

Литература

- [1] Ф. Арекки, М. Скалли, Г. Хакен, В. Вайдлих. Квантовые флуктуации излучения лазера. Мир, М., 1974; Б. Кросиньяни, П. Ди Порто, М. Бертолотти. Статистические свойства рассеянного света. Наука, М., 1980.
- [2] В. П. Карасев, Л. А. Шелепин. Краткие сообщ. по физике, № 6, 14, 1978; Теорет. и мат. физика, 45, 54, 1980; Тр. ФИАН; 124, 49, 1980.
- [3] В. В. Зверев. Теорет. и мат. физика, 29, 401, 1976; 32, 410, 1977; X Уральское совещ. по спектроскопии (тез. докл.), 9. Свердловск, 1980.
- [4] Л. А. Шелепин. ЖЭТФ, 54, 1463, 1968; Т. М. Махвиладзе, Л. А. Шелепин. Тр. ФИАН, 70, 120, 1973.
- [5] Дж. Клаудер, З. Сударшан. Основы квантовой оптики. Мир, М., 1970.
- [6] R. Bonifacio, P. Schwendimann, F. Naake. Phys. Rev., 44, 302, 854, 1971.
- [7] Р. Глаубер. В кн.: Квантовая оптика и квантовая радиофизика. Мир, М., 1966.

Поступило в Редакцию 10 марта 1982 г.

УДК 548.0 : 538

САМОСОГЛАСОВАННЫЙ РАСЧЕТ ЛОКАЛЬНЫХ УРОВНЕЙ ИОНА Cu^+ В КРИСТАЛЛАХ AgBr И AgCl

А. Н. Ермошкин, В. К. Захаров, С. А. Кучинский и Р. А. Эварестов

1. Спектроскопические свойства примесных ионов меди играют важную роль в процессах фотолитиза галогенидов серебра. В расчете электронной структуры примесного иона одновалентной меди (дефект малого радиуса) необходим детальный учет взаимодействия электронов примеси с ионами кристалла. Достаточно последовательный подход к решению этой задачи дает модель квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки (КРЭЯ) [1]. В этом подходе рассматривается периодический дефект; если период дефекта достаточно велик, то взаимодействием между центрами из различных ячеек можно пренебречь. Наряду с локальными уровнями дефекта модель КРЭЯ позволяет в рамках тех же приближений вычислить энергии границ валентных зон (ВЗ) и тем самым определить положение локальных уровней дефекта в зонной схеме кристалла.

Для совершенного кристалла AgBr (гранецентрированная кубическая (ГЦК) решетка) рассматривались следующие КРЭЯ: а — Ag_8Br_8 , б — $\text{Ag}_{27}\text{Br}_{27}$, в — $\text{Ag}_{32}\text{Br}_{32}$. КРЭЯ (а) и (б) соответствуют ГЦК решетке с периодами $2\sqrt{2}a_0$ и $3\sqrt{2}a_0$; КРЭЯ (в) соответствует простая кубическая ПК решетка с периодом $4a_0$ (a_0 — расстояние между ионами Ag^+ и Br^-). Как показано в [2], к центру суженной зоны Бриллюэна приводятся следующие звезды векторов обратной решетки кристалла: в случае (а) $*X$, $*L$; в случае (б) $*\Delta$, $*\Sigma$, $*\Lambda$; в случае (в) $*X$, $*L$, $*W$, $*\Delta$, $*\Sigma$. Вычисления проводились в приближении полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ППДП). Величины резонансных интегралов выбирались равными потенциалу ионизации d -электронов для атомов серебра и меди и p -электронов — для галогенов. Для остальных параметров схемы ППДП использовались величины, применяемые в расчетах молекулярных комплексов переходных металлов [3, 4].

2. Наши расчеты показали, что вершина ВЗ образована состоянием L_3 , что находится в согласии с экспериментом и зонными расчетами [5, 6]. Это состояние образовано в основном p -атомными орбиталями (АО) галогена и d -АО серебра (вклад p - и d -АО в состояние L_3 для КРЭЯ $\text{Ag}_{32}\text{Br}_{32}$ составляет соответственно 62% и 38%). При переходе от КРЭЯ (а) к (в) энергия состояния Γ_{15} относительно вершины ВЗ меняется на 0.5 эВ. Это указывает на то, что КРЭЯ (а) слишком мала для получения удовлетворительных количественных результатов. Энергия состояния Γ_{15} , полученная в результате самосогласо-

ванного расчета, отличается от этой величины в расчете с матрицей плотности, соответствующей изолированным ионам, на ≈ 1.2 эВ, следовательно, процедура самосогласования весьма существенна. При вычислении матричных элементов гамильтониана в суммировании по прямой решетке интегралов перекрытия и межэлектронных интегралов учитывалось взаимодействие атомов в пределах шести координационных сфер; влияние остального кристалла учитывалось в приближении точечной решетки с самосогласованной величиной зарядов. Расчет показал, что учет большего числа координационных сфер не приводит к существенному изменению результатов. Энергии характерных уровней ВЗ относительно ее вершины, полученные в КРЭЯ (в), в сравнении с результатами зонных расчетов методами присоединенных плоских волн (ППВ) и смешанного базиса (МСБ), а также экспериментальными величинами представлены в табл. 1.

Таблица 1

Уровни энергии (эВ) кристаллов AgBr и AgCl относительно вершины ВЗ (для AgBr и AgCl энергия вершины ВЗ относительно вакуума составляет соответственно -10.63 эВ и -10.27 эВ)

		L_3	Γ_{12}	L_1
AgBr	КРЭЯ	-1.57	-2.66	-6.85
	ППВ [5]	-1.57	-4.73	-5.94
	МСБ [6]	-0.98	-3.75	-
	эксперимент	-1.57 [6]	-3.27 [7]	≈ -6 [7]
AgCl	КРЭЯ	-2.16	-2.46	-7.10
	ППВ [5]	-2.15	-4.37	-5.85
	МСБ [6]	-1.76	-2.88	-
	эксперимент	-2.00 [6]	-2.95 [7]	≈ -6 [7]

Хорошее согласие полученных нами результатов с результатами зонных расчетов и экспериментом указывает на применимость модели КРЭЯ в приближении ППДП к кристаллам галогенидов серебра.

3. Для примесного центра Cu^+ наиболее существенно взаимодействие с ближайшими анионами, поэтому чтобы проверить пригодность используемой нами системы параметров метода ППДП для описания этого взаимодействия, нами выполнен расчет КРЭЯ $Cu_{32}Cl_{32}$ для наиболее изученного галогенида меди — кристалла $CuCl$. Уровни энергии некоторых состояний ВЗ представлены в табл. 2. Состояние Γ_{15} (1) (вершина ВЗ) образовано $3d$ -АО меди (основной вклад) и $3p$ -АО хлора. Как и в случае галогенидов серебра, результаты расчета для кристалла $CuCl$ согласуются с результатами зонных расчетов и экспериментом.

4. Расчет электронной структуры примесного иона Cu^+ в кристалле AgBr проводился в следующих КРЭЯ: 1 — $CuAg_3Br_4$, 1' — $Cu_8Ag_{24}Br_{32}$, 2 — $CuAg_7Br_8$, 2' — $Cu_4Ag_{28}Br_{32}$, 3 — $CuAg_{26}Br_{27}$, 4 — $CuAg_{31}Br_{32}$. КРЭЯ 1 и 1' соответствуют периоду дефекта $2a_0$; КРЭЯ 2 и 2' — $2\sqrt{2}a_0$; 3 — $3\sqrt{2}a_0$; 4 — $4a_0$. Случай 1' соответствует расчету энергий примесных d -зон в точках Γ , X, R и M ПК решетки с примитивной ячейкой $CuAg_3Br_4$; случай 2' — в точках Γ

Таблица 2

Уровни энергии ВЗ кристалла $CuCl$ относительно вершины ВЗ (-10.27 эВ)

	Γ_{12}	Γ_{15} (2)	L_1 (2)
КРЭЯ	-1.81	-5.50	-7.57
МСБ [8]	-1.41	-4.42	-4.4
эксперимент [9]	-1.9	-3.5	-6.8

и X ПК решетки с примитивной ячейкой CuAg_7Br_8 . В этих случаях уровни энергии одиночного центра оценивались по уровням энергии примесных зон усреднением с весами, определяемыми кратностью вырождения.

Расчеты показали, что d -состояния иона Cu^+ образуют локальные уровни e_g и t_{2g} -симметрии в запрещенной зоне кристалла. Энергии этих уровней приведены в табл. 3. Видно, что КРЭЯ 1 и 2 недостаточно велики для правильного

Таблица 3

Локальные уровни энергии примесного иона Cu^+ в кристалле AgBr (эВ)

	1	1'	2	2'	3	4
t_{2g}	-10.85	-10.45	-9.46	-10.48	-10.54	-10.45
e_g	-10.81	-10.17	-9.09	-10.00	-9.97	-9.93

описания одиночного центра. КРЭЯ 1' и 2' соответствуют тем же периодам дефекта, что и 1 и 2, однако процедура усреднения по примесной зоне позволяет получить оценки энергий локальных уровней, близкие к энергиям локальных уровней в КРЭЯ 3 и 4. Последнее обстоятельство указывает на существенную локализацию дефекта. Сравнение результатов расчета КРЭЯ $\text{Ag}_{32}\text{Br}_{32}$ и $\text{CuAg}_{31}\text{Br}_{32}$ показывает, что t_{2g} - и e_g -уровни примеси расположены выше вершины ВЗ соответственно на 0.19 эВ и 0.71 эВ, при этом искажение ВЗ примесью невелико. Соответствующие локальным уровням одноэлектронные функции наряду с основным вкладом d -состояний иона Cu^+ содержат вклады ближайших анионов Br^- (вклад p (Br^-)-АО в t_{2g} -уровень составляет 10%, в e_g -уровень — 28%), что указывает в данном случае на ковалентную природу расщепления d -уровней меди.

Расчет КРЭЯ $\text{CuAg}_{31}\text{Cl}_{32}$ показал, что энергия локальных уровней примесного иона Cu^+ относительно вершины ВЗ в кристалле AgCl для t_{2g} - и e_g -уровней составляет соответственно 0.28 и 0.78 эВ. Последняя величина согласуется с экспериментальной оценкой [10] 0.7 эВ.

Полученные в настоящей работе результаты для положения локальных уровней иона Cu^+ в запрещенной зоне кристаллов галогенидов серебра существенны для интерпретации экспериментальных исследований фотофизических процессов в светочувствительных материалах на основе галогенидов серебра [10, 11].

Литература

- [1] Р. А. Эварестов, М. И. Петрашень, Е. М. Ледовская. В сб.: Физика молекул, вып. 1, 116, 1975.
- [2] R. A. Evarestov, V. A. Lovchikov. Phys. stat. sol. (b), 93, 469, 1979.
- [3] В. П. Барановский, О. В. Сизова, Н. В. Иванова. Ж. структ. хим., 17, 551, 1976.
- [4] J. M. Sichel, M. A. Whitehead. Theor. Chim. Acta, 7, 32, 1967.
- [5] P. M. Scorr. Phys. Rev., 139, 934, 1965.
- [6] W. B. Fowler. Phys. stat. sol. (b), 52, 591, 1972.
- [7] M. G. Mason. Phys. Rev. B, 11, 5094, 1975.
- [8] E. Calabreze, W. B. Fowler. Phys. stat. sol. (b), 57, 135, 1973.
- [9] A. Goldman. Phys. stat. sol. (b), 81, 9, 1977.
- [10] Л. В. Грачева, В. И. Лейман, В. А. Цехомский. Физ. и хим. стекла, 5, 380, 1979.
- [11] R. J. Araujo, N. F. Borrelli, D. A. Nolan. Phil. Magaz. B, 44, 453, 1981.

Поступило в Редакцию 26 апреля 1982 г.