

УДК 535.343.2; 535.548

©1993

F-ПОДОВНЫЕ ЦЕНТРЫ В КРИСТАЛЛАХ LiF, СОДЕРЖАЩИХ КИСЛОРОДНО-ВАКАНСИОННЫЕ $O^{2-}V_a^+$ ДИПОЛИ

Б.Д.Лобанов, В.Н.Саломатов, Т.Г.Юрьева

Сравниваются с экспериментом результаты расчета энергетических параметров F_H - и F_d -центров в кристаллах LiF, содержащих кислородные примеси в виде $O^{2-}V_a^+$. Длинноволновый сдвиг F -полосы поглощения, а также особенности дефектообразования в таких кристаллах связываются с неравномерным (нестатистическим) пространственным распределением кислородно-вакансионных диполей в кислородсодержащих кристаллах.

Сложные анизотропные центры окраски в щелочно-галоидных кристаллах (ШГК) являются предметом интенсивных экспериментального и теоретического исследований, которые стимулируются прежде всего широким практическим использованием таких кристаллов в качестве материалов для квантовой электроники. Природа центров окраски (ЦО), механизмы их создания и разрушения в кристаллах фторидов щелочных металлов, в том числе в наиболее интересном для практического применения кристалле LiF, исследованы и поняты в гораздо меньшей степени, чем, например, в кристаллах хлоридов и бромидов щелочных металлов.

Одна из основных особенностей дефектообразования под воздействием ионизирующего излучения в кристаллах LiF, содержащих кислородно-вакансионные диполи $O^{2-}V_a^+$, заключается в следующем. На самом начальном этапе воздействия ионизирующего излучения одновременно с F -центрами начинают создаваться и F -агрегатные центры [1]. В бескислородных кристаллах F -агрегатные центры начинают создаваться только после накопления значительной концентрации F -центров. Причем эффективность образования на начальном этапе облучения сложных агрегатных центров увеличивается с увеличением концентрации кислородной примеси.

В настоящем сообщении путем сопоставления результатов расчета энергетических параметров F_H - и F_d -центров с результатами эксперимента продолжены исследования особенностей дефектообразования в LiF, содержащем кислородно-вакансионные $O^{2-}V_a^+$ диполи, и на основании этих исследований обсуждается природа полосы поглощения с максимумом при ~ 251.1 нм.

1. Расчет энергетических параметров F_H -центров и обсуждение его результатов

F_H -центры теоретически исследовались главным образом в хлоридах и бромидах щелочных металлов [2-6]. При определении отличия их энергетических параметров от соответствующих параметров F -центров оказалось необходимым учитывать искажение решетки [3-6]. Что касается наиболее интересных для практического использования кристаллов LiF и NaF, то в них F_H -центры не только совсем не изучались теоретически, но и набор экспериментальных результатов, касающихся, в частности, определения их спектроскопических характеристик, крайне ограничен. В кристаллах LiF при фотодиссоциации O^{2-} ионов возникает полоса поглощения 251.1 нм (4.95 эВ). Был сделан вывод, что она принадлежит F -центрам [7]. В работе [8] эта же полоса наблюдалась в кристаллах LiF, содержащих $O^{2-}V_a^+$ диполи, после рентгеновского облучения и была приписана $F_H(H^-)$ -центрам.

При оценке знака и порядка величины смещений максимумов оптических спектров $F_H(O^-)$ -центров относительно F -центров в LiF и NaF нет необходимости учитывать искажение решетки вокруг примесного аниона, поскольку сравнение положения максимумов внешних электронных оболочек ионов O^- и F^- показывает, что «размеры» этих двух ионов близки [9]. Расчет проведен при использовании метода Бартрама-Стоунхэма-Гэша [10] в модификации Алига [11]. Расчетные формулы имеют тот же вид, что и в работе [12]. Псевдопотенциальные коэффициенты A_γ , B_γ для регулярных ионов взяты из работы [10], а для примесного иона O^- — из работы [9]. Волновые функции и энергетические параметры F -центров в LiF и NaF взяты из работы [13]. Модели исследуемых центров иллюстрируются рис. 1. Результаты расчета приведены в таблице. Здесь R — расстояние между F -центром и примесным ионом O^- ; a — ближайшее межионное расстояние; ΔE_{1s} , ΔE_{2p} — изменение энергии F -центра в $1s$ - и нерелаксированном $2p$ -состояниях. Величина $\Delta E = \Delta E_{2p} - \Delta E_{1s}$, в случае близости формы спектров невозмущенного и возмущенного центров может сопоставляться со сдвигом максимума спектра поглощения F_H -центра относительно F -центра. Значки \parallel , \perp соответствуют ориентации «гантели» $2p$ -функции параллельно и перпендикулярно направлению от F -центра к возмущающему дефекту.

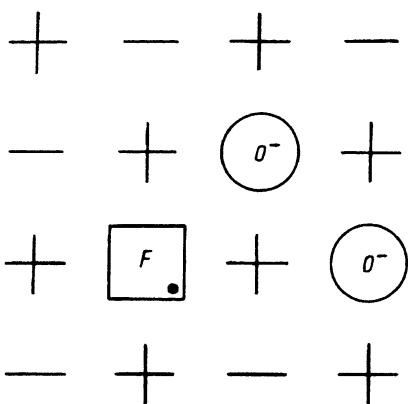


Рис. 1. Модели F_H -центров в плоскости (100).

ШГК	Ось симметрии F_H -центра	R	ΔE_{1s}	$\Delta E_{2p}^{\parallel}$	ΔE_{2p}^{\perp}	ΔE^{\parallel}	ΔE^{\perp}
LiF	$\langle 110 \rangle$	$a\sqrt{2}$	0.00	0.18	0.00	0.18	0.00
	$\langle 100 \rangle$	$2a$	0.00	0.05	0.00	0.05	0.00
NaF	$\langle 110 \rangle$	$a\sqrt{2}$	-0.01	0.03	0.00	0.04	0.01
	$\langle 100 \rangle$	$2a$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Как видно из результатов расчета, в LiF максимум спектра поглощения $F_H(O^-)$ -центра смещается в коротковолновую сторону относительно максимума спектра поглощения F -центра как при $R = a\sqrt{2}$, так и при $R = 2a$. В работах [7,8] наблюдалось смещение максимума F -полосы в длинноволновую сторону в кристаллах, содержащих кислородные примеси. При детальном сопоставлении результатов настоящего расчета с экспериментом [7,8] обращает на себя внимание следующее обстоятельство. Положение максимума F -подобной полосы поглощения, полученной в результате воздействия ВУФ-излучения [7] в области высокоэнергетических переходов $O^{2-}V_a^+$ диполей ($\lambda_m \sim 113$ нм) совпадает с положением максимума F -полосы, полученной в результате воздействия ионизирующего излучения [8] на кристаллы, содержащие кислородные примеси, основная часть которых входит в кристалл в виде скопления диполей $O^{2-}V_a^+$. В последнем случае наиболее вероятно образование F -центров именно в областях скопления диполей, поскольку анионные вакансии, входящие в их состав, являются идеальным местом стока междоузельных атомов галоида i_a^0 . При воздействии ионизирующего излучения созданные в результате распада экситонов



междоузельные атомы галоида захватываются кислородно-вакансионными диполями



В связи с этим можно предположить, что длинноволновый сдвиг F -полосы поглощения обусловлен главным образом воздействием близкорасположенных кислородно-вакансионных диполей.

Предположение о «преагрегатном» состоянии системы кислородно-вакансионных диполей в LiF позволяет естественным образом объяснить увеличение эффективности образования на начальном этапе облучения сложных агрегатных центров при увеличении концентрации кислородной примеси и при отжиге кристаллов [8]. Действительно, при увеличении концентрации кислородной примеси увеличивается степень агрегации $O^{2-}V_a^+$ диполей. При этом пара диполей служит источником образования F_2 -центров, более крупные скопления приводят к образованию F_3 -центров. При закалке от 900 К скопления диполей разукрупняются, при этом увеличивается эффективность образования F -центров в соответствии с реакциями (1), (2). При отжиге кристаллов вновь происходит

укрупнение скоплений диполей, что приводит к уменьшению эффективности образования F -центров и увеличению эффективности образования F -агрегатных центров.

В связи с изложенным представляет интерес выяснение возможности связать полосу поглощения с максимумом в области ~ 251 нм с F -центрами, возмущенными электростатическим полем кислородно-вакансионных диполей.

2. Расчет энергетических параметров F_d -центров и обсуждение его результатов

Сложные центры, образованные F -центрами, возмущенными полем кислородно-вакансионных диполей, находящихся на расстояниях не ближе двух ближайших межионных расстояний от F -центров, по аналогии с центрами, исследованными в работах [14,15], могут быть названы F_d -центрами. Расчет их энергетических параметров выполнен во втором порядке теории возмущений так же, как расчет параметров F_d -центров, образованных F -центрами и диполями примесный катион-катионная вакансия [15]. Изменение энергии электрона F -центра в i -м энергетическом состоянии, обусловленное наличием в кристалле примесно-вакансионного диполя (ПВД), записывалось в виде

$$\Delta E_i = \Delta E_i^{(1)} + \Delta E_i^{(2)}. \quad (3)$$

Здесь

$$\Delta E_i^{(1)} = \langle \Psi_i | U_{V_a^+} | \Psi_i \rangle - \langle \Psi_i | U_{O_2^-} | \Psi_i \rangle, \quad (4)$$

$$\Delta E_i^{(2)} = -\frac{2m\epsilon}{\hbar^2\epsilon^2} \langle \Psi_i | Z^2 | \Psi_i \rangle^2 D^2, \quad (5)$$

$$D = \sum_{\alpha} \left(e_{\alpha} R_{\alpha} / |R_{\alpha}|^3 \right), \quad (6)$$

Ψ_i — волновая функция F -центра в i -м энергетическом состоянии; $U_{V_a^+}$ и $U_{O_2^-}$ — потенциальные энергии электрона соответственно в поле анионной вакансии и иона кислорода, образующих ПВ-диполь. Эти величины выражаются в сферической системе координат (r, ϑ, φ) с началом на F -центре и осью Z , совпадающей с направлением вектора электрической напряженности результирующего поля, создаваемого $O_2^-V_a^+$ диполем в начале координат; m и ϵ обозначают массу и заряд электрона; ϵ — статическая диэлектрическая проницаемость, равная для кристалла фтористого лития 8.9. Поправка $\Delta E_i^{(2)}$ появляется во втором порядке теории возмущения, когда возмущающие заряды рассматриваются как точечные (взаимодействие ион-дипольного типа [16,17]); R_{α} — положение α -го возмущающего заряда; e_{α} — его эффективное значение.

Для выявления общих закономерностей влияния ПВД на энергетические параметры F -центра рассматривалось максимально возможное количество их различных взаимных расположений. В результате было установлено, что ориентация диполя, характеризующая близость анионной вакансии к F -центру, вызывает смещение оптического поглощения

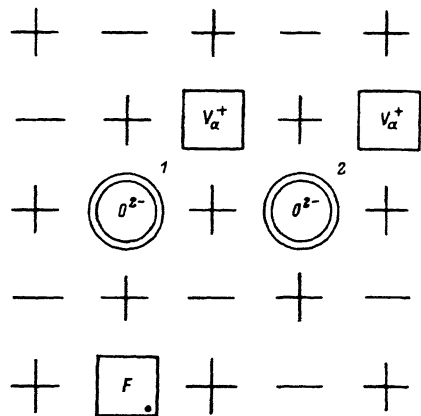


Рис. 2. Модели F_d -центров в плоскости (100).

Цифрами обозначены номера взаимных конфигураций F -центра и возмущающего ПВ-диполя, дающих наиболее хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных.

в коротковолновую область, и, наоборот, при более близком расположении F -центра и иона O^{2-} имеют место сдвиги максимума спектра поглощения в длинноволновую область. Удаление кислородно-вакансионного диполя более чем на три постоянных решетки, как и размещение его и F -центра в разных плоскостях (100), вызывает уменьшение их взаимного влияния друг на друга. При стремлении к симметричному положению $O^{2-}V_a^+$ относительно F -центра его воздействие также ослабевает.

Взаимные конфигурации собственного дефекта и ПВД, дающие в расчетах наиболее хорошее совпадение с экспериментом ($\Delta E_{\text{эксп}} \approx -0.06$ эВ), приведены на рис. 2. Так, для конфигурации 1 получены следующие значения изменения энергии F -центра при возмущении кислородно-вакансионным диполем: $\Delta E_x^{(1)} = -0.05$ эВ, $\Delta E_y^{(1)} = -0.05$ эВ, $\Delta E_z^{(1)} = -0.10$ эВ; для конфигурации 2: $\Delta E_x^{(2)} = -0.03$ эВ, $\Delta E_y^{(2)} = -0.03$ эВ, $\Delta E_z^{(2)} = -0.04$ эВ. Здесь символы x, y, z означают, что ΔE определяется как разность между изменением энергии, вызванным ПВ-диполем, в нерелаксированном возбужденном $2p$ -состоянии F -электрона с гантелеобразной $2p$ -волновой функцией, ориентированной соответственно вдоль направления осей x, y, z , и в основном $1s$ -состоянии, характеризуемом сферически-симметричным распределением электронной плотности, т.е. $\Delta E_{x,y,z} = \Delta E_{2p_{x,y,z}} - \Delta E_{1s}$.

Следовательно, среди возможных взаимных конфигураций кислородно-вакансионных диполей и F -центров имеются такие конфигурации, для которых сдвиг максимума спектра поглощения F -центра близок к наблюдаемому в эксперименте.

Сравнение результатов расчета энергетических параметров F_H - и F_d -центров в LiF с экспериментом согласуется с предположением о неравномерном (нестатистическом) пространственном распределении кислородно-вакансионных диполей в кристаллах LiF, где наблюдается накопление F -агрегатных центров на начальном этапе воздействия ионизирующего излучения, и позволяет связать наблюдаемый в эксперименте длинноволновый сдвиг F -полосы в кислородсодержащих кристаллах с возмущающим влиянием на F -центры электростатического поля кислородно-вакансионных диполей.

Список литературы

- [1] Лобанов Б.Д., Хулугуров В.М., Парфианович И.А. // Изв. вузов. Физика. 1978. № 4. С. 81-85.
- [2] Саломатов В.Н., Парфианович И.А. // Опт. и спектр. 1979. Т. 47. С. 806-808.
- [3] Salomatov V.N., Parfianovich I.A. // Phys. Stat. Sol. 1984. V. B121. P. 401-406.
- [4] Salomatov V.N., Kristoffel N.N., Parfianovich I.A. // Phys. Stat. Sol. 1985. V. B130. P. 293-296.
- [5] Dmitrieva E.I., Kristoffel N.N., Parfianovich I.A., Popov L.G., Salomatov V.N. // Phys. Stat. Sol. 1986. V. B134. P. K125-K128.
- [6] Дмитриева Е.И., Кристофель Н.Н., Саломатов В.Н. // Опт. и спектр. 1986. Т. 60. № 2. С. 427-429.
- [7] Radzhabov E. // Phys. Stat. Sol. 1985. V. B130. P. K55-K58.
- [8] Лобанов Б.Д., Максимова Н.Т., Шуралева Е.И. // Опт. и спектр. 1990. Т. 69. № 1. С. 225-227.
- [9] Саломатов В.Н. // Автореф. докт. дис. Свердловск, 1989.
- [10] Bartram R., Stoneham A., Gash P. // Phys. Rev. 1968. V. 176. P. 1014-1024.
- [11] Alig R.C. // Phys. Rev. 1981. V. B2. N 6. P. 2108-2114.
- [12] Саломатов В.Н., Юрьева Т.Г. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 6. С. 1801-1804.
- [13] Renn W. // Phys. Condens. Matter. 1974. V. 17. P. 233-248.
- [14] Кац М.Л., Гюнсбург К.Е., Голубенцева Л.И., Звездова Н.П. // ФТТ. 1974. Т. 16. № 5. С. 1534-1536.
- [15] Гюнсбург К.Е., Дмитриева Е.И., Дмитриев А.Е., Звездова Н.П., Саломатов В.Н. // Опт. и спектр. 1985. Т. 58. № 3. С. 589-594.
- [16] Кристофель Н.Н. // Труды ИФА АН ЭССР. 1961. Т. 15. С. 3-20.
- [17] Кристофель Н.Н., Годкалнс А.А. // Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-мат. и техн. наук. 1965. Т. 14. С. 507-527.

Иркутский государственный университет
НИИ прикладной физики

Поступило в Редакцию
28 января 1993 г.
