e^2}{\epsilon_0 [I(F) - E(X)]}, \quad (9)$$

где  $I(F)$  — потенциал ионизации  $F$ -центра,  $E(X)$  — средство к электрону атома галогена,  $\epsilon_0$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость. Вероятность перехода электрона с аниона на вакансию можно определить из формулы Ландау—Зинера [12]. Сечение образования пары  $F-H$  будет

$$\sigma_\alpha = \sigma_{ex} P_A P_0 P_n(\Delta E) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{R - R_0}{\bar{R}_0}\right) \right], \quad (10)$$

где  $\sigma_{ex}$  — сечение возбуждения экситона,  $P_A$  — вероятность автолокализации [13],  $P_0$  — вероятность безызлучательного перехода,  $P_n$  — вероятность перехода электрона с аниона в вакансию,  $P_n(\Delta E)$  — вероятность несимметричного распределения энергии безызлучательного перехода,  $R_0$  — минимальное расстояние, на котором могут аннигилировать пары  $F-H$ ,  $\bar{R}_0$  — средний радиус зоны неустойчивости,  $R$  — пробег  $H$ -центра. Численное значение сечения образования дефектов имеет порядок величины  $\sim 10^{-23} \text{ см}^2$ .

Мы весьма признательны Ч. Б. Луцику, И. К. Витолу, М. А. Эланго, а также Б. Г. Оксенгендлеру за очень полезное обсуждение некоторых вопросов, затронутых в настоящей статье.

#### Литература

- [1] Ч. Б. Луцик, И. К. Витол, М. А. Эланго. Усп. физ. наук, 122, 223, 1977.
- [2] Y. Toyozawa. J. Phys. Soc. Japan, 44, 482, 1978.
- [3] C. H. Leung, K. S. Song. Phys. Rev., B18, 922, 1978.
- [4] N. Itoh, M. Saidoh. J. Phys., 34, C9, 101, 1973.
- [5] M. N. Kabler, R. T. Williams. Phys. Rev., B18, 1948, 1978.
- [6] Ш. А. Вахидов, С. Джуманов, Б. Г. Оксенгендлер. В сб.: Материалы IV Всесоюзного Сопещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов, т. 1. 45. Рига, 1978.
- [7] Ш. А. Вахидов, С. Джуманов, Б. Л. Оксенгендлер. ДАН УзССР, 1, 27, 1978.
- [8] R. Smoluchowski, O. W. Lazareth, R. D. Hatcher, G. J. Dienes. Phys. Rev. Lett., 27, 1288, 1971.
- [9] М. Д. Франк-Каменецкий, А. В. Лукашин. Усп. физ. наук, 116, 193, 1975.
- [10] E. A. Gislason. J. Chem. Phys., 58, 3702, 1973.
- [11] А. М. Стоунхэм. Теория дефектов в твердых телах. 2., М., 1978.
- [12] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. ФМ, М., 1963.
- [13] С. В. Иорданский, Э. И. Рашба. ЖЭТФ, 74, 1872, 1978.

Поступило в Редакцию 28 февраля 1979 г.