

# СДВИГ И РАСЩЕПЛЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ F-ЦЕНТРОВ В ПОЛЕ O<sup>-</sup> В КРИСТАЛЛАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В. Н. Саломатов и И. А. Парфианович

Изучению взаимодействия F-центров с ионами кислорода в щелочно-галогидных кристаллах посвящен целый ряд экспериментальных работ [1-8]. Количественные теоретические оценки изменения энергетических параметров F-центров в поле O<sup>-</sup>, насколько нам известно, не проводились.

В настоящем сообщении приведены результаты расчета изменения положения энергетических уровней F-центров в поле иона O<sup>-</sup>, расположенного на расстояниях  $a\sqrt{2}$ ,  $2a$  от F-центра ( $a$  — ближайшее межионное расстояние) в кристаллах хлоридов щелочных металлов. Расчет проведен в рамках теории возмущений [9, 10] с учетом членов первого порядка, для обменных поправок в потенциале возмущения использовалось выражение Коуэна [11], исключающее самодействие электрона. В качестве оператора возмущения рассматривалась величина

$$\Delta U = U_{O^-} - U_{Cl^-} \quad (1)$$

где  $U_{O^-}$ ,  $U_{Cl^-}$  — потенциальные энергии электрона в поле ионов O<sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup> соответственно, записанные в виде (индексы O<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> опускаем)

$$U(r) = -\frac{z|e|}{r} + \frac{1}{r} \int_0^r \rho(r') dr' + \int_r^\infty \frac{\rho(r')}{r'} dr' + U_{обм.}(r). \quad (2)$$

Здесь  $z$  — заряд ядра,  $\rho(r) = \sum_{(nl)} |e| q_{nl} |f_{nl}(r)|^2$ ,  $f_{nl}(r)$  — одноэлектронные радиальные волновые функции ионов,  $q_{nl}$  — числа заполнения,  $U_{обм.}(r)$  — обменная поправка, определяемая выражением (12) работы [11]. В случае хлоридов щелочных металлов возмущение, обусловленное искажением решетки вокруг иона O<sup>-</sup>, мало (радиусы O<sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup> близки [8]), и поэтому оно не принималось во внимание. Слабая ковалентность связи O<sup>-</sup> с соседями [12] также не учитывалась. Поскольку рассматривались близкие дефекты, то в выражение для потенциала возмущения диэлектрическая постоянная не включалась. Члены первого порядка малости рассчитывались, как и в [9, 10], сведением тройных интегралов к двойным с последующим прямым суммированием по 21 000 точек. Волновые функции ионов O<sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup> взяты из работ [13, 14]. Результаты расчетов представлены в табл. 1 и 2.  $R$  — расстояние между F- и O<sup>-</sup>-центрами.  $\Delta E_{1s}$  — изме-

Таблица 1

Результаты расчета изменения положения уровней энергии F-центров в поле O<sup>-</sup> в кристаллах хлоридов щелочных металлов (эВ)

R		LiCl	NaCl	KCl	RbCl
$a\sqrt{2}$	$\Delta E_{1s}$	0.11	0.07	0.04	0.03
	$\Delta E_{2p}^{  *}$	0.37	0.25	0.15	0.12
	$\Delta E_{2p}^{\perp*}$	0.05	0.03	0.02	0.01
$2a$	$\Delta E_{1s}$	0.01	0.01	0.00	0.00
	$\Delta E_{2p}^{  *}$	0.07	0.04	0.02	0.01
	$\Delta E_{2p}^{\perp*}$	0.01	0.00	0.00	0.00

нение положения  $1s$ -уровня  $F$ -центра в поле  $O^-$ ,  $\Delta E_{2p}^{||*}$ ,  $\Delta E_{2p}^{1*}$  — изменение положения  $2p$ -уровня  $F$ -центра в поле  $O^-$ . Звездочкой отмечены изменения энергетических параметров нерелаксированных основного и возбужденного состояний. Для основного и нерелаксированного возбужденного состояния  $F$ -центров (табл. 1) использованы волновые функции Ренна [15], при определении которых учитывалась реальная дискретная структура кристаллов, электронная поляризуемость и искажение решетки. Для релаксированного возбужденного состояния (табл. 2) использованы волновые функции Фаулера, полученные в грубой континуальной модели. Заметим, что параметры волновых функций для основного и нерелаксированного возбужденного состояния  $F$ -центров в кристалле  $NaCl$ , приведенные в работах [15, 16], имеют весьма близкие значения (поэтому соответствующие данные табл. 1 и 2 совпадают).

Таблица 2

Результаты расчета изменения положения уровней энергии  $F$ -центра в поле  $O^-$  в кристалле  $NaCl$  (эВ) при использовании волновых функций  $F$ -центра из работы [16]

$R$	$\Delta E_{1s}$	$\Delta E_{1s}^*$	$\Delta E_{2p}^{  *}$	$\Delta E_{2p}^{  }$	$\Delta E_{2p}^{1*}$	$\Delta E_{2p}^{\perp}$
$a\sqrt{2}$	0.07	0.09	0.25	0.01	0.03	0.00
$2a$	0.01	0.01	0.04	0.01	0.00	0.00

Как видно из табл. 1 и 2, возмущение, обусловленное примесным ионом  $O^-$ , приводит к приближению  $1s$ - и  $2p$ -уровней  $F$ -центров к зоне проводимости. Этот результат согласуется с экспериментом [3, 4]. За счет расщепления  $2p$ -уровня кинетика фототермической ионизации должна быть более сложной, чем в случае невозмущенного  $F$ -центра.

Представляет интерес экспериментальное определение величины  $\Delta E_{1s}$  по изменению энергии активации пика термовысвечивания. Заметными должны быть также сдвиги максимумов в спектрах поглощения  $\Delta E_{2p}^{||*}$  —  $\Delta E_{1s}$ . Это указывает на необоснованность сделанного лишь на основании близости радиусов  $O^-$  и  $Cl^-$  предположения [8] о слабом влиянии близко расположенного иона  $O^-$  на спектральные характеристики  $F$ -центров. Заметим, что величины  $\Delta E_{2p}^{||*}$  сравнимы с расстоянием  $2p$ -уровней до дна зоны проводимости. Поэтому при  $R = a\sqrt{2}$  возможно смешивание верхнего из расщепленных  $2p$ -уровней с зоной проводимости. В этом случае коротковолновая компонента расщепления в спектре поглощения должна иметь малую интенсивность (порядка интенсивности  $L$ -полос).

Сравнение результатов настоящего расчета с экспериментом могло бы способствовать определению расстояния между взаимодействующими  $F$ - и  $O^-$ -центрами, в частности, между центрами, созданными в результате фотостимулируемого процесса  $O^{2-}v_a^+ \xrightarrow{h\nu} O^- + F$  [1, 2, 6, 7], приводящего к излучению в инфракрасной области спектра.

В то время как данные табл. 1 могут быть использованы для количественного сравнения с экспериментом,<sup>1</sup> данные табл. 2 имеют лишь качественное значение вследствие грубости использованных волновых функций  $F$ -центра для релаксированного  $2p$ -состояния. Поскольку в настоящее время нет единого мнения о величине радиуса релаксированного возбужденного состояния (РВС)  $F$ -центра [17], в том числе в модели смешивания  $2p$ - и  $2s$ -состояний [18], для оценки пространственной формы

<sup>1</sup> Точность расчета двойных интегралов на ЭВМ превышает 0.01 эВ. Поэтому точность приведенных численных результатов определяется главным образом точностью использованных волновых функций. При сравнении с экспериментом можно предположить, что реальная относительная погрешность численных результатов в табл. 1 не превышает 30%.

РВС наряду с прямыми методами [19] может оказаться существенным сравнение с экспериментом результатов настоящего расчета и расчета [10] при использовании волновых функций Фаулера. Действительно, если радиус РВС значительно превышает радиус основного и нерелаксированного возбужденного состояний, то, согласно [10], в поле дефекта с избыточным положительным зарядом изменения энергетических характеристик РВС должны существенно превышать такие изменения для основного и нерелаксированного возбужденного состояний (прежде всего это должно проявиться в более сильной зависимости спектров излучения от концентрации дефектов с избыточным положительным зарядом по сравнению со спектрами поглощения). В то же время в поле  $O^-$  (как видно из табл. 2) энергетические характеристики РВС изменяются слабее, чем характеристики основного и нерелаксированного возбужденного состояний.

#### Литература

- [1] F. Eischer, G. Gümmer. *Z. Phys.*, 189, 97, 1966.
- [2] G. Gümmer. *Z. Phys.*, 215, 256, 1968.
- [3] М. Л. Кац, К. Е. Гюнсбург, Л. И. Голубенцева, Н. Т. Звездова. *ФТТ*, 15, 303, 1973.
- [4] М. Л. Кац, К. Е. Гюнсбург, Л. И. Голубенцева, Н. П. Звездова. *ФТТ*, 16, 1534, 1974.
- [5] G. Matsumara, G. G. Kuczynski. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 55, 329, 1973.
- [6] Th. Staibe, A. B. Scott. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 67, 107, 1975.
- [7] P. Hennl. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 46, 147, 1978.
- [8] G. G. Kuczynski, P. E. Dietz, W. H. Hamill, J. H. Jischke. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 87, 581, 1978.
- [9] В. Н. Саломатов. В сб.: *Спектроскопия кристаллов*, 257. «Наука», М., 1975.
- [10] В. Н. Саломатов, И. А. Парфианович. *Опт. и спектр.*, 45, 313, 1978.
- [11] R. D. Cowan. *Phys. Rev.*, 163, 54, 1967.
- [12] W. Sander. *Naturwissenschaften*, 77, 404, 1964.
- [13] E. Clementi, A. D. McLean. *Phys. Rev.*, 133, A419, 1964.
- [14] E. Clementi, A. D. McLean, D. L. Raimondi, M. Y. Yoshimine. *Phys. Rev.*, 133, A1274, 1964.
- [15] W. Renn. *Phys. Condens. Mat.*, 17, 233, 1974.
- [16] W. B. Fowler. *Phys. Rev.*, 135, A1725, 1964.
- [17] J. M. Vail. *Abstr. of Intern. Conf. on Defects in Insulating Crystals*, p. 448, Gatlinburg, Tennessee, 1977.
- [18] А. М. Стоунхэм. *Теория дефектов в твердых телах*, т. 2. «Мир» М., 1978.
- [19] L. F. Mollenauer, G. Baldacchini. *Phys. Rev. Lett.*, 29, 465, 1972.

Поступило в Редакцию 19 февраля 1979 г.

УДК 539.186.2 : 546.39

### ВОЗБУЖДЕНИЕ СОСТОЯНИЙ ДВУХЗАРЯДНОГО ИОНА ЦЕЗИЯ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

Ю. М. Смирнов и М. Б. Шапочкин.

Возбуждение переходов двухзарядного иона цезия в оптической области спектра не изучено. В настоящее время имеются некоторые данные лишь для резонансных переходов, лежащих в вакуумной ультрафиолетовой области спектра [1].

Исследовалось возбуждение электронным ударом из основного состояния атома цезия 9 переходов двухзарядного иона, лежащих в области спектра  $2400 \div 2900 \text{ \AA}$ . Все результаты получены методом пересекающихся пучков. Электронный пучок формировался четырехэлектродной электронной пушкой с оксидным катодом ленточного типа с косвенным накалом. В пушке осуществлялась модуляция плотности электронного пучка путем подачи положительных прямоугольных импульсов напряжения на пер-