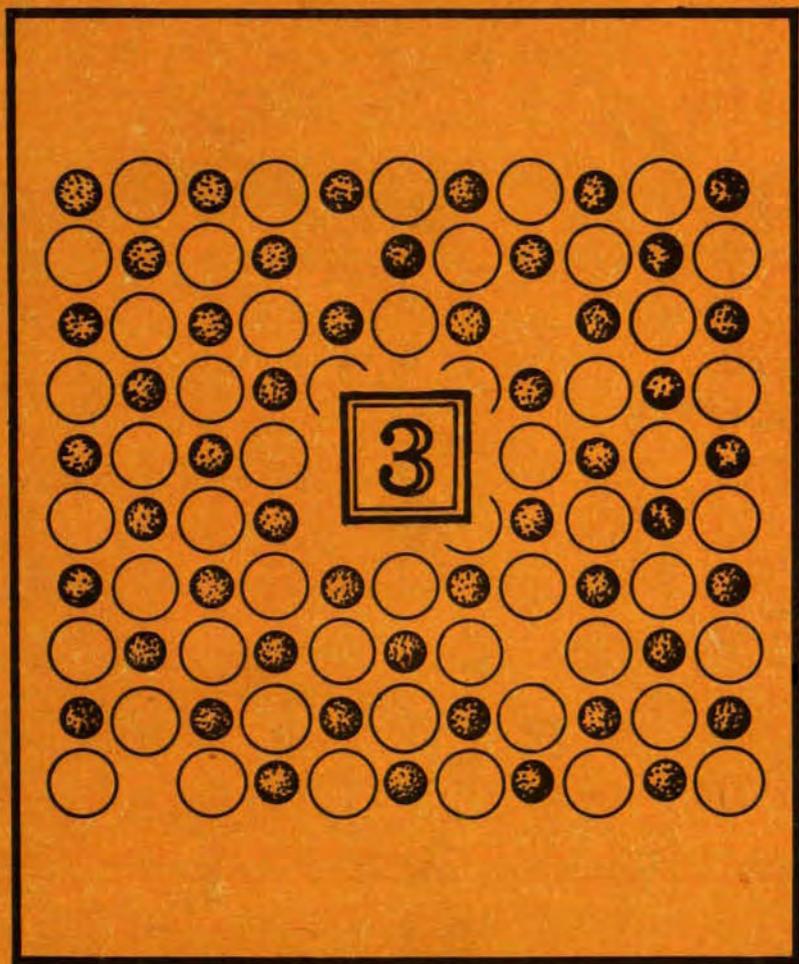


УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ



**Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР**

**Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки
Проблемная лаборатория физики полупроводников**

**Ученые записки
Латвийского государственного университета
имени Петра Стучки
том 234**

**ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ**

Выпуск 3

**Латвийский государственный университет
Рига 1975**

PT-75

234

УДК (535 + 537) : 548.736.32

В сборнике имеются II статей теоретического и экспериментального содержания. Обсуждаются проблемы, связанные с переходами электронов между пространственно разделенными дефектами; ионные процессы, связанные с перемещением анионных вакансий; структура сложных центров и некоторые ангармонические эффекты в щелочно-галогидных кристаллах. Сборник предназначен для научных работников, аспирантов и студентов старших курсов, занимающихся физикой ионных кристаллов.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

И.Витол, В.Грабовскис, Д.Миллер (главный редактор), В.Полмане, А.Силинь (ответственный за выпуск).

© Латвийский государственный университет, 1975

э 20405-86у I37-75
М 812(II)-75



200024669

4, 26

А. А. Яунберг

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МНОГОКРАТНОГО РАССЕЯНИЯ В
ТЕОРИИ ЛОКАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ЭЛЕКТРОНА В КРИСТАЛЛЕ
С ТОЧЕЧНЫМ ДЕФЕКТОМ

В одноэлектронном приближении методом функций Грина рассмотрены локальные состояния электрона на точечном дефекте. Для потенциала используется muffin - tin -приближение, и строятся решения уравнения Паули в представлении момента количества движения. Секулярное уравнение метода функций Грина получается из условий сшивания волновой функции на поверхностях атомных сфер. Учитывается роль искажения решетки вокруг дефекта.

І. В в е д е н и е

Метод функций Грина (метод И.М.Лифшица [1,2]) был впервые применен для рассмотрения одноэлектронных состояний в кристалле с дефектом Костером и Слэтером [3,4]. Конкретные модели дефектов рассмотрены этим методом в работах [5, 6,7,8]. Преимущество метода функций Грина состоит в том, что он в принципе позволяет найти всю систему одноэлектронных состояний кристалла, возмущенного дефектом, включая расположение локальных уровней относительно непрерывного спектра. При этом предполагается, что к дефектной области относится лишь небольшое число узлов решетки (т.е. возмущение локализовано), но, в отличие от обычной теории возмущений, не требуется, чтобы возмущение было слабым.

Идея метода является весьма общей и может быть реализована, используя для построения одноэлектронной волновой функции различные базисные наборы. Так, в работах [3,4,5, 6] в качестве базисных применяются функции Ванье, а в

[7,8] - атомные орбитали. Все же оба эти подхода не лишены недостатков, так как практическое построение функций Ванье затруднительно, а атомные орбитали недостаточно хорошо приспособлены для воспроизведения состояний электрона вблизи зоны проводимости. Поэтому представляет интерес вариант метода функций Грина, предложенный Джонсоном [9] и основанный на подходящим образом модифицированной теории многократного рассеяния. Метод многократного рассеяния совместно с χ_c -приближением Слэтера для обменного потенциала применялся в самосогласованных расчетах электронных состояний в молекулах и примесных комплексах (см., напр., [10, 11, 12]). В случае, когда в качестве "молекулы" берется идеальный кристалл, этот подход сводится к хорошо известному методу Корринги-Мона-Ростокера (ККР) для расчета энергетических зон [13, 14]

Метод многократного рассеяния позволяет получить одноэлектронные волновые функции молекулы или кристалла при условии, что известен потенциал, в котором движется электрон. Формализм получается наиболее простым, если для потенциала принять так называемое *muffin-tin* (MT) -приближение. Оно состоит в том, что вокруг каждого ядра описывается так называемая атомная сфера так, чтобы соседние сферы не перекрывались, и внутри каждой такой сферы потенциал полагается сферически симметричным а вне всех сфер - равным нулю. При построении MT-потенциала минимизируется его отклонение от точного одноэлектронного потенциала. Возможны случаи, когда MT-приближение не является удовлетворительным, и существует ряд улучшенных вариантов теории. Так, в работе [14] предложено учитывать поправку к MT-потенциалу методами теории возмущений, в [15] рассмотрен вариант формализма, допускающий перекрывание атомных сфер, а в [16] используются прямые вариационные методы в базисе решений, полученных для MT-потенциала.

В данной работе потенциал предполагается заданным в

ИТ-форме и обобщаются результаты работы [9] с целью учета спин-орбитального взаимодействия и искажения решетки вокруг дефекта. Во втором разделе работы решается уравнение Паули для одной атомной сферы и строятся базисные функции, необходимые далее. В третьем разделе рассматривается молекула, потенциал внутри которой моделируется группой атомных сфер. В этом случае состояния электрона определяются системой однородных алгебраических уравнений. Система может быть упрощена использованием свойств симметрии. Так, в четвертом разделе показано, что в случае идеального кристалла учет периодичности приводит, как и в случае без сдвига [9], к системе уравнений метода ККР. Наконец, в пятом разделе получена система метода функций Грина, определяющая локальные состояния электрона на примеси, и выражения для функций Грина.

2. Построение базисных функций

Состояния электрона при заданном потенциале $V(\vec{r})$ будем описывать двухкомпонентным спинором $\Psi(\vec{r}, s)$, удовлетворяющим уравнению Паули:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) - \frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} \nabla^2 V(\vec{r}) - \frac{[E - V(\vec{r})]^2}{2mc^2} + \frac{\hbar \hat{G}}{4m^2 c^2} [\nabla V(\vec{r}) \times \hat{p}] - E \right\} \Psi(\vec{r}, s) = 0 \quad (1)$$

Первые два члена в фигурных скобках соответствуют общему нерелятивистскому гамильтониану, третий член — поправка Дарвина, четвертый описывает зависимость массы электрона от скорости, а пятый — спин-орбитальное взаимодействие. При этом

$$\hat{G} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \hat{e}_x + \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \hat{e}_y + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \hat{e}_z. \quad (2)$$

а $\hat{p} = -i\hbar \nabla$ — оператор импульса. В системе единиц

$$\hbar = 1, \quad c^2 = 2, \quad m = 1/2 \quad (3)$$

для центрально-симметричного потенциала $V(r)$ перепишем (1) в форме:

$$\left\{ \left[-\nabla^2 + W(r) \right] + \Phi(r) \left(\hat{L} \hat{G} \right) \right\} \Psi(\vec{r}, s) = E \Psi(\vec{r}, s), \quad (4)$$

где

$$W(r) \equiv V(r) - \frac{1}{2c^2} \nabla^2 V(r) - \frac{[E - V(r)]^2}{c^2}; \quad (5)$$

$$\Phi(r) \equiv \frac{1}{c^2} \frac{dV(r)}{dr}. \quad (6)$$

Будем искать частные решения уравнения (4) при фиксированном E в виде:

$$\Psi_{\kappa\mu}(\vec{r}, s) = \rho_{\kappa}(r) \Omega_{\kappa\mu}(\theta, \varphi, s). \quad (7)$$

Здесь $\rho_{\kappa}(r)$ - радиальные функции, а $\Omega_{\kappa\mu}(\theta, \varphi, s)$ - шаровые спиноры [17] - ортонормированные функции, зависящие от угловых координат и от спина и удовлетворяющие уравнениям:

$$\hat{J}^2 \Omega_{\kappa\mu}(\theta, \varphi, s) = j(j+1) \Omega_{\kappa\mu}(\theta, \varphi, s), \quad (8)$$

$$\hat{J}_z \Omega_{\kappa\mu}(\theta, \varphi, s) = \mu \Omega_{\kappa\mu}(\theta, \varphi, s), \quad (9)$$

$$\hat{P} \Omega_{\kappa\mu}(\theta, \varphi, s) = P \Omega_{\kappa\mu}(\theta, \varphi, s). \quad (10)$$

Здесь \hat{J}^2 - оператор квадрата полного момента количества движения,

$$\hat{J}^2 = \hat{L}^2 + \frac{1}{4} \hat{G}^2 + (\hat{L} \cdot \hat{G}), \quad (11)$$

\hat{J}_z - оператор проекции полного момента,

$$\hat{J}_z = \hat{L}_z + \frac{1}{2} \hat{G}_z, \quad (12)$$

а \hat{P} - оператор пространственной инверсии. Индекс κ принимает положительные и отрицательные целые значения (ноль исключается) и одновременно определяет как значение полного момента j , так и четность P :

$$\begin{cases} j = \kappa - \frac{1}{2}, & P = (-1)^\kappa & \text{при } \kappa > 0, \\ j = -\kappa - \frac{1}{2}, & P = (-1)^{\kappa+1} & \text{при } \kappa < 0. \end{cases} \quad (13)$$

Индекс μ - проекция полного момента количества движения - пробегает для данного j значения $-j, -j+1, \dots, j$. Шаровые спиноры можно выразить через произведения сферических гармоник $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ на спиновые функции $\chi_\sigma(s)$:

$$\Omega_{\kappa\mu}(\theta, \varphi, s) = \sum_{lm\sigma} C_{lm\sigma, \kappa\mu} Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_\sigma(s), \quad (14)$$

где $C_{lm\sigma, \kappa\mu}$ - коэффициенты Клебша-Гордана. Отметим, что при заданном κ , т.е. для данных значений полного момента и четности, коэффициенты $C_{lm\sigma, \kappa\mu}$ отличны от нуля только для одного значения l :

$$l = l(\kappa) = \begin{cases} \kappa & \text{при } \kappa > 0, \\ -(\kappa+1) & \text{при } \kappa < 0. \end{cases} \quad (15)$$

Подстановка частного решения (7) в (4) приводит к уравнению для радиальной функции $\rho_\kappa(r)$:

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + W(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} - (\kappa+1)\Phi(r) - E \right] \rho_\kappa(r) = 0. \quad (16)$$

где значение l определено согласно (15).

Имея в виду дальнейшие приложения, предположим, что потенциал $V(r)$ отличен от нуля лишь внутри сферы радиуса b , и рассмотрим отдельно случаи $r < b$ и $r > b$.

Если $r < b$, уравнение (16) в общем случае может быть решено только численно. При этом для атомных потенциалов возникает характерная трудность, связанная с тем, что

уравнение Паули (1) получено, пренебрегая поправками порядка выше c^{-2} , и вблизи ядра это приближение теряет силу. Из формул (5) и (6) следует, что релятивистские поправки в случае кулоновского потенциала имеют сильную особенность при $r \rightarrow 0$, так что (16) может не иметь решений с правильным поведением при малых r . Поэтому на практике может оказаться целесообразным решать не (16), а систему двух дифференциальных уравнений первого порядка, получаемую из уравнения Дирака, и в качестве $\rho_x(r)$ взять решение, соответствующее большим компонентам дираковского биспинора [16]. Конечно, такой подход вызван не стремлением точно учесть незначительные релятивистские поправки, а диктуется лишь соображениями практического удобства.

Предположим, что функции $\rho_x(r)$ вычислены. Для краткости впредь вместо пары индексов $\chi\mu$ будем писать χ , а вместо $lm - L$. В аргументах функций $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ и $\Omega_{\chi\mu}(\theta, \varphi, s)$ вместо сферических углов θ и φ вектора \vec{r} будем писать сам вектор \vec{r} . Для частных решений (7) при $r < b$ и фиксированной энергии введем обозначение

$$R_\chi(\vec{r}, s) = \rho_x(r) \Omega_\chi(\vec{r}, s). \quad (17)$$

Тогда общее решение уравнения (4) представим в виде:

$$\psi(\vec{r}, s) = \sum_\chi C_\chi R_\chi(\vec{r}, s), \quad (r < b). \quad (18)$$

Наоборот, если $r > b$, т.е. $V(r) \equiv 0$, пренебрегая зависимостью массы электрона от скорости, (16) можно свести к уравнению Бесселя. Следует различать случаи $E > 0$ и $E < 0$. При $E > 0$ и заданном $l = l(\chi)$ в качестве двух независимых частных решений возьмем сферическую функцию Бесселя $j_l(\sqrt{E}r)$ и сферическую функцию Ханкеля первого рода $h_l^{(1)}(\sqrt{E}r)$:

$$j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{l+\frac{1}{2}}(x); \quad h_l^{(1)}(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} H_{l+\frac{1}{2}}^{(1)}(x), \quad (19)$$

где $J_{l+\frac{1}{2}}(x)$ - функция Бесселя, $N_{l+\frac{1}{2}}^{(1)}(x)$ - функция Ханкеля первого рода. При $E < 0$ в качестве независимых решений возьмем соответствующие модифицированные функции $i_l(\sqrt{-E}r)$, $\kappa_l^{(1)}(\sqrt{-E}r)$; по определению

$$i_l(x) \equiv j_l(ix); \quad \kappa_l^{(1)}(x) \equiv h_l^{(1)}(ix). \quad (20)$$

Функции $i_l(x)$ конечны при малых x и неограниченно растут при $x \rightarrow \infty$, функции $\kappa_l^{(1)}(x)$ неограниченно растут при $x \rightarrow 0$ и экспоненциально затухают при $x \rightarrow \infty$. Обозначим:

$$\begin{aligned} I_3(\vec{r}, s) &= i_{l(l(x))}(\sqrt{-E}r) \Omega_3(\vec{r}, s), \\ K_3(\vec{r}, s) &= \kappa_{l(l(x))}^{(1)}(\sqrt{-E}r) \Omega_3(\vec{r}, s). \end{aligned} \quad (21)$$

тогда общее решение уравнения (3) при $E < 0$ и $r > b$ можно представить в виде:

$$\Psi(\vec{r}, s) = \sum_3 A_3 I_3(\vec{r}, s) + \sum_3 B_3 K_3(\vec{r}, s), \quad (r > b). \quad (22)$$

Чтобы найти значение энергии и волновые функции связанных состояний электрона в рассматриваемой сферической потенциальной яме, мы должны использовать условие сшивания на поверхности сферы, т.е. потребовать, чтобы при $r=b$ совпали значения как функций (18) и (22), так и их нормальных производных. С учетом ортонормированности шаровых спиноров это приводит к системе уравнений при каждом значении \vec{s} :

$$\begin{aligned} C_3 \rho_x(b) &= A_3 i_{l(l(x))}(\sqrt{-E}b) + B_3 \kappa_{l(l(x))}^{(1)}(\sqrt{-E}b) \\ C_3 \rho'_x(b) &= A_3 i'_{l(l(x))}(\sqrt{-E}b) + B_3 \kappa_{l(l(x))}^{(1)'}(\sqrt{-E}b). \end{aligned} \quad (23)$$

Исключая C_3 и обозначая

$$t_x(E) = \frac{-1}{\sqrt{-E}} \frac{i_{l(l(x))}(\sqrt{-E}b) \rho'_x(b) - i'_{l(l(x))}(\sqrt{-E}b) \rho_x(b)}{\kappa_{l(l(x))}^{(1)}(\sqrt{-E}b) \rho'_x(b) - \kappa_{l(l(x))}^{(1)'}(\sqrt{-E}b) \rho_x(b)}, \quad (24)$$

($E < 0$),

из (23) получим

$$A_3 = \frac{1}{\sqrt{-E}} t_x^{-1}(E) B_3. \quad (25)$$

Так как функции $i_1(x)$ неограниченно растут при $x \rightarrow \infty$, мы должны в (22) положить все A_3 равными нулю и из (25) тогда получаем уравнения:

$$t_x^{-1}(E) B_3 = 0. \quad (26)$$

Нетривиальные решения с $B_3 \neq 0$ имеются лишь, если

$$t_x^{-1}(E) = 0. \quad (27)$$

Этим требованием определяются энергии связанных состояний в потенциальной яме. При этом, как и должно быть в сферически симметричном потенциале, каждое состояние сказывается вырожденным по μ .

Далее будет показано, что в случае многих сфер с ненулевым потенциалом более сложные условия сшивания приводят к системе линейных однородных уравнений.

3. Связанные состояния в молекуле

Предположим, что для потенциала, определяющего движение электрона в молекуле, с достаточной точностью справедливо МТ-приближение:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V_\alpha (|\vec{r} - \vec{R}_\alpha|), & \text{если } |\vec{r} - \vec{R}_\alpha| < a_\alpha, \\ \equiv 0 & \text{в других случаях.} \end{cases} \quad (28)$$

Здесь α - индекс атомной сферы, $\alpha = 1, 2, \dots, N$, \vec{R}_α - положение центра α -ой сферы. Для произвольного α общее решение уравнения (4) внутри α -ой сферы представим в форме (18):

$$\Psi(\vec{r}, s) = \sum_{\alpha} C_{\alpha}^{\alpha} R_{\alpha}^{\alpha}(\vec{r}, s), \quad |\vec{r}_{\alpha}| = |\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}| < a_{\alpha}, \quad (29)$$

а вне всех сфер - в двух эквивалентных формах: во-первых, общим решением типа (22):

$$\Psi(\vec{r}, s) = \sum_{\alpha} A_{\alpha}^{\alpha} I_{\alpha}(\vec{r}_{\alpha}, s) + \sum_{\beta} B_{\beta}^{\beta} K_{\beta}(\vec{r}_{\beta}, s), \quad (30)$$

и, во-вторых, решением ЛКАО-типа:

$$\Psi(\vec{r}, s) = \sum_{\beta} \sum_{\alpha} B_{\beta}^{\beta} K_{\beta}(\vec{r}_{\beta}, s), \quad (31)$$

т.е. в виде суммы по всем сферам всех частных решений, затухающих на бесконечности. Допустимость решения (31) можно строго обосновать, рассматривая уравнение Паули в интегральной форме по аналогии с тем, как это сделано в работе [10] для уравнения Шредингера.

Требование тождественности (30) и (31) дает

$$\sum_{\alpha} A_{\alpha}^{\alpha} I_{\alpha}(\vec{r}_{\alpha}, s) = \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{\alpha} B_{\beta}^{\beta} K_{\beta}(\vec{r}_{\beta}, s). \quad (32)$$

Подобное выражение, как известно, можно условно истолковать, исходя из наглядного представления о многократном рассеянии электрона на системе атомных сфер. Именно, если рассмотреть случай $E > 0$, то в (32) вместо радиальных функций $i_l(\sqrt{E}r)$ и $K_l^{(0)}(\sqrt{E}r)$ войдут соответственно функции $j_l(\sqrt{E}r)$ и $h_l^{(0)}(\sqrt{E}r)$. В то же время анализ рассеяния плоской волны на сферическом потенциале позволяет трактовать $j_l(\sqrt{E}r)$ как радиальную часть падающей парциальной волны, а $h_l^{(0)}(\sqrt{E}r)$ в таком случае относится к рассеянной волне с тем же l . Если продолжить эту интерпретацию в область отрицательных энергий, мы можем левую часть в (32) рассматривать как сумму всех волн, "падающих" на α -ую сферу, а правую - как сумму всех волн, "рассеянных" на всех остальных сферах; тогда (32) устанавливает связь соответствующих "поток". Разумеет-

ся, такая интерпретация имеет чисто эвристическое значение, так как для отрицательных энергий рассеяние в обычном смысле не имеет места.

В приложении приведены теоремы сложения для функций $I_3(\vec{r}, s)$ и $K_3(\vec{r}, s)$, которыми можно воспользоваться, чтобы представить правую часть (32) в виде разложения по функциям, центрированным на α -ом ядре. Так как $\vec{r}_\beta = \vec{r}_\alpha - \vec{R}_{\alpha\beta}$, где $\vec{R}_{\alpha\beta} = \vec{R}_\beta - \vec{R}_\alpha$ - расстояние между центрами соответствующих сфер, и $|\vec{R}_{\alpha\beta}| > |\vec{r}_\alpha|$, то, используя (II.IIб), из (32) получим:

$$\sum_3 A_3^* I_3(\vec{r}_\alpha, s) = \frac{1}{\sqrt{E}} \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{3'} B_{3'}^* \sum_3 G_{33'}^{(K)}(\vec{R}_{\alpha\beta}, E) I_3(\vec{r}_\alpha, s), \quad (33)$$

или, приравнявая коэффициенты при $I_3(\vec{r}, s)$:

$$A_3^* = \frac{1}{\sqrt{E}} \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{3'} G_{33'}^{(K)}(\vec{R}_{\alpha\beta}, E) B_{3'}^*. \quad (34)$$

Теперь привлечем условия сшивания на поверхности α -ой сферы, которые, так же как и в (25), приводят к связи между A_3^* и $B_{3'}^*$, и, отсюда получим систему однородных уравнений для коэффициентов $B_{3'}^*$:

$$\sum_{\beta} \sum_{3'} \left\{ (1 - \delta_{\alpha\beta}) G_{33'}^{(K)}(\vec{R}_{\alpha\beta}, E) - \delta_{\alpha\beta} \delta_{33'} [t_\alpha^*(E)]^{-1} \right\} B_{3'}^* = 0. \quad (35)$$

Связанным состоянием электрона в потенциале (28) соответствуют значения энергии, при которых

$$\det \left\| (1 - \delta_{\alpha\beta}) G_{33'}^{(K)}(\vec{R}_{\alpha\beta}, E) - \delta_{\alpha\beta} \delta_{33'} [t_\alpha^*(E)]^{-1} \right\| = 0. \quad (36)$$

Характерной особенностью излагаемого метода является то, что конкретный вид потенциала $V_\alpha(\vec{r}_\alpha)$ в (35) и (36) проявляется лишь в величинах $t_\alpha^*(E)$, которые в свою очередь зависят только от значений функций $\rho_\alpha^*(\zeta)$ и их производных на поверхности сферы. Величины же $G_{33'}(\vec{R}_{\alpha\beta}, E)$ определяются лишь расположением атомов в

пространстве и не зависят от формы потенциала внутри сфер. Заметим, что в (35) и (36) зависимость матричных элементов определителя от энергии весьма сложна, поэтому на практике приходится вычислять значения определителя (36) для ряда значений энергии и искать корни интерполяцией.

4. Состояния электрона в идеальном кристалле

Будем рассматривать идеальный кристалл как огромную молекулу, заполняющую все пространство и обладающую пространственной периодичностью. Систему (35) перепишем в виде:

$$\sum_n \sum_{\nu'} \sum_{\nu''} \left\{ (1 - \delta_{nn'} \delta_{\nu\nu'}) G_{\nu\nu''}^{(K)} (\vec{R}_n - \vec{R}_{n'} + \vec{d}_{\nu'} - \vec{d}_{\nu''}, E) - \delta_{nn'} \delta_{\nu\nu'} \delta_{\nu\nu''} [t_{\nu}^{\nu'}(E)]^{-1} \right\} B_{\nu''}^{n\nu'} = 0. \quad (37)$$

Здесь \vec{R}_n и $\vec{R}_{n'}$ определяют положения n -ой и n' -ой элементарной ячейки, \vec{d}_{ν} и $\vec{d}_{\nu'}$ - координаты атомов ν и ν' относительно начала своей элементарной ячейки, $\nu, \nu' = 1, 2, \dots, s$. Перейдем к \vec{k} -представлению, введя вместо базисных функций $K_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{d}_{\nu}, s)$ функции

$$u_{\nu}^{\nu'}(\vec{r}, s) = \frac{1}{\sqrt{N_0}} \sum_n e^{-i\vec{k}\vec{R}_n} K_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{d}_{\nu}, s), \quad (38)$$

где N_0 - число элементарных ячеек в нормировочном объеме. Система (37) в \vec{k} -представлении распадается на набор независимых систем, по одной для каждого значения \vec{k} . Эти системы имеют вид:

$$\sum_{\nu''} \sum_{\nu'''} \left\{ G_{\nu\nu''\nu'''}^{(K)}(\vec{k}, E) - \delta_{\nu\nu''} \delta_{\nu''\nu'''} [t_{\nu}^{\nu'}(E)]^{-1} \right\} B_{\nu'''}^{\nu}(\vec{k}) = 0, \quad (39)$$

$$\text{где } (G_{\nu\nu''\nu'''}^{(K)} = G_{\nu''\nu'''}^{(K)}):$$

$$G_{\nu\nu''\nu'''}^{(K)}(\vec{k}, E) = \sum_{\vec{R}_{nn'}} (1 - \delta_{nn'} \delta_{\nu\nu''}) e^{i\vec{k}\vec{R}_{nn'}} G_{\nu\nu''\nu'''}^{(1)}(\vec{R}_{nn'} + \vec{d}_{\nu''} - \vec{d}_{\nu'''}, E) \quad (40)$$

и

$$B_{3j}^j(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N_0}} \sum_{n'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_{n'}} B_{3j}^{n'n'}. \quad (41)$$

Решая (39) для каждого \vec{k} из первой зоны Бриллюэна, можно вычислить зонную структуру кристалла, причем не только при $E < 0$, но и при $E > 0$, если выражения, входящие в (39), надлежащим образом продолжить в область положительных энергий. В качестве нуля на шкале энергий принят средний потенциал в пространстве между атомными сферами. В сущности (39) является системой уравнений метода ККР, и существует прямая связь между величинами $G_{3j}^{n'n'}(\vec{k}, E)$ и так называемыми структурными константами стандартного метода ККР [14]. Так же, как и в случае молекулы, величины $G_{3j}^{n'n'}(\vec{k}, E)$ зависят лишь от расположения атомов в кристалле и для данной кристаллической структуры должны быть вычислены только один раз. После этого в расчетах ряда конкретных кристаллов, обладающих этой структурой, следует менять лишь величины $[t_x^j(E)]^{-1}$.

Так как в (39) явно учитывается спин, то должно иметь место крамерово вырождение, что приводит к определенным свойствам симметрии матричных элементов (40). Именно, как показывает пряма, хотя громоздкая проверка,

$$G_{x,-n'; x',-n'}^{n'n'} = (-1)^{n+n'} \text{sign}(x x') G_{x_n; x'_n}^{n'n'}, \quad (42)$$

$$G_{x,-n'; x'_n}^{n'n'} = (-1)^{n+n'} \text{sign}(x x') G_{x_n; x'_n}^{n'n'}. \quad (43)$$

Эти соотношения позволяют существенно упростить вычисление секулярного определителя по схеме, предложенной в [18] для релятивистского метода присоединенных плоских волн.

5. Локальные состояния в кристалле с точечным дефектом

Для конкретности под точечным дефектом будем подразумевать примесный атом или ион. В рамках МТ-приближения присутствие примеси приводит к следующим изменениям потенциала по сравнению с потенциалом идеального кристалла:

1) изменяется потенциал внутри сферы, моделирующей примесный атом и, возможно, внутри ряда соседних сфер; 2) изменяются радиусы сфер в дефектной области; 3) имеют место сдвиги ядер из узлов идеального кристалла. Рассматривая кристалл с примесью как большую молекулу, из системы (35) видим, что вызванное дефектом изменение потенциала и радиусов сфер сказывается в изменении величин

$[\hat{t}_x^{\alpha}(E)]^{-1}$, в то время как искажение решетки в дефектной области влияет на величины $G_{\beta\beta}^{(K)}(\vec{R}_{\alpha\beta}, E)$. Для удобства практических расчетов желательно все влияние дефекта сконцентрировать в $[\hat{t}_x^{\alpha}(E)]^{-1}$, поэтому рассмотрение начнем с учета искажений решетки.

Предположим, что вместо исходной конфигурации ядер \vec{R}_{α} , $\alpha = 1, \dots, N$, которая соответствует идеальному кристаллу, имеем некоторую другую, в которой ядра смещены в положения $\vec{R}_{\alpha} + \vec{d}_{\alpha}$. Необходимо получить систему, аналогичную (35) и имеющую те же значения $G_{\beta\beta}^{(K)}(\vec{R}_{\alpha\beta}, E)$, что и в (35). Независимо от конфигурации ядер остается в силе равенство типа (32), следовательно, для "деформированной" конфигурации вместо (32) получим

$$\sum_{\beta} A_{\beta}^{\alpha} I_{\beta}(\vec{r}_{\alpha} - \vec{d}_{\alpha}, s) = \sum_{\beta} \sum_{\gamma} B_{\beta\gamma}^{\alpha} K_{\gamma}(\vec{r}_{\beta} - \vec{d}_{\beta}, s). \quad (44)$$

Между A_{β}^{α} и $B_{\beta\gamma}^{\alpha}$ существует связь (25), которую в более общей форме можно записать как

$$A_{\beta}^{\alpha} = \sum_{\gamma} [\hat{t}_{\gamma}^{-1}(E)]_{\beta\gamma} B_{\beta\gamma}^{\alpha}. \quad (45)$$

Матрица $t_{\alpha}^{-1}(E)$ диагональна для сферически симметричного потенциала внутри сферы, и тогда сумма по \mathcal{J}'' исчезает. Подстановка (45) в (44) дает

$$\sum_{\beta} \sum_{\mathcal{J}'} \left\{ (1 - \delta_{\alpha\beta}) K_{\mathcal{J}'}(\vec{r}_{\beta} - \vec{d}_{\beta}, s) - \frac{1}{\sqrt{E}} \delta_{\alpha\beta} \sum_{\mathcal{J}''} [t_{\alpha}^{-1}(E)]_{\mathcal{J}''\mathcal{J}'} I_{\mathcal{J}''}(\vec{r}_{\alpha} - \vec{d}_{\alpha}, s) \right\} B_{\mathcal{J}'}^{\beta} = 0. \quad (46)$$

Так как $|\vec{r}_{\beta}| > |\vec{d}_{\beta}|$, то, используя (П.8) и (П.IIa), получим

$$\sum_{\beta} \sum_{\mathcal{J}'} \left\{ (1 - \delta_{\alpha\beta}) \sum_{\mathcal{J}_1} G_{\mathcal{J}_1\mathcal{J}'}^{(i)}(\vec{d}_{\beta}, E) K_{\mathcal{J}_1}(\vec{r}_{\beta}, s) - \frac{1}{\sqrt{E}} \delta_{\alpha\beta} \sum_{\mathcal{J}''} [t_{\alpha}^{-1}(E)]_{\mathcal{J}''\mathcal{J}'} \sum_{\mathcal{J}} G_{\mathcal{J}\mathcal{J}''}^{(i)}(\vec{d}_{\alpha}, E) I_{\mathcal{J}}(\vec{r}_{\alpha}, s) \right\} B_{\mathcal{J}'}^{\beta} = 0. \quad (47)$$

Заменяя здесь $K_{\mathcal{J}_1}(\vec{r}_{\beta}, s) = K_{\mathcal{J}_1}(\vec{r}_{\alpha} - \vec{R}_{\alpha\beta}, s)$ согласно (П.IIб), получим систему уравнений для коэффициентов $B_{\mathcal{J}'}^{\beta}$:

$$\sum_{\beta} \sum_{\mathcal{J}'} \left\{ (1 - \delta_{\alpha\beta}) \sum_{\mathcal{J}_1} G_{\mathcal{J}_1\mathcal{J}'}^{(i)}(\vec{d}_{\beta}, E) G_{\mathcal{J}\mathcal{J}_1}^{(k)}(\vec{R}_{\alpha\beta}, E) - \delta_{\alpha\beta} \sum_{\mathcal{J}''} [t_{\alpha}^{-1}(E)]_{\mathcal{J}''\mathcal{J}'} G_{\mathcal{J}\mathcal{J}''}^{(i)}(\vec{d}_{\alpha}, E) \right\} B_{\mathcal{J}'}^{\beta} = 0. \quad (48)$$

Обозначим

$$\bar{B}_{\mathcal{J}_1}^{\beta} = \sum_{\mathcal{J}} G_{\mathcal{J}\mathcal{J}_1}^{(i)}(\vec{d}_{\beta}, E) B_{\mathcal{J}}^{\beta}, \quad (49)$$

тогда

$$B_{\mathcal{J}'}^{\beta} = \sum_{\mathcal{J}_1} [G^{(i)-1}(\vec{d}_{\beta}, E)]_{\mathcal{J}'\mathcal{J}_1} \bar{B}_{\mathcal{J}_1}^{\beta}, \quad (50)$$

и система (48) принимает вид:

$$\sum_{\beta} \sum_{\lambda_1} \left\{ (1 - \delta_{\alpha\beta}) G_{\beta\beta}^{(K)}(\vec{R}_{\alpha\beta}, E) - \delta_{\alpha\beta} \sum_{\beta'} \sum_{\lambda_1'} G_{\beta\beta'}^{(i)}(\vec{d}_{\alpha}, E) [\bar{t}_{\alpha}^{-1}(E)]_{\beta\beta'} [G^{(i)-1}(\vec{d}_{\alpha}, E)]_{\beta'\beta} \right\} \bar{B}_{\beta}^{\beta} = 0. \quad (51)$$

Введем матрицу \bar{t}_{α}^{-1} с элементами

$$[\bar{t}_{\alpha}^{-1}]_{\beta\beta'} = \sum_{\beta''} \sum_{\lambda_1''} G_{\beta\beta''}^{(i)}(\vec{d}_{\alpha}, E) [t_{\alpha}^{-1}(E)]_{\beta''\beta'} [G^{(i)-1}(\vec{d}_{\alpha}, E)]_{\beta'\beta''}, \quad (52)$$

тогда из (45) получаем систему:

$$\sum_{\beta} \sum_{\lambda_1} \left\{ (1 - \delta_{\alpha\beta}) G_{\beta\beta}^{(K)}(\vec{R}_{\alpha\beta}, E) - \delta_{\alpha\beta} [\bar{t}_{\alpha}^{-1}(E)]_{\beta\beta} \right\} \bar{B}_{\beta}^{\beta} = 0. \quad (53)$$

Итак, искажение решетки привело к преобразованию матриц t_{α}^{-1} согласно (52). Этот результат можно сделать более наглядным, если снова воспользоваться языком теории рассеяния. Рассмотрим сферически симметричный рассеиватель с центром в начале координат. Предположим, что дана падающая на начало координат как на центр парциальная волна с заданными χ и μ ; тогда в рассеянном потоке будет присутствовать лишь одна парциальная волна с теми же χ и μ . Другими словами, из-за сферической симметрии значения χ и μ сохраняются, и матрица перехода t_{α} диагональна. Если же рассеиватель сдвинут относительно начала координат на вектор \vec{d} , то сферическая симметрия всей картины как целого теряется, и в рассеянном потоке могут присутствовать уже парциальные волны с различными χ и μ . Поэтому матрица t_{α} больше не может быть диагональной, что мы и видим в (52). Из приведенных соображений следуют также два простых свойства матриц $G^{(i)}(\vec{d}, E)$:

$$G^{(i)}(\vec{d}_1 + \vec{d}_2, E) = \frac{1}{\sqrt{E}} G^{(i)}(\vec{d}_1, E) G^{(i)}(\vec{d}_2, E) = \frac{1}{\sqrt{E}} G^{(i)}(\vec{d}_2, E) G^{(i)}(\vec{d}_1, E); \quad (54)$$

$$[G^{(i)}(\vec{d}, E)]^{-1} = \frac{1}{|E|} G^{(i)}(-\vec{d}, E), \quad (55)$$

которые могут быть проверены и непосредственно. Изложенный выше подход может оказаться полезным также для рассмотрения электрон-фононного взаимодействия, когда сдвиги \vec{d}_α вызваны колебаниями решетки.

Чтобы построить систему уравнений метода функций Грина, положим в (53)

$$[\bar{t}_\alpha^{-1}]_{33'} = [t_\alpha^{-1}]_{33'} + \tau_{33'}^\alpha, \quad (56)$$

где $[t_\alpha^{-1}]_{33'}$ относятся к идеальному кристаллу, а $\tau_{33'}^\alpha$ описывают возмущение, вызванное дефектом, и отличны от нуля лишь для небольшого числа узлов. Запишем (53) в виде:

$$\sum_{\beta} \sum_{3'} \{ [\Gamma^{-1}]_{33'}(\vec{R}_{\alpha\beta}, E) - \delta_{\alpha\beta} \tau_{33'}^\alpha \} \bar{V}_{3'}^{\beta} = 0, \quad (57)$$

где

$$[\Gamma^{-1}]_{33'}(\vec{R}_{\alpha\beta}, E) = (1 - \delta_{\alpha\beta}) G_{33'}^{(\alpha)}(\vec{R}_{\alpha\beta}, E) - \delta_{\alpha\beta} [t_\alpha^{-1}]_{33'}. \quad (58)$$

Умножая (57) слева на матрицу Γ , обратную к Γ^{-1} , получаем систему

$$\sum_{\beta} \sum_{3'} \{ \delta_{\beta\gamma} \delta_{33'} - \sum_{3''} \Gamma_{3''3'}(\vec{R}_{\beta\gamma}, E) \tau_{33''}^\beta \} \bar{V}_{3'}^{\beta} = 0, \quad (59)$$

состоящую из уравнений, перечисленных индексами γ и $3'$. Фактически решать эту систему следует лишь для узлов, затронутых влиянием дефекта; значения энергии локальных состояний получаются как корни соответствующего усеченного определителя. Уравнения системы (59) могут быть записаны также в форме:

$$\bar{V}_{3'}^{\beta} = \sum_{\beta'} \sum_{3''} \Gamma_{3''3'}(\vec{R}_{\beta\beta'}, E) \tau_{33''}^{\beta'} \bar{V}_{3''}^{\beta'}. \quad (60)$$

Здесь сумма по β включает лишь те узлы, для которых $\tau_{\beta\beta}^p \neq 0$, поэтому, если для дефектной области коэффициенты \bar{B}_β^p найдены, (60) позволяет получить все остальные. Объем вычислений при решении (59) можно значительно сократить учетом симметрии дефектной области. Это позволяет существенно уменьшить порядок усеченных систем, подлежащих решению.

Для фактического расчета по (59) и (60) необходима матрица функций Грина для идеального кристалла, которая получается обращением матрицы Γ^{-1} (см. (52)). Если энергия выбрана вне непрерывного спектра, матрица Γ^{-1} несингулярна и обратная матрица существует. Обращение следует проводить в \vec{k} -представлении. Перейдем к обозначениям предыдущего раздела и определим Фурье-образ (\vec{k} и \vec{k}' принадлежат первой зоне Бриллюэна):

$$\begin{aligned}
 & [\Gamma^{-1}]_{\beta\beta'}^{jj'}(\vec{k}, \vec{k}', E) = \\
 & = \frac{1}{N_0} \sum_n \sum_{n'} \exp(-i\vec{k}\vec{R}_n) [\Gamma^{-1}]_{\beta\beta'}^{jj'}(\vec{R}_{nn'}, E) \exp(i\vec{k}'\vec{R}_{n'}) = \\
 & = \frac{1}{N_0} \sum_n \sum_{\vec{R}_{nn'}} \exp(-i\vec{k}\vec{R}_n + i\vec{k}'\vec{R}_{nn'}) \exp(i\vec{k}'\vec{R}_{nn'}) [\Gamma^{-1}]_{\beta\beta'}^{jj'}(\vec{R}_{nn'}, E) = \\
 & = \delta(\vec{k} - \vec{k}') \sum_{\vec{R}_{nn'}} \exp(i\vec{k}\vec{R}_{nn'}) [\Gamma^{-1}]_{\beta\beta'}^{jj'}(\vec{R}_{nn'}, E) = \\
 & = \delta(\vec{k} - \vec{k}') [\Gamma^{-1}]_{\beta\beta'}^{jj'}(\vec{k}, E),
 \end{aligned} \tag{61}$$

где обозначено

$$\begin{aligned}
 & [\Gamma^{-1}]_{\beta\beta'}^{jj'}(\vec{k}, E) = \sum_{\vec{R}_{nn'}} \exp(i\vec{k}\vec{R}_{nn'}) [\Gamma^{-1}]_{\beta\beta'}^{jj'}(\vec{R}_{nn'}, E) = \\
 & = \mathcal{G}_{\beta\beta'}^{jj'}(\vec{k}, E) - \delta_{\beta\beta'} \delta_{jj'} [t_{\beta}^j(E)]^{-1}.
 \end{aligned} \tag{62}$$

Это — элементы секулярной матрицы метода ККР, рассмотренные в предыдущем разделе. Мы получили, что в \vec{k} -представлении матрица Γ' диагональна по \vec{k} и можно проводить операцию обращения для каждого \vec{k} в отдельности. Переходя потом назад к исходному представлению, получим

$$\begin{aligned} \Gamma_{\beta\beta'}^{jj'}(\vec{R}_{nn'}, E) &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \exp(-i\vec{k}\vec{R}_{nn'}) \Gamma_{\beta\beta'}^{jj'}(\vec{k}, E) = \\ &= \frac{\tau}{(2\pi)^3} \int_{3B} d\vec{k} \exp(-i\vec{k}\vec{R}_{nn'}) \left\{ \mathcal{G}_{\beta\beta'}^{jj'}(\vec{k}, E) - \delta_{\beta\beta'} \delta_{jj'} [t_{\beta}^j(E)]^{-1} \right\}^{-1}, \end{aligned} \quad (63)$$

где τ — объем элементарной ячейки.

На этом формальное рассмотрение задачи завершено. В рамках выбранных приближений мы получили для расчета локальных состояний следующую схему:

1. Нужно построить подходящий МТ-потенциал как для идеального кристалла, так и для кристалла с дефектом и вычислить величины $t_{\beta}^j(E)$ как функции энергии для каждой атомной сферы.

2. Нужно вычислить набор функций Грина согласно (63) для ряда значений энергии вне непрерывного спектра. Для этого вычисляются структурные константы метода ККР, строится матрица (62) для выбранной сетки значений \vec{k} и проводится интегрирование согласно (63) элементов матрицы, обратной к (62). Особенность метода состоит в том, что функции Грина можно вычислить без явного вычисления зонной структуры.

3. Используя полученные результаты, нужно построить систему (59) для узлов, затронутых дефектом. Связанные состояния возникают при значениях энергии, для которых определитель этой системы равен нулю.

Для расчетов конкретных моделей дефектов рассмотренный метод должен быть развит далее. Так, в случае, когда электрон движется в поле избыточного заряда, локализованного на дефекте, в потенциал помимо МТ-части следует включить также медленно меняющуюся часть, спадающую на больших расстояниях от дефекта как r^{-1} . Кроме того, желательно иметь возможность строить потенциал по волновым функциям, полученным в рамках МТ-приближения, чтобы таким образом обеспечить самосогласованность получаемого решения.

В заключение автор выражает благодарность Н.Н.Кристофелю за руководство работой и Г.С.Завту за ценные обсуждения.

П Р И Л О Ж Е Н И Е

Получим теоремы сложения для функций $I_L(\vec{r}, s)$ и $K_L(\vec{r}, s)$, определенных согласно (21).

Справедливо равенство [10] :

$$\begin{aligned}
 & i_L(\sqrt{E}|\vec{r}-\vec{d}|), Y_L(\vec{r}-\vec{d}) = \\
 & = 4\pi \sum_{L'L''} i^{L-L''} I_{L'}(L', L'') i_L(\sqrt{E}r) Y_{L'}(\vec{r}) i_{L''}(\sqrt{E}d) Y_{L''}^*(\vec{d}),
 \end{aligned} \tag{П.1}$$

где обозначено

$$I_L(L', L'') = \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_L(\theta, \varphi) Y_{L'}^*(\theta, \varphi) Y_{L''}(\theta, \varphi). \tag{П.2}$$

Разложение (П.1) получается из теоремы сложения для решений уравнения Бесселя. Функции $i_L(\sqrt{E}r) Y_L(\vec{r})$ являются частными решениями волнового уравнения в сферической системе координат при нулевом внешнем потенциале и $E < 0$.

Соотношение (П.1) устанавливает связь между этими функциями в двух системах координат, сдвинутых друг относительно друга на вектор \vec{d} . Наша цель - построить аналогичное выражение для функций $I_1(\vec{r}, s)$ и $K_2(\vec{r}, s)$.

Исходя из (П.1), можно написать:

$$i_1(\sqrt{-E}|\vec{r}-\vec{d}|)Y_L(\vec{r}-\vec{d})\chi_\sigma(s) = \sum_L \sum_{\sigma'} \left[4\pi \sum_{L'} i_1^{l'-l-l''} I_L(L', L'') i_{l'}(\sqrt{-E}d) Y_{L'}^*(\vec{d}) \delta_{\sigma\sigma'} \right] \times i_{l'}(\sqrt{-E}r) Y_{L'}(\vec{r}) \chi_{\sigma'}(s). \quad (\text{П.3})$$

Используя определение (I4) и ортогональность матрицы $C_{L\sigma, \sigma'}$, получаем:

$$Y_L(\vec{r}) \chi_\sigma(s) = \sum_{\sigma'} C_{\sigma, L\sigma} \Omega_{\sigma'}(\vec{r}, s), \quad (\text{П.4})$$

где $C_{\sigma, L\sigma}$ - элементы транспонированной матрицы коэффициентов Клебша-Гордана. Подставим (П.4) в (П.3) и обозначим:

$$4\pi \sum_{L'} i_1^{l'-l-l''} I_L(L', L'') i_{l'}(\sqrt{-E}d) Y_{L'}^*(\vec{d}) \delta_{\sigma\sigma'} = \frac{1}{\sqrt{-E}} G_{L'\sigma', L\sigma}^{(i)}(\vec{d}, E), \quad (\text{П.5})$$

тогда

$$\sum_{\sigma'} C_{\sigma, L\sigma} I_{\sigma'}(\vec{r}-\vec{d}, s) = \sum_{\sigma'} \sum_{L'} \frac{1}{\sqrt{-E}} G_{L'\sigma', L\sigma}^{(i)}(\vec{d}, E) C_{\sigma', L'\sigma'} I_{\sigma'}(\vec{r}, s). \quad (\text{П.6})$$

Умножение на $C_{L\sigma, \sigma'}$ и суммирование по L и σ дает

$$I_{\sigma}(\vec{r}-\vec{d}, s) = \frac{1}{\sqrt{-E}} \sum_{\sigma'} \sum_{L'} \sum_{L''} C_{\sigma', L'\sigma'} G_{L'\sigma', L''\sigma}^{(i)}(\vec{d}, E) C_{L''\sigma, \sigma} I_{\sigma'}(\vec{r}, s), \quad (\text{П.7})$$

или

$$I_{\sigma}(\vec{r}-\vec{d}, s) = \frac{1}{\sqrt{-E}} \sum_{\sigma'} G_{\sigma, \sigma'}^{(i)}(\vec{d}, E) I_{\sigma'}(\vec{r}, s), \quad (\text{П.8})$$

где обозначено:

$$G_{\beta\beta}^{(h)}(\vec{d}, E) = \sum_{L\sigma} \sum_{L'\sigma'} C_{\beta; L'\sigma'} G_{L'\sigma'; L\sigma}^{(h)}(\vec{d}, E) C_{L\sigma, \beta} =$$

$$= 4\pi \sqrt{E} \sum_L \sum_{L'} \sum_{\sigma} C_{\beta; L'\sigma'} C_{L\sigma, \beta} \sum_{L''} i^{l'-l''} I_L(L', L'') i_{L''}(\sqrt{E}d) Y_{L''}^*(\vec{d}). \quad (\text{II.9})$$

Прямой проверкой можно убедиться, что матрица $1/\sqrt{E} \cdot G_{\beta\beta}^{(h)}(\vec{d}, E)$ унитарна и при $\vec{d} \rightarrow 0$ стремится к единичной матрице.

Совершенно аналогично из соотношения [10]

$$k_l^{(h)}(\sqrt{E}|\vec{r}-\vec{d}|) Y_L(\vec{r}-\vec{d}) =$$

$$= 4\pi \sum_{L''} i^{l'-l''} I_L(L', L'') \times \begin{cases} i_{L''}(\sqrt{E}d) Y_{L''}^*(\vec{d}) \chi_{L''}^{(h)}(\sqrt{E}r) Y_L(\vec{r}), & d < r, \\ k_{L''}(\sqrt{E}d) Y_{L''}^*(\vec{d}) i_{L''}(\sqrt{E}r) Y_L(\vec{r}), & d > r. \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

можно получить

$$K_{\beta}(\vec{r}-\vec{d}, s) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{E}} \sum_{\beta'} G_{\beta\beta'}^{(h)}(\vec{d}, E) K_{\beta'}(\vec{r}, s), & d < r, & (\text{II.11a}) \\ \frac{1}{\sqrt{E}} \sum_{\beta'} G_{\beta\beta'}^{(h)}(\vec{d}, E) I_{\beta'}(\vec{r}, s), & d > r, & (\text{II.11б}) \end{cases}$$

где

$$G_{\beta\beta}^{(h)}(\vec{d}, E) =$$

$$= 4\pi \sqrt{E} \sum_L \sum_{L'} \sum_{\sigma} C_{\beta; L'\sigma'} C_{L\sigma, \beta} \sum_{L''} i^{l'-l''} I_L(L', L'') i_{L''}(\sqrt{E}d) Y_{L''}^*(\vec{d}). \quad (\text{II.12})$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Лифшиц И.М. К теории регулярных возмущений. - "ДАН СССР", 1945, 48, с.83-86.
2. Лифшиц И.М. О вырожденных регулярных возмущениях. I - "Ж.эксп. и теор.физ.", 1947, 17, с.1017-1025; II - "Ж.эксп. и теор.физ.", 1947, 17, с.1076-1089.
3. Koster G.F. and Slater J.C. Wave Functions for Impurity Levels. - "Phys.Rev.", 1954, 95, p.1167-1176.
4. Koster G.F. Theory of Scattering in Solids.- "Phys.Rev.", 1954, 95, p.1436-1443.
5. Callaway J. and Hughes A.J. Localized Defects in Semiconductors. - "Phys.Rev.", 1967, 156, p.860-876.
6. Faulkner R.A. Toward a Theory of Isoelectronic Impurities in Semiconductores.- "Phys.Rev.", 1968, 175, p.991-1009.
7. Kristoffel N.N., Zavt G.S. and Schul'chenko B.V. Calculation of Impurity Electronic Levels in KCl by Green's Function Method. - В кн.: Физика примесных центров в кристаллах. Таллин, АН ЭССР, 1972, с.53-63.
8. Саломатов В.Н., Кристофель Н.Н. Схема расчета локальных одноэлектронных уровней кристалла KCl с двухвалентным активатором. - Препринт FAI - I4, Ин-т физ. и астрон. АН ЭССР, Тарту, 1972, с.45.
9. Johnson K.H. Scattering Model for the Bound Electronic States of an Impurity Complex in a Crystal. - "Int. J. Quant.Chem.", 1968, vol. II s, p.233-242.
10. Johnson K.H., "Multiple-Scattering" Model for Polyatomic Molecules. - "J.Chem.Phys.", 1966, 45, p.3085-3095.
11. Johnson K.H. and Smith P.C., Jr. Chemical Bonding of a Molecular Transition - Metal Ion in a Crystalline Environment.- "Phys.Rev.", 1972, B5, p.831-843.
12. Slater J.C. and Johnson K.H. Self-Consistent Field X α Cluster Method for Polyatomic Molecules and Solids.- "Phys.Rev.", 1972, B5, p.844-853.
13. Kohn W. and Rostoker N. Solution of the Schrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium.- "Phys.Rev.", 1954, 94, p.1111-1120.

14. Ham F.S. and Segall B. Energy Bands in Periodic Lattices-Green's Function Method.- "Phys.Rev.", 1961, 124, p.1786-1796.

15. Williams A.R. Non-Muffin-Tin Energy Bands for Silicon by the FK - Method.- "Phys.Rev.", 1970, B1, p. 3417-3425.

16. Painter G.S., A Combined Korringa-Kohn-Rostoker-Diskrete-Variation Method for the Electronic Structure of Crystals and Molecules with General Potentials.- "Phys.Rev.", 1973, B7, p.3520-3526.

17. Аллезер А.И., Берестецкий В.Б. Квантовая электродинамика. М., "Наука", 1969. 623 с.

18. Loucks T.L. Augmented Plane Wave Method. New York - Amsterdam, W.A.Benjamin, 1967, 256 p.

А. А. Гайлитис

ВЕРОЯТНОСТЬ СПОНТАННОГО ИЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ПЕРЕХОДА
ЭЛЕКТРОНА МЕЖДУ ПРОСТРАНСТВЕННО-РАЗДЕЛЕННЫМИ
ЛОКАЛИЗОВАННЫМИ СОСТОЯНИЯМИ

В рамках упрощенной модели рассчитана вероятность спонтанного излучательного перехода электрона между состояниями, центрированными на пространственно-разделенных дефектах. Из полученного результата при определенных условиях, часто выполняющихся в реальной ситуации, следует обычно используемое выражение для вероятности перехода $W(R) = W_0 \exp(-R/r_0)$. Приводится интерпретация параметров W_0 и r_0 .

Помимо того, что механизм туннельной рекомбинации изучен не полностью, вероятность перехода электрона между пространственно-разделенными локализованными состояниями в единицу времени рассматривается с двух точек зрения.

В первом случае переход считается спонтанным. Тогда промежуточного состояния (возбужденного состояния, центрированного на дефекте, на который осуществляется переход) нет, и расчет вероятности может быть выполнен применением полуклассической теории излучения [1]. При этом, конечно, используются приближения, так как волновые функции электрона в глубоко локализованных состояниях не могут быть вычислены в аналитическом виде.

Во втором случае переход считается туннельным. Тогда до и после перехода энергии квантовой системы одинакова (с точностью до $\Delta E = \frac{\hbar}{\tau}$, где τ - среднее время между моментом образования пары и квантовым переходом), и после туннелирования следует излучательный переход на более глубоко

локализованное состояние, центрированное относительно второй потенциальной ямы. Переход получается двухступенчатым; вместе с тем встречается пример, в котором существование промежуточного состояния маловероятно [2].

Коротко изложим результаты (из литературы) в рамках этих двух подходов к решению задачи.

В работах [3,4] приводится соотношение для вероятности перехода, на основе которого в настоящее время развивается феноменологическая теория кинетики межпримесной рекомбинации:

$$W(R) = W_0 e^{-R/r_0} \quad (1)$$

Четкой интерпретации параметра W_0 нет; второй параметр r_0 получил объяснение только в случае донорно-акцепторных пар. Вывод формулы (1), позволяющий установить приближенный характер ее, а также величины, которыми определяются оба феноменологических параметра W_0 и r_0 , приводится в настоящей работе.

Согласно общей теории [1] при действии постоянного возмущения $\hat{U} = \hat{U}_0 e^{i\omega t}$ вероятность перехода квантовой системы из состояния $|m\rangle$ в $|n\rangle$ в единицу времени имеет вид

$$P_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | \hat{U}_0 | m \rangle|^2 \rho(E_n), \quad (2)$$

где $\rho(E_n)$ — плотность конечных состояний объединения квантовой системы и взаимодействующего с ней электромагнитного поля. Последовательный вывод основного соотношения феноменологической теории кинетики туннельной люминесценции (1) использованием (2), в литературе, известной автору, не приводится.

Оператор взаимодействия квантовой системы с электромагнитным полем имеет вид [1]

$$\hat{U} \approx -\frac{e}{mc} \hat{A} \hat{p}, \quad (3)$$

где e - заряд, m - масса электрона, c - скорость света, \hat{A} - векторный потенциал поля, \hat{p} - оператор импульса электрона.

В длинноволновом приближении [1]

$$\hat{U} = -\frac{e}{m} \sqrt{\frac{2\pi k N}{\omega V}} e^{i\omega t} \hat{u} \hat{p}, \quad (4)$$

где k - постоянная Планка, ω - частота классически заданного поля, \hat{u} - вектор поляризации поля (и излучаемого фотона), N - число фотонов с данной частотой и поляризацией в объеме V .

В работе [4] с учетом того, что $\hat{U}_0 \sim \hat{p}$, получено приближенное соотношение

$$W(R) \approx \text{const} |\langle n | m \rangle|^2 = \text{const} K^2(a, b, R), \quad (5)$$

где K - интеграл перекрытия волновых функций эффективной массы:

$$\begin{aligned} |n\rangle &= (\pi b^3)^{-1/2} e^{-r/b}, \\ |m\rangle &= (\pi a^3)^{-1/2} e^{-r/a}. \end{aligned} \quad (6)$$

Согласно [4] интеграл перекрытия имеет вид:

$$\begin{aligned} K(a, b, R) &= \frac{8}{\sqrt{a^3 b^3}} \left\{ \frac{a^3 b^3}{(a^2 - b^2)^2} (a e^{-R/a} + b e^{-R/b}) - \right. \\ &\left. - \frac{4a^5 b^5}{(a^2 - b^2)^3} \frac{1}{R} (e^{-R/a} - e^{-R/b}) \right\}. \end{aligned} \quad (7)$$

При $a = b$ из (7) следует соотношение:

$$K(a, R) = \left(1 + \frac{R}{a} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a} \right)^2 \right) e^{-R/a}. \quad (8)$$

Выражение (7) симметрично относительно a и b , однако $P_{\text{тун}} = W(R)$ не будет симметричным по отношению к a и b .

Из (7) при $a \gg b$ следует

$$K(a, b, R) \approx 8 \sqrt{\left(\frac{b}{a}\right)^3} e^{-R/a}, \quad (9)$$

что дает соотношение для $W(R)$, имеющее сходный с (I) вид:

$$W(R) = \text{const } 64 \left(\frac{b}{a}\right)^3 e^{-2R/a}. \quad (10)$$

При сравнении соотношений (10) и (I) видно, что параметр W_0 объяснения не получает. Из-за приближенного характера соотношения (5) результат (10) не позволяет исследовать поведение $W(R)$ при $R \rightarrow 0$.

Коротко рассмотрим оценку $W(R)$ при втором подходе, в котором переход считается туннельным [6,7].

В работах [6,7] анализирована простая модель, содержащая две сферически симметричные (в отдельности) потенциальные ямы — кулоновскую и прямоугольную. Использованием выражения для коэффициента просачивания сквозь барьер, разделяющий ямы в одномерном варианте задачи [8], в работах [6,7] приведены оценки для $W(R)$; при этом оценка предэкспоненциального множителя не выдерживает критики.

В работе [8] решена трехмерная сферически симметричная задача, сводящаяся к одномерной — но она не сходна с нашей, где две ямы и задача в целом не является сферически симметричной. Непонятно распространение формул из работ [1,8] на трехмерный случай в работах [6,7] без доказательства. В работах [6,7] утверждается, что вероятность туннелирования с уровня энергетической глубины E_n кулоновской ямы имеет вид

$$W(R) = \frac{1}{T(R)} = \frac{E_n}{2\pi\hbar} \left\{ \frac{1}{4} \frac{a^2}{(R - a\sqrt{2})^2} \right\} \times$$

$$\times e^{-2 \int_a^{R-a\sqrt{2}} \sqrt{U(r) - E_n} \sqrt{2m} \, dr} \quad (II)$$

В (II) величина $\frac{E_n}{2\pi\hbar}$ идентифицирована с частотой квазиклассического движения электрона между точками поворота. Член в скобках — геометрический фактор, введенный для учета того, что задача в целом не является сферически симметричной. Член с экспонентой — зависящая от высоты барьера ($U(r) - E_n$) часть коэффициента просачивания; m — масса электрона.

Необходимо отметить, что формула (II) не получена путем последовательного квантовомеханического расчета и носит оценочный характер.

Метод оценки предэкспоненциального множителя в (II) совершенно не выдерживает критики: частота $\nu = \frac{E_n}{2\pi\hbar}$ ничего общего с частотой квазиклассического движения электрона в яме между точками поворота не имеет.

Это легко показать: если $\Delta E_{n,n-1}$ — энергетическое расстояние между двумя следующими друг другу уровнями при большом квантовом числе n (для этих уровней n отличается на единицу), то из правила квантования Бора-Зоммерфельда следует [8]:

$$\nu = \frac{\Delta E_{n,n-1}}{2\pi\hbar} \quad (I2)$$

При выводе (I2) предполагается, что $\Delta E_{n,n-1}$ мало по сравнению с абсолютными значениями энергии электрона на соответствующих уровнях. Формула (I2) не дает частоту ν квазиклассического движения электрона на основном уровне центра захвата — вместо $\Delta E_{n,n-1}$ нельзя подставить ΔE_{10} , сравнимую с энергией $|E_0|$. В то же время важно оценить ν для основного состояния, с ко-

торого обычно происходит туннелирование в кристаллофосфорах, но здесь задачу усложняет неклассичность квантовоклассического приближения. Вопросы квантовоклассического расчета $W(R)$, считая переход туннельным, в настоящей работе не рассматриваются.

Перейдем к определению $W(R)$ в рамках первого подхода. Выберем (в качестве аппроксимации) волновые функции исходного состояния $|m\rangle$ и конечного $|n\rangle$ в виде формул (6). При расчете вероятности спонтанного излучательного перехода коротко приведем основные положения общей теории [1] (соотношения (13)-(23)).

Спонтанный переход электрона в более низкое энергетическое состояние при отсутствии внешнего поля обусловлен взаимодействием квантовой системы с нулевыми колебаниями электромагнитного поля. Поэтому корректный расчет требует применения квантовой теории поля.

Решая задачу в полуклассическом приближении, состояния квантовой системы дискретны, но поле описывается классически, при этом нулевые колебания вообще не учитываются.

Вместе с тем: исходя из статистических соображений [9, 10] (без обращения к полевой теории [1]), можно показать: если вероятность индуцированного перехода пропорциональна среднему числу имеющихся фотонов N , то суммарная вероятность индуцированного и спонтанного перехода пропорциональна $N+1$, что при $N=0$ позволяет формально выполнить переход

$$N \rightarrow (N+1) \rightarrow 1. \quad (13)$$

и таким образом экстраполировать результат полуклассической теории на область квантовой теории поля. Строгое доказательство утверждения, что вероятность испускания фотона атомной системой пропорциональна числу имеющихся фотонов плюс единица, дано в работе [1] методами вторичного квантования.

Согласно [I] переход от гамильтониана \hat{H}_0 бесспиновой частицы в поле $V(r)$ к \hat{H}' в электромагнитном поле с векторным потенциалом \vec{A} и скалярным потенциалом φ по аналогии с классической теорией выполняется заменой операторов

$$\hat{p} \rightarrow \hat{p} - \frac{e}{c} \vec{A}, \quad (14)$$

$$V(r) \rightarrow V(r) + e\varphi$$

Потенциалы \vec{A} , φ всегда при отсутствии зарядов можно выбрать так, что $\varphi = 0$ и тогда

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}, \quad \vec{H} = \text{rot} \vec{A}. \quad (15)$$

Электромагнитное поле полностью задано заданием $\vec{A}(r, t)$. Поэтому

$$\begin{aligned} \hat{H}' &= \frac{1}{2m} \left(\hat{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \left(\hat{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) + V(r) = \\ &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r) + \hat{U} = \hat{H}_0 + \hat{U}, \end{aligned}$$

где оператор взаимодействия с полем имеет вид:

$$\begin{aligned} \hat{U} &= -\frac{e}{mc} \hat{p} \vec{A} + \frac{e}{2mc} \vec{A}^2 \approx \\ &\approx -\frac{e}{mc} \vec{A} \hat{p}, \end{aligned} \quad (16)$$

так как операторы \vec{A} и \hat{p} в используемом далее приближении перестановочны.

Для излучения, заданного плоской волной с волновым вектором \vec{k} , вектором поляризации \vec{u} и частотой ω , имеем

$$\begin{aligned} \vec{A}(r, t) &= A_0 \vec{u} \cos(\vec{k}\vec{r} - \omega t) = \\ &= \frac{1}{2} A_0 \vec{u} (e^{-i\vec{k}\vec{r}} e^{i\omega t} + e^{i\vec{k}\vec{r}} e^{-i\omega t}). \end{aligned} \quad (17)$$

Амплитуду определим из требования, чтобы в объеме V было в среднем N фотонов с энергией $\hbar\omega$, волновым вектором \vec{k} и вектором поляризации \vec{u} .

Тогда для интенсивности электрического поля имеем

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = -A_0 \vec{u} \frac{\omega}{c} \sin(\vec{k}\vec{r} - \omega t),$$

а для плотности энергии поля

$$\frac{\bar{E}^2}{4\pi} = \frac{N\hbar\omega}{V} = \frac{A_0^2 \omega^2}{4\pi c^2} \sin^2(\vec{k}\vec{r} - \omega t) = \frac{A_0^2 \omega^2}{8\pi c^2},$$

из чего следует

$$A_0 = 2c \sqrt{\frac{2\pi\hbar N}{\omega V}}.$$

Оператор взаимодействия при этом имеет вид:

$$\hat{U} = \hat{U}_+ e^{i\omega t} - \hat{U}_- e^{-i\omega t}, \quad (18)$$

$$\text{где} \quad \hat{U}_\pm = -\frac{e}{m} \sqrt{\frac{2\pi\hbar N}{\omega V}} e^{-i\vec{k}\vec{r}} (\hat{u}\hat{p}). \quad (19)$$

Согласно общей теории, определяющей вероятность перехода в единицу времени под воздействием периодического возмущения, первый член в формуле (18) вызывает переход, при котором квантовая система теряет энергию $\hbar\omega$, второй — при котором она приобретает энергию $\hbar\omega$ (поглощение).

В длинноволновом приближении, которое дополнительно означает также полное пренебрежение импульсом фотона

$$\hat{p} = \hbar\vec{k}, \quad \text{имеем}$$

$$e^{-i\vec{k}\vec{r}} \approx 1,$$

и получаем из первого члена в (18) оператор

$$\hat{U}_+ e^{i\omega t} = -\frac{e}{m} \sqrt{\frac{2\pi\hbar N}{\omega V}} e^{i\omega t} \hat{u} (-i\hbar \text{grad}), \quad (20)$$

где в дальнейшем экспоненту можно не учитывать - она учтена при получении основной формулы (2).

Тогда использованием формулы (2) и (6) имеем

$$P_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| -\frac{e}{m} \left(\frac{2\pi\hbar N}{\omega V} \right)^{\frac{1}{2}} \langle n | \hat{u} \hat{p} | m \rangle \right|^2 \rho(E_n). \quad (21)$$

Плотность конечных состояний квантовой системы с двумя дискретными уровнями и поля определяются числом состояний поля в объеме V с определенной поляризацией излученного фотона и импульсом фотона в телесном угле $d\Omega$:

$$dN_p = \frac{V p^2 dp d\Omega}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V \varepsilon^2 d\varepsilon d\Omega}{c^3 (2\pi\hbar)^3}, \quad (22)$$

$$\rho(E_n) = \frac{dN_p}{d\varepsilon} = \frac{V \omega^2 d\Omega}{\hbar (2\pi c)^3}$$

Подстановкой (22) в (21) и использованием (13) для вероятности спонтанного перехода получается выражение:

$$P_{mn} = \frac{e^2 \omega}{2\pi\hbar m^2 c^3} \left| \langle n | \hat{u} \hat{p} | m \rangle \right|^2 d\Omega. \quad (23)$$

Далее рассмотрим расчет P_{mn} , в довольно грубом приближении представив исходное и конечное состояния водородоподобными волновыми функциями, центрированными на точках, разделенных расстоянием R .

Рассчитаем матричный элемент. Так как

$$(\hat{u} \hat{p}) | m \rangle = -\hat{u} (i\hbar \text{grad}) | m \rangle = -i\hbar | \text{grad} | m \rangle | \cos(\vec{u}, \text{grad} | m \rangle),$$

то имеем:

$$\langle n | -i\hbar \hat{u} \text{grad} | m \rangle = -\frac{i\hbar}{a} \langle n | \cos\left(\frac{\vec{r}}{r}, \vec{u}\right) | m \rangle. \quad (24)$$

Интеграл в (24) отличается от интеграла перекрытия $\kappa = \langle n | 1,1 \rangle$ в (5) наличием $\cos(\vec{r}, \vec{U})$, что приводит к нулевому значению интеграла, когда $R=0$ (переход запрещен).

Выберем начало отсчета координат в центре исходного состояния $|m\rangle$ и расположим центр конечного состояния $|n\rangle$ на оси z на расстоянии R от начала системы координат.

Если проекции вектора поляризации \vec{U} записать так

$$u_x = \sin\theta \cos\varphi', \quad u_y = \sin\theta \sin\varphi', \quad u_z = \cos\theta, \quad \text{то}$$

$$\cos(\vec{U}, \vec{r}) = (\vec{U}, \vec{r}) = \sin\theta \cos\varphi \sin\theta' \cos\varphi' + \sin\theta \sin\varphi \sin\theta' \sin\varphi' + \cos\theta \cos\theta',$$

и после интегрирования по $d\varphi$ имеем:

$$\frac{i\hbar}{a} \langle n | \cos(\vec{r}, \vec{U}) | m \rangle = \frac{i\hbar}{a\sqrt{a^2 b^2}} \times \\ \times \int_0^\infty e^{-r/a} r^2 \left[\int_0^\pi e^{-\frac{1}{2}\sqrt{r^2 - 2Rr\cos\theta + R^2}} \cos\theta \sin\theta d\theta \right] dr.$$

Простым, но очень длинным расчетом (после интегрирования по радиальной переменной результат получается громоздким) после преобразований интеграл приводится к виду:

$$\frac{i\hbar}{a} \langle n | \cos(\vec{r}, \vec{U}) | m \rangle = \\ = \frac{i\hbar}{a} \frac{8a^4 b^3 \cos\theta'}{\sqrt{a^2 b^2} (a^2 - b^2)^{3/2}} \left[e^{-R/a} (a^2 - (\frac{2ab}{R} + b)^2) + e^{-R/b} ((\frac{2ab}{R} + a)^2 - b^2) \right]. \quad (25)$$

При $b=a$ из (25) имеем

$$\frac{i\hbar}{a} \langle n | \cos(\vec{r}, \vec{U}) | m \rangle = \frac{i\hbar}{a} \frac{\cos\theta'}{3} e^{-R/a} \left(\frac{R}{a} + (\frac{R}{a})^2 \right).$$

Легко проверить, что при $R \rightarrow 0$ интеграл обращается в нуль. Этим осуществляется запрет перехода между состояниями, центрированными на одном дефекте.

Вероятность перехода с излучением фотона с волновым вектором в телесном угле $d\Omega$ (или, что то же самое, с вектором поляризации в $d\Omega$), когда угол между вектором

поляризации и ось диполя равен θ' , имеет вид:

$$P_{mn} = \frac{e^2 \hbar \omega}{2\pi m^2 c^3 a^2} \left[\frac{8a^4 b^3}{\sqrt{a^2 b^3 (a^2 - b^2)^3}} \left\{ e^{-R/4} \left(a^2 - \left(\frac{2ab}{R} + b \right)^2 \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + e^{-R/4} \left(\left(\frac{2ab}{R} + a \right)^2 - b^2 \right) \right\} \right]^2 \cos^2 \theta' d\Omega. \quad (26)$$

Для вероятности перехода получено довольно сложное выражение, содержащее $\cos^2 \theta'$, что показывает: если все пары ориентированы одинаково, свет поляризован.

Если направление \vec{i} несущественно, интегрируем по угловым переменным и вместо $\cos^2 \theta' d\Omega$ получаем множитель $8\pi/3$. При этом учтены два возможных направления волнового вектора при данной поляризации. Легко показать, что при определенных условиях (26) можно привести к виду (I) — получить основное соотношение феноменологической теории кинетики туннельной люминесценции. При $R/4 > a > 2b$ из (26) имеем приближенное выражение:

$$P_{mn} \approx \left[\frac{4}{3} \frac{e^2 \hbar \omega}{m^2 c^3 a^2} 64 \left(\frac{b}{a} \right)^3 \right] e^{-R/4}. \quad (27)$$

При сравнении формул (I) и (27) видно, что W_0 равен предэкспоненциальному множителю в скобках. Подобная интерпретация W_0 приведена в работе [1], но не показано, при каких условиях вероятность перехода можно представить в виде (27) или в виде более общего выражения.

Теперь перейдем к связи между параметром $\gamma_0 = a/2$ и энергией ионизации исходного состояния E_{mj} . Сначала предположим, что исходное состояние описывается в рамках метода эффективной массы, когда гамильтониан имеет вид [1]

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - \frac{e^2}{\chi_m r}, \quad (28)$$

что при выборе

$$\Psi_m(r) = A e^{-\beta r} \dots A e^{-r/a}$$

дает энергию основного состояния как функцию от вариационного параметра $\beta = 1/a$:

$$E_m(\beta) = \int \Psi_m^*(r) \hat{H} \Psi_m(r) d\tau = \frac{\hbar^2 \beta^2}{2m^*} - \frac{\beta e^2}{\chi_{\infty}}$$

Применяя условие минимума $\frac{dE(\beta)}{d\beta} = 0$, имеем:

$$\beta = \frac{1}{a} = \frac{e^2 m^*}{\chi_{\infty} \hbar^2}$$

Для энергии при этом значении вариационного параметра получаем:

$$E_m = - \frac{e^4 m^*}{2 \hbar^2 \chi_{\infty}^2}$$

Энергия ионизации основного состояния E_{mj} равна $|E_m|$:

$$E_{mj} = \frac{e^4 m^*}{2 \hbar^2 \chi_{\infty}^2}$$

Несложными преобразованиями можно получить 3 выражения для эффективного радиуса Бора a :

$$a = \frac{e^2}{2 \chi_{\infty} E_{mj}} = \frac{\hbar^2 \chi_{\infty}}{e^2 m^*} = \frac{\hbar}{\sqrt{2 m^* E_{mj}}} \quad (29)$$

Важно то, что в приближении эффективной массы в данном материале для заданного зарядного состояния центра захвата E_{mj} имеет только одно единственное значение, в то время как в действительности часто реализуется сложный спектр локальных состояний в зависимости от типа примеси. Легко показать, что соотношение (29), полученное в приближении эффективной массы, имеет более широкие применения и пригодно для более глубоко локализованных состояний, что отмечалось в работе [12].

В таблице приведены данные радиуса орбиты a из работы [4] и результаты расчета a по формулам

$$a = \frac{e^2}{2\chi_{\infty} E_{mj}} ;$$

$$a = \frac{\hbar}{\sqrt{2m E_{mj}}} .$$

Т а б л и ц а

Физическая величина	Ge донор	GaP донор	ZnS донор	ZnS акцептор
Глубина уровня E_{mj} , эВ	0,01	0,09	0,28	0,73
Ширина запрещенной зоны ΔE_g , эВ	0,7	2,3	3,7	3,7
Постоянная решетки a_0 , Å	5,62	5,45	5,41	5,41
Радиус орбиты a , Å	45	7,8	3,7	1,4
Диэлектрическая постоянная χ_{∞}	16	10	5	5
$a = \frac{e^2}{2\chi_{\infty} E_{mj}}$, Å	45	8,4	5	2
$a = \frac{\hbar}{\sqrt{2m E_{mj}}}$, Å	19	6,5	3,8	2,4

Видно, что первая формула оказывается лучшей для мелких, вторая — для глубоких уровней, для которых приближение эффективной массы не используется.

Оценку линейного размера области, в которой локализован электрон,

$$a \approx \frac{\hbar}{\sqrt{2m E_{mj}}}$$

дает использование трехмерного варианта соотношения неопределенностей

$$\langle (\Delta r^2) \rangle \langle (\Delta p)^2 \rangle \geq \frac{9}{4} \hbar^2.$$

При этом использовано обозначение $\Delta r = a$ и соотношения $\Delta p^2 = p^2$ и $2\langle T \rangle = -\langle V \rangle$ (квантовую вириальную теорему) для средней кинетической и потенциальной энергии электрона в кулоновском поле [1].

Окончательно для r_0 имеем оценку

$$r_0 = \frac{a}{2} \approx \frac{\hbar}{2\sqrt{2mE_{mj}}}. \quad (30)$$

Интересно отметить, что (30) получается также в рамках второго подхода (из (II)), если, несколько видоизменив задачу, рассмотреть туннелирование сквозь барьер, разделяющий две сферически симметричные прямоугольные потенциальные ямы. Однако формула (II) не получена путем последовательного расчета, поэтому вопрос расчета $W(R)$ в рамках второго подхода остается открытым.

З а к л ю ч е н и е

Несмотря на большое значение феноменологической теории кинетики туннельной рекомбинации, вопрос обоснования соотношения $W = W(R)$ для вероятности перехода не нашел в литературе удовлетворительного решения. Не рассмотрены пределы применимости этого соотношения и действительное поведение $w(R)$ при $R \rightarrow 0$.

В работе ценой больших упрощений при задании волновой функции электрона в исходном и конечном состояниях в длинноволновом приближении, получено аналитическое выражение для $W(R)$, считая переход спонтанным излучательным переходом. При этом $W(R)$ сводится к виду $W(R) = W_0 \exp\left(-\frac{R}{r_0}\right)$ только при выполнении определенных соотношений между радиусами волновых функций электрока в исходном и конечном состояниях.

Вероятность излучательного перехода зависит от дополнительной переменной - угла θ' между \vec{R} и вектором поляризации излучаемого кванта света \vec{u} .

Если заполненные и пустые состояния распределены попарно и все пары ориентированы, излучаемый свет поляризован.

При определенных, часто выполняющихся условиях $W(\vec{R})$ можно представить в виде $W(\vec{R}) = W_0 \exp(-\frac{R}{r_0})$; при этом феноменологические параметры W_0 и r_0 получают интерпретацию на основе микротeorии.

Автор выражает благодарность И.А.Тале и А.Р.Силиню за ценные замечания при обсуждении затронутых в работе вопросов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Давидов А.С. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963. 748 с.
2. Рывкин С.М., Силман И.М., Шрегер Ю.Т. Особенности излучательной рекомбинации носителей тока, разделенных отталкивающими барьерами. - "Физ. и техн. полупроводников", 1971, 6, вып.6, с.1212-1216.
3. Thomas D.G., Hopfield J.J., Augustyniak E.M. Kinetics of Radiative Recombination at Randomly Distributed Donors and Acceptors. - "Phys.Rev.", 1965, 140, Nr.1A, p.202-220.
4. Curie D. Excitation et recombinaison dans les centres luminescents en voisinage de la limite d'absorption fondamentale. - "J.Phys.", 1967, C3, Suppl au Nr.5-6, 28, p.C3-105 - C3-111.
5. Williams F. Radiative Recombination at Donor-Acceptor Pairs and at higher Associates. - "J.Luminescence", 1973, 1, p.35-50.
6. Dexter D.L. X-Ray Coloration of Alkali Halides. - "Phys.Rev.", 1954, 93, Nr.3, p.985-992.
7. Negrete M.M., Mejis C.R. Conversion of F' to F Centers in NaCl by Electron Tunneling. - "J.Phys.Soc.Japan", 1974, 36, Nr.6, p.1563-1565.
8. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963. 702 с.
9. Marlor G.A. Field Formulation of Rate Processes in Photoconductors. - "Phys.Rev.", 1967, 159, Nr.3, p.540-543.
10. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика. М., "Наука", 1964. 567 с.

11. Döhler G.H. The Kinetics of Donor-Acceptor Transitions in ZnS Type Phosphors. - "Phys.stat. solidi (b)", 1971, 45, p.705-719.

12. Толпыго Е.И., Толпыго К.Б., Шейнман М.К. Безызлучательная Оже-рекомбинация на донорно-акцепторных парах. - "Физ. и техн. полупроводников", 1974, 8, вып.3, с.509-513.

А. А. Гайлитис

КИНЕТИКА ТУННЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ: ДВЕ МОДЕЛИ

Работа содержит феноменологическую теорию кинетики туннельной рекомбинации в ионных кристаллах. Показано, что в зависимости от величин исходных концентраций партнеров и их распределения в объеме кристалла следует пользоваться одной из двух различных математических моделей. В рамках обеих моделей получены соотношения, обобщающие ранее известные. Обсуждается способ выбора модели и определения феноменологических параметров по экспериментальным данным.

Кинетика туннельной рекомбинации определяется распределением времени жизни фиксированной пары, содержащей занятое электроном и пустое состояния, и пространственным распределением этих состояний в объеме кристалла.

Состояния, которые в момент прекращения возбуждения заполнены электронами, часто являются дефектами, обладающими акцепторными уровнями (напр., анионная вакансия). Поэтому в настоящей работе не использованы понятия доноров и акцепторов. В то же время задача в математическом смысле не отличается от задачи определения кинетики межпримесной рекомбинации в полупроводниках. В зависимости от того, можно или нельзя разбить занятые электронами и пустые состояния на пары, между элементами которых (но не между парами) далее происходит пространственный перенос электронов, для описания кинетики используются две разные математические модели.

Цель настоящей работы показать, что при решении прямой задачи — расчета кинетики при простейших предположениях о пространственном распределении партнеров — используются две математические модели; а также обобщить результаты, полученные в рамках этих моделей. Кроме того, следует определить пределы применимости моделей и обсудить способ

выбора модели по экспериментальной кинетике. Сначала приведем несколько общих положений и определений. Для изолированной пары, элементы которой расположены на расстоянии r , плотность вероятности распределения времени жизни $q(r, t)$ экспоненциальна:

$$q(r, t) = W(r) e^{-W(r)t} \quad (I)$$

Соотношение (I) следует из отсутствия последействия: каков бы ни был настоящий возраст, оставшаяся продолжительность существования не зависит от прошлого и имеет то же распределение, что и продолжительность существования [I].

Если обозначить с $Q(r, t)$ вероятностью того, что пара проживает время, большее чем t , то при отсутствии последействия

$$Q(r, t+t_0) = Q(r, t) Q(r, t_0),$$

что имеет решение

$$Q(r, t) = e^{-W(r)t} \quad (2)$$

Из (2) следует показательная плотность $q(r, t)$ для вероятности $1 - Q(r, t)$:

$$q(r, t) = \frac{d}{dt} (1 - Q(r, t)) = W(r) e^{-W(r)t}$$

Функция $W(r)$ определяет феноменологическую вероятность перехода в единицу времени и не является вероятностью в математическом смысле. Связь ее с $q(r, t)$ дает соотношение

$$\frac{1}{W(r)} = \int_0^{\infty} t q(r, t) dt, \quad \text{где } W(r) \approx W_0 e^{-\gamma r} \quad [2.3].$$

В последнем соотношении величины W_0 и γ - феноменологические параметры.

Из формулы (I) следует, что закон распада набора идентичных (т.е. с одним и тем же γ) пар экспоненциален. В действительности часто реализуется настолько сложное пространственное распределение занятых и пустых состояний,

что об изолированных парах можно говорить только условно и при этом (условно) изолированные пары не идентичны.

Рассмотрим пару из занятого электроном и пустого состояний, расположенных на расстоянии r . Если объединение сферических окрестностей с радиусами $R_0 > r$ вокруг каждого из элементов пары пусто, то такую пару будем называть R_0 -изолированной [4]. Потребуем, чтобы вероятность рекомбинации любого элемента пары с элементом, не принадлежащим паре, была бы n раз меньше вероятности рекомбинации элементов пары между собой. Это требует выбрать $R_0 \geq r + r_0 \ln n$, где r_0 - расстояние между элементами пары. При высоких концентрациях электронных ловушек возбуждение с ионизацией центров свечения приводит к локализации электронов в непосредственной окрестности центров свечения - образованию пар [5,6]. При невысокой плотности возбуждения реализуется модель изолированных пар. Для описания кинетики мономолекулярной туннельной рекомбинации достаточно ввести функцию $\eta(r, t)$ - число пар с расстоянием r между их элементами на единицу расстояния в единице объема. Легко показать, что может реализоваться такое пространственное распределение занятых и пустых состояний, при котором модель изолированных пар применима только для описания начальных стадий кинетики или совершенно неприменима. Пусть, например, реализуется хаотическое (равновероятное) пространственное распределение партнеров. При этом вероятность обнаружить в объеме ΔV K -состояний (например, занятых, при их средней концентрации $n(0)$) имеет вид [1]:

$$p(K, \Delta V) = \frac{e^{-\Delta V n(0)}}{K!} (\Delta V n(0))^K, \text{ где } \sum_{K=0}^{\infty} p(K, \Delta V) = 1, \quad (3)$$

т.е. определена пуассоновским распределением. В множестве занятых состояний мало таких, которых можно включить в R_0 -изолированные пары. Оказывается, что при невысоких концентрациях занятых и пустых состояний именно упомянутые и определяют кинетику в начальной стадии затухания люминесценции. Продолжительность начальной стадии может оказаться

равной интервалу времени, реально доступному при регистрации кривых затухания. При высоких концентрациях занятых и пустых состояний кинетика описывается в рамках другой, более сложной модели [7,8], в которой понятие изолированной пары не используется.

Перейдем к рассмотрению прямой задачи в рамках двух математических моделей.

§ I. Кинетика туннельной рекомбинации в рамках модели изолированных пар

Основу рассматриваемой математической модели составляет предположение, что переходы электронов между элементами разных пар невозможны. При средней концентрации пар N имеем соотношение, при выполнении которого пары считаем изолированными:

$$\bar{r} = \int_0^{\infty} p(r) r dr \ll \bar{R} = \frac{0,5539}{\sqrt{N}} \quad (4)$$

В (4) $p(r)$ - плотность вероятности того, что элементы фиксированной пары расположены на расстоянии r . Описание кинетики в данной модели получается простым.

Из формулы (2) следует

$$\eta(r, t) = \eta(r, 0) Q(r, t)$$

и по определению средней концентрации партнеров (или пар)

$$n(t) = \int_0^{\infty} \eta(r, t) dr. \quad (5)$$

Будем считать, что все переходы являются излучательными. Тогда число переходов в единицу времени в единице объема дает интенсивность люминесценции $J(t)$ [9]:

$$J(t) = - \int_0^{\infty} \frac{d\eta(r, t)}{dt} dr = \int_0^{\infty} \eta(r, 0) q(r, t) dr. \quad (6)$$

Функцию $\eta(r, 0)$ можно рассчитать, если известна плотность вероятности образования пары с элементами на рассто-

нии r в единичном акте формирования пары $p(r)$.

Считая, что при интенсивности возбуждения E в единице объема кристалла за время dt образуется $AEdt$ изолированных пар, имеем кинетическое уравнение [9]

$$\begin{cases} \frac{d\eta(r,t)}{dt} = AE p(r) - \eta(r,t) W(r), \\ \eta(r,t)|_{t=0} = 0. \end{cases}$$

Пусть в момент $t = t_0$ возбуждение прекращено. Считая момент прекращения возбуждения исходным для отсчета времени при регистрации кинетики туннельной люминесценции, имеем исходное распределение пар по расстояниям между их элементами:

$$\eta(r,0) = AE p(r) \left[\frac{1 - e^{-W(r)t_0}}{W(r)} \right],$$

и использованием (6) получаем общее выражение для кинетики:

$$J(t) = AE \int_0^{\infty} p(r) \left[\frac{1 - e^{-W(r)t_0}}{W(r)} \right] q(r,t) dr. \quad (7)$$

Соотношение (7) обобщает расчет кинетики с учетом влияния продолжительности возбуждения t_0 . [9,10,11]. Член в скобках учитывает распад пар с близкорасположенными элементами во время возбуждения. При $t \gg t_0$ влиянием этого члена можно пренебречь, что следует из соотношения (1), если использовать свойство $q(r,t)$ — быстро уменьшаться с ростом $|r - \bar{r}_t|$, где $\bar{r}_t = r_0 \ln W_0 t$ и $t \gg W_0^{-1}$. Использование этого свойства и формулы (6) получается приближенное соотношение для оценки $J(t)$ по начальному распределению партнеров (и наоборот):

$$J(t) \approx \text{const} \frac{\eta(r_0, W_0 t_0)}{t}. \quad (8)$$

Из (8) следует, что в рамках модели изолированных пар $J(t)$ не слишком отличается от t^{-1} . Из (7) и (8) следует, что при $t \gg t_0$ интенсивность люминесценции спадает более (или менее) круто по сравнению с t^{-1} в зависимости от

того, является ли $p(r)$ убывающей (или возрастающей) с ростом r [12]. В работе [10] кинетика туннельной люминесценции KBr сравнивалась с соотношением (7) при экспоненциальной плотности $p(r)$. При этом подтверждалась модель изолированных пар и правильное описание влияния продолжительности возбуждения t_0 выражением (7). Частным случаем (7) является соотношение [11]

$$J(t) = C \frac{1}{t_0} \ln \left(1 + \frac{t_0}{t} \right), \quad (9)$$

которое следует из (7) при $W_0 = \infty$, $p(r) = p_0$ и $C = A E p_0 r_0$. При расчете (9) в работе [11] использовалось приближение

$$\frac{\ln^2 W_0 t}{t} \approx \frac{\text{const}}{t},$$

что означает переход от модели, в которой $\eta(r, 0) \sim r^2$ к модели, в которой $\eta(r, 0) = \text{const}$. Последняя модель нереальна: соотношение $\eta(r, 0) = \text{const}$ может выполняться только для некоторого интервала значений r , но не для всех r .

Результаты работ [9-11] подтверждают, что в щелочно-галогидных кристаллах встречаются условия, когда в интервале времен ($1-10^2$) сек основной вклад в интенсивность люминесценции дают пары с $\eta(r, 0) \approx \text{const}$.

Теперь применим модель изолированных пар для описания кинетики в начальных стадиях затухания при исходном пуассоновском распределении партнеров. В §3 будет показано, что в этом случае модель изолированных пар применима при условии $t \ll t_d$, где t_d зависит от исходной концентрации партнеров. Пусть исходные концентрации занятых и пустых состояний равны $n(0)$ и $N(0)$ соответственно. Сравним вероятность того, что фиксированная пара является R_0 - изолированной с вероятностью того, что фиксированное состояние (заполненное или пустое) является R_0 - изолированным.

Для фиксированной пары с элементами на расстоянии r вероятность того, что пара будет R_0 - изолированной, имеет вид [4]

$$P_2(r, R_0) = e^{-(N(0)+n(0))\left(\frac{4\pi R_0^3}{3} + \pi R_0^2 r - \frac{\pi r^3}{12}\right)} \quad (I0)$$

Данная величина всегда меньше, чем $P_1(R_0)$ — вероятность того, что фиксированное заполненное состояние будет R_0 -изолированным:

$$P_1(R_0) = e^{-(N(0)+n(0))\frac{4\pi R_0^3}{3}} > P_2(r, R_0). \quad (II)$$

Теперь рассчитаем, сколько, например, из общего числа заполненных состояний в 1 см^3 — $n(0)$ таких, которые имеют на расстоянии r пустое и при этом пары являются R_0 -изолированными. Вероятность найти в сферическом слое объема $4\pi r^2 dr$ пустое состояние равна $4\pi r^2 N(0) dr$. Тогда вероятность того, что фиксированное заполненное состояние будет иметь в этом сферическом слое вокруг него пустое и пара будет R_0 -изолированной, равна $P_3(r, R_0)$:

$$P_3(r, R_0) = 4\pi r^2 N(0) e^{-(N(0)+n(0))\left[\frac{4\pi R_0^3}{3} + \pi R_0^2 r - \frac{\pi r^3}{12}\right]} dr.$$

Использованием ее плотности можно построить число R_0 -изолированных пар в единице объема с расстоянием между их элементами r (функцию $\eta(r, 0)$):

$$\eta(r, 0) = n(0) \left[4\pi r^2 N(0) e^{-(N(0)+n(0))\left[\frac{4\pi R_0^3}{3} + \pi R_0^2 r - \frac{\pi r^3}{12}\right]} \right]. \quad (I2)$$

Ввиду ее сложности можно использовать искусственно построенную функцию

$$\eta_1(r, 0) = n(0) \left[4\pi r^2 N(0) e^{-n(0)\frac{4\pi R_0^3}{3}} \right]. \quad (I3)$$

Выражение (I3) при интегрировании по r дает $n(0)$.

$\eta_1(r, 0)$ формально каждому заполненному состоянию сопоставляет пустое (ближайшего соседа). Ясно, что в действитель-

ности это так только при $n(0) \ll N(0)$. Во всех остальных случаях (I3) неверно, ибо число R_0 — изолированных пар намного меньше числа заполненных состояний $n(0)$.

Нетрудно убедиться, что при достаточно низких $n(0)$ и $N(0)$ (например, меньше 10^{16} см^{-3}) и малых r (например, $r < R_0 < 200 \text{ \AA}$) всегда выполняется соотношение

$$\eta(r, 0) \approx n(0) 4\pi r^2 N(0) \approx \eta_1(r, 0),$$

что позволяет использовать соотношение (I3) вместо (I2). Это позволяет правильно определить общее число сохранившихся к моменту t заполненных состояний $n(t)$:

$$n(t) = \int_0^{\infty} \eta_1(r, 0) Q(r, t) dr.$$

Соотношение (I3) неоднократно использовалось в литературе [I3, I4], причем неявно использовалось, что при малых r и низких концентрациях партнеров $\eta(r, 0) \approx \eta_1(r, 0)$. При этом получается оценка для интенсивности люминесценции

$$J(t) \approx n(0) 4\pi r_0^3 N(0) \frac{\ln^2 W_0 t}{t} e^{-\frac{4}{3} \pi r_0^3 N(0) \ln^3 W_0 t}.$$

Подобное соотношение встречается в работе [I3].

В рамках модели изолированных пар легко анализировать и более сложное распределение партнеров, типа, приведенного в работах [I5, I6]. При описании кинетики туннельной рекомбинации в щелочно-галогидных кристаллах модель изолированных пар использовалась в работах [I7-24]. Параметры модели и функция $\eta(r, 0)$ оценивались в работах [I7, 22-25].

§ 2. Кинетика туннельной рекомбинации при сложном рекомбинационном взаимодействии партнеров

При высоких концентрациях заполненных и пустых состояний вероятности потери заполненным состоянием электрона различными путями сравнимы; при этом вероятности изменяются во времени. Модель, рассматривающая подобную неоднозначность при определении пары, впервые анализирована в работе [2]. В то же время математическая модель, являющаяся более общей

по сравнению с примененной в работе [2], была еще ранее использована при решении математически близкой задачи в работе [26]. Модель рассматриваемая в работе [2], содержит одно заполненное состояние, которое окружено большим числом пустых состояний N_0 ; распределение в объеме этих N_0 состояний предполагается пуассоновским. Вероятность того, что заполненное состояние проживет больше, чем t , имеет вид

$$Q(r_1, \dots, r_{N_0}, t) = e^{-\sum_{j=1}^{N_0} w(r_j)t}$$

Усредняя ее по конфигурациям окружения и переходя к пределам $V \rightarrow \infty$, $N_0 \rightarrow \infty$, где

$$\lim_{N_0 \rightarrow \infty} \left(\frac{N_0}{V} \right) = N(0)$$

получается [2], что

$$\begin{aligned} \langle Q(t) \rangle &= \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N_0 \rightarrow \infty}} \frac{\int Q(r_1, \dots, r_{N_0}, t) dr_1 \dots dr_{N_0}}{\int dr_1 \dots dr_{N_0}} = \\ &= e^{-4\pi N(0) \int_0^{\infty} (1 - e^{-w(r)t}) r^2 dr} \end{aligned} \quad (14)$$

При получении результата (14) использована модель, где $n(0) \ll N(0)$. Для средней концентрации $n(t)$ и скорости ее изменения из (14) следует:

$$\dot{n}(t) = n(0) \langle Q(t) \rangle,$$

$$J(t) = -\frac{dn(t)}{dt} = n(0) \frac{d}{dt} (1 - \langle Q(t) \rangle).$$

Подробный анализ соотношения (14) дан в работах [27, 28].

Задача расчета кинетики туннельной рекомбинации при произвольном соотношении между концентрациями $n(0)$ и $N(0)$ не решена.

В работе [8] с использованием кинетических уравнений для средних (макроскопических) и локальных концентраций партнеров [26] впервые определялась кинетика туннельной

рекомбинации при равных исходных концентрациях заполненных и пустых состояний.

Далее использованием метода [26] перейдем к рассмотрению более общего случая, когда допустимы любые соотношения между исходными концентрациями партнеров. В неравновесном состоянии концентрации заполненных состояний $n(0)$ и пустых $N(0)$ могут быть равными или отличаться. Для определенности положим, что $N(0) \geq n(0)$. Если локальные (условные) концентрации пустых и заполненных состояний равны соответственно $N(r,t)$ и $n(r,t)$, для средних и локальных концентраций заполненных состояний имеем кинетические уравнения [26]

$$\begin{cases} \frac{dn(t)}{dt} = - \left[\int N(r,t) W(r) d\vec{r} \right] n(t), \\ \frac{dn(r,t)}{dt} = - \left[\int N(r,t) W(r) d\vec{r} + W(r) \right] n(r,t), \end{cases} \quad (15)$$

$$n(t)|_{t=0} = n(0), \quad n(r,t)|_{t=0} = n(r,0).$$

Пренебрегая геометрическими размерами дефектов, считаем $N(r,t)$ и $n(r,t)$ определенными во всем объеме кристалла. Для определенности полагая, что $N(t) \geq n(t)$, имеем

$$N(r,t) = n_0 \frac{n(r,t)}{n(t)} + n(r,t), \quad (16)$$

где $n_0 = N(t) - n(t)$.

Подстановкой (16) в (15) после несложных преобразований получается кинетическое уравнение для средней концентрации заполненных состояний:

$$\frac{dn(t)}{dt} = - \frac{1}{n_0} \varphi(t) n^2(t) - \varphi(t) n(t), \quad (17)$$

$$\text{где} \quad \varphi(t) = \int n_0 \frac{n(r,0)}{n(0)} e^{-W(r)t} W(r) d\vec{r}.$$

Решение уравнения (17) имеет вид:

$$n(t) = \frac{n(0) e^{-\Psi(t)}}{1 + \frac{n(0)}{n_0} - \frac{n(0)}{n_0} e^{-\Psi(t)}}, \quad (18)$$

где

$$\Psi(t) = \int_0^t \varphi(t') dt' = \int n_0 \frac{n(r,0)}{n(0)} (1 - e^{-W(r)t}) dr.$$

Легко проверить, что (18) обобщает известные соотношения. При условиях $n_0 \gg n(0)$ и $n(r,0) = n(0)$ из уравнения (18) следует формула (14). Во втором предельном случае - когда $n_0 \ll r(0)$ (формально следует потребовать $n_0 \neq 0$, иначе действительно исходное уравнение (17) из (18) имеем известный результат [8]:

$$n(t) = \frac{n_0}{1 + \int n(r,0) [1 - e^{-W(r)t}] dr}. \quad (19)$$

При пуассоновском распределении партнеров всегда $n(r,0) = n(0)$; тогда из (19) с использованием довольно грубого приближения при оценке интеграла следует

$$\begin{aligned} n(t) &= \frac{n(0)}{1 + n(0) \int_0^{\infty} (1 - e^{-W(r)t}) 4\pi r^2 dr} \approx \\ &\approx \frac{n(0)}{1 + n(0) \frac{4\pi r_0^3 \ln^2 W_0 t}{3}}; \end{aligned}$$

$$J(t) \approx \frac{n^2(0)}{\left[1 + n(0) \frac{4\pi r_0^3 \ln^2 W_0 t}{3}\right]^2} \frac{4\pi r_0^3 \ln^2 W_0 t}{t}. \quad (20)$$

Этот результат при $n(0) \frac{4\pi r_0^3 \ln^3 W_0 t}{3} \ll 1$ совпадает с соотношением, полученным в рамках модели изолированных пар с использованием искусственно построенной $\eta, (r, 0)$ согласно формуле (13).

Легко показать, что результаты (18) и (19) применимы не для всех $n(r, 0)$, хотя в работе [8] утверждается обратное. К такому заключению приводит анализ результатов пункта I, в работе [8]. В этом пункте рассмотрена модель, в которой пространственное распределение партнеров реализовано в виде суперпозиции пуассоновского распределения и распределения изолированных пар. Предполагается равенство исходных концентраций ($n(0) = N(0)$). Распределение занятых состояний является пуассоновским; распределение пустых строится следующим образом: при $t=0$ $n(0)[1-K(0)]$ пустых состояний имеет пуассоновское распределение, остальные $n(0)K(0)$ пустых состояний расположены по одному в окрестности $n(0)K(0)$ занятых состояний, формируя пары. Считая, что предварительно неизвестно, около которых из занятых состояний расположено "свое" пустое, вероятность для фиксированного занятого состояния иметь в окрестности $a \leq r \leq b$ пустое принята равной $K(0)$, где $0 \leq K(0) \leq 1$. Данная модель приводит к выражению для локальной концентрации $n(r, 0)$ [8]:

$$n(r, 0) = \begin{cases} n(0) & (r < a, r > b), \\ n(0) + \frac{K(0)}{4\pi r^2(b-a)} & (a \leq r < b). \end{cases}$$

Легко показать, что соотношение (19) при данной $n(r, 0)$ неверно описывает кинетику.

Всегда можно потребовать, чтобы

$$n(0) \ll \frac{K(0)}{(b-a)4\pi b^2},$$

а также, чтобы выполнялись неравенства:

$$R_0 > b; \frac{4}{3}\pi n(0)b^3 \ll 1; \frac{4}{3}\pi n(0)R_0^3 \ll 1.$$

Это значит, что любую из $n(0) \ll 1$ пар можно сделать R_0 - изолированной с вероятностью (10), произвольно близкой к единице. Тогда в интервале времен

$$0 < t \leq \frac{1}{w_0} e^{w_0}$$

кинетику полностью определяют переходы в изолированных парах, так как концентрация $n(0)$ настолько низка, что R_0 - окрестности любого из $n(0) [1 - K(0)]$ занятых состояний оказываются пустыми. Число изолированных пар $n'(t)$ меняется со временем по закону

$$n'(t) = \frac{n(0)K(0)}{b-a} \int_a^b e^{-w(r)t} dr;$$

тогда общее число сохранившихся к моменту t занятых состояний будет иметь вид:

$$\begin{aligned} n(t) &= n(0) [1 - K(0)] + n'(t) = \\ &= n(0) \left[1 - K(0) + \frac{K(0)}{b-a} \int_a^b e^{-w(r)t} dr \right]. \end{aligned} \quad (21)$$

Используя соотношение (19), имеем другой результат:

$$n(t) = \frac{n(0)}{1 + K(0) - \frac{K(0)}{b-a} \int_a^b e^{-w(r)t} dr}. \quad (22)$$

Видно, что (21) и (22) практически совпадают при $K(0) \ll 1$, что, однако, не предполагалось, ибо величина $K(0)$ ограничена условием $0 \leq K(0) \leq 1$.

Этим контрпримером доказано, что формулу (19) нельзя распространить для описания кинетики при любых $n(r, 0)$.

Из рассмотренного примера следует вывод, что в настоящее время общей модели, пригодной для описания кинетики при любых $n(r, 0)$, не существует.

Кинетика в зависимости от концентрации и пространственного распределения партнеров описывается в рамках одной из двух различных моделей. При этом появляется вопрос о выборе между этими моделями по кинетике, наблюдаемой в экспериментах, а также об определении основных феноменологических параметров W_0 и Γ_0 .

§ 3. Установление модели по кинетике затухания туннельной люминесценции

При решении обратной задачи необходимо сделать выбор между двумя рассмотренными моделями.

В случае реализации модели изолированных пар в силу соотношения (4) и согласно формуле (7) интенсивность люминесценции пропорциональна интенсивности возбуждения E . В интервале времен $t \gg t_0$ согласно (7) интенсивность люминесценции пропорциональна продолжительности возбуждения t_0 ; в то же время функциональный закон $J(t)$ не изменяется. Это означает, что в рамках модели пар при достаточно больших t функциональный закон $J(t)$ не зависит от начальной средней концентрации пар или партнеров. Кроме того, из соотношения (8) следует, что в рамках этой модели закон затухания близок к t^{-1} при $t \gg t_0$.

Во втором случае, рассматривая пуассоновское распределение партнеров, было показано, что модель изолированных пар применима только при низких исходных концентрациях партнеров и только для описания начальных стадий кинетики.

Из соотношения (20) следует, что в кинетике можно выделить две стадии. В начальной стадии доминируют туннельные переходы между элементами изолированных пар, во второй — переходы между заполненными и пустыми состояниями, которые нельзя включить в состав определенных пар. Ясно, что говорить о функции $\eta(r, 0)$ и ее оценке можно только в начальной стадии.

Можно показать, что переход от первой стадии ко вто-

рой происходит при $t = t_a$, где t_a зависит от величины начальной концентрации партнеров. Обозначив $\bar{r}_t = r_0 \ln W_0 t$, из формулы (20) имеем

$$J(t) \cdot t \approx \frac{n^2(0) 4\pi r_0 \bar{r}_t^2}{(1 + n(0) \frac{4\pi}{3} \bar{r}_t^2)^2} \quad (23)$$

При малых t $J(t) \cdot t$ возрастает, при этом $J(t) \cdot t$ достигает максимального значения в момент $t = t_a$. Из (23) следует

$$\ln t_a = \frac{1}{r_0} \sqrt[3]{\frac{3}{8\pi n(0)}} - \ln W_0 \quad (24)$$

Для времен $t > t_a$ величина $J(t) \cdot t$ убывает и более не является отображением функции $\eta(r, 0)$ - в данной модели нельзя выделить изолированные пары. Зависимость (24) положения максимума $J(t) \cdot t$ от начальной концентрации $n(0)$ экспериментально не исследовалась. Соотношение (24) замечательно еще и потому, что по измерениям нескольких $\ln t_a$ при разных $n(0)$ легко рассчитать оценки W_0 и r_0 - обох основных параметров феноменологической теории туннельной рекомбинации.

В принципе мыслимы и такие конфигурации партнеров, при которых для описания кинетики нельзя использовать математические модели, рассмотренные в настоящей работе.

Непосредственной проверкой была установлена необходимость по крайней мере двух разных математических моделей при описании кинетики. По-видимому, это можно показать более строго, если выполнить анализ приближений, используемых при выводе системы (15). Этот вопрос в литературе не обсуждался [26], выходит он также из рамок настоящей работы.

Автор благодарен Е.А.Котомину, А.А.Яунбергу, А.Р.Силину и Д.К.Миллеру за обсуждение результатов и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Феллер В. Введение в теорию вероятностей и ее приложения, т. 2. М., "Мир", 1967. 752 с.
2. Thomas D.G., Hopfield J.J., Augustyniak W.M. Kinetics of Radiative Recombination at Randomly Distributed Donors and Acceptors. - "Phys.Rev.", 1965, 140, 1A, p. A202-A220.
3. Curie L. Excitation et recombinaison dans les centres luminogenes en voisinage de la limite d'absorption fondamentale. - "J.Phys.", 1967, Colloque C3, suppl. au Nr. 5-6, 28, p. C3-105-C3-III.
4. Nagasaka K., Narita S. Effect of Impurity Interaction upon Ionization Energy of Donor Electrons in Germanium. - "J.Phys.Soc.Japan", 1973, 35, Nr. 3, p. 797-800.
5. Antonov-Romanovskii V.V. On the Kinetics of the Crystal Phosphor Luminescence. - "Phys.status solidi", 1967, 19, p. 417-424.
6. Антонов-Романовский В.В. Мономолекулярная рекомбинационная люминесценция и ее "сдвигание" электрическим полем. - "Физ.твердого тела", 1969, II, № 10, с. 2827-2834.
7. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров. М.; "Наука", 1966. 324 с.
8. Пармон В.Н., Хайрутдинов Р.Ф., Замираев К.И. Формальная кинетика туннельных реакций переноса электрона в твердых телах. - "Физ.твердого тела", 1974, 16, № 9, с. 2572-2577.
9. Гайлитис А.А., Тале И.А. Кинетика туннельной люминесценции изолированных пар электронно-дырочных центров. - В сб.: Материалы XIX Совещания по люминесценции, ч. I (кристаллофосфоры). Рига, 1970, с. 64-67.
10. Тале И.А., Гайлитис А.А. Изучение диффузии и туннельной рекомбинации возбуждений в кристаллофосфорах автоматизированными неизотермическими методами. - "Изв. АН СССР. Сер.физ.", 1971, 35, № 7, с. 1336-1339.
11. Delbecq C.J., Toyozawa Y., Yuster P.H. Tunneling recombination of trapped Electrons and Holes in KCl:AgCl and KCl:TlCl. - "Phys.Rev.", 1974, B, 9, Nr. 10, p. 4497-4505.
12. Riehl N. Neue Ergebnisse Über Elektronentraps und "Tunnel-Nachleuchten" in ZnS. - "Festkörperprobleme", 1968, Berlin, Band 8, S. 232-253.
13. Döhler G.H. The Kinetics of Donor-Acceptor Transitions in ZnS Type Phosphors. - "Phys.status solidi (b)", 1971, 45, p. 705-719.

14. Гайлитис А.А. Зависимость кинетики туннельной люминесценции от взаимного распределения электронных и дырочных центров. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1973, 193, с. 17-23.
15. Bryant F.J., Hagston W.E., Radford C.J. The effects of preferential pairing and its detection using electron radiation damage. - "Proc. Roy. Soc." (London), 1971, A323, p. 127-148.
16. Williams F. Donor-Acceptor Pairs in Semiconductors. - "Phys. status solidi", 1968, 25, p. 493-512.
17. Витол И.К., Гайлитис А.А., Грабовскис В.Я. Закон Беккереля и оценка распределения изолированных пар электронно-дырочных центров по расстояниям между их компонентами. - "Уч. зап. Латв. ун-та", 1974, 208, с. 16-30.
18. Тале И.А., Миллер Д.К., Гайлитис А.А. Туннельная люминесценция в неактивированном KBr. - В сб.: Материалы XIX Совещания по люминесценции, ч. I (кристаллофосфоры). Рига, 1970, с. 179-182.
19. Нагорный А.А., Тале И.А. Туннельная люминесценция в кристалле KJ-Tl. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1973, 193, с. 27-43.
20. Боган Я.Р., Гайлитис А.А., Лейнерте-Нейланде И.Ф. Тушение туннельной люминесценции фотостимуляцией. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1974, 208, с. 3-15.
21. Боганс Я.Р., Балбис Я.А., Кандерс У.А., Лейнерте-Нейланде И.Ф., Миллер Д.К., Нагорный А.А., Тале И.А. Туннельная люминесценция чистых и активированных Tl и Ag щелочно-галогидных кристаллов. - "Изв. АН СССР. Сер. физ.", 1973, 37, № 4, с. 741-746.
22. Витол И.К. Метод парциальных светосумм для оценки расстояния миграции e , V_k , H дефектов от места их рождения. "Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук", 1973, № 4, с. 119.
23. Vitols I., Grabovskis V. Study of iodine and lithium concentration effects on radiation defect intrapair distances in KBr - "Lattice Defects in Ionic Crystals", 1973, Marseille, p. 178.
24. Грабовскис В.Я., Витол И.К. Расстояние между генетическими партнерами радиационных дефектов в KBr, определяемое методом парциальных светосумм. - "Изв. АН СССР. Сер. физ.", 1974, 38, № 6, с. 1223-1224.
25. Миллерс Д.К., Тале И.А. Определение некоторых параметров туннельной рекомбинации - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1974, 208, с. 36-42.
26. Галанян М.Д. К вопросу о влиянии концентрации на люминесценцию растворов. - КЭТО, 28, № 4, с. 485-495.
27. Onsager L., Stewart A.M. Asymptotic forms for luminescent intensity due to donor-acceptor pair recombination. - "J. Phys. C.: Solid State Phys", 1974, 2, p. 645-648.
28. Бляхман О.А. О законе затухания в модели донорно-акцепторных пар. - В кн.: Сборник научных трудов ВНИИ люминофоров, вып. 4. Ставрополь 1970, с. 103-107.

ФРАКЦИОННАЯ ФОТОСТИМУЛИРОВАННАЯ ТУННЕЛЬНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕФЕКТОВ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛСИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Обсуждаются возможности применения туннельной люминесценции в качестве зонда пространственного распределения дефектов. Показано, что с помощью фракционной фотостимулированной туннельной люминесценции можно определить взаимное пространственное распределение дефектов, между которыми сразу же после их создания туннельная рекомбинация не наблюдается. По частотным характеристикам фракционной фотостимулированной туннельной люминесценции оценены феноменологические параметры, характеризующие эффективность генерации и излучения туннельных пар. Изучено взаимное пространственное распределение T^{+} и V_K -центров и некоторые особенности электронной стадии механизма генерации пар $\{T^{+} - V_K\}$ в $KCl-Tl$.

В в е д е н и е

Топография (пространственное расположение) точечных дефектов во многих случаях играет важную роль в спектрально-кинетических явлениях люминесценции, а также дает ценные сведения о возможных механизмах создания радиационных дефектов. Туннельная рекомбинация (ТР) пространственно-разделенных дефектов, образующих так называемые туннельные пары, часто сопровождается туннельной люминесценцией (ТЛ), причем вероятность туннельного перехода в паре (это обратная величина среднего времени жизни туннельной пары) и энергия излучаемого кванта света зависят от взаимного расположения дефектов [1,2]. Таким образом ТЛ является хорошим зондом пространственного распределения тех дефектов, между которыми осуществляется излучательная ТР.

В настоящей работе рассмотрим возможности применять ТЛ для зондирования топографии туннельно-нерекомбинирующих дефектов.

Постановка задачи

Для анализа топографии радиационных собственных и примесных дефектов после предварительной обработки кристалла высокоэнергетическим возбуждением и "замораживания" термоактивированных процессов можно набор дефектов условно разделить на две группы: а) туннельно-рекомбинирующие, б) все остальные дефекты, между которыми ТР практически не наблюдается. Каждая группа дефектов характеризуется определенным пространственным распределением, которое для группы (а) изучалось многими авторами (см., напр., [3,4,5]). Оказывается, что изменением зарядовых состояний отдельных туннельно-рекомбинирующих дефектов можно на их базе создать новые туннельные пары [6], сохраняя прежнюю топографию структурных дефектов группы (б). Перераспределение локализованных на дефектах носителей заряда, в частности, осуществляется фотостимуляцией (ФС), поэтому дефекты группы (б) начинают проявляться в так называемой фотостимулированной туннельной люминесценции (ФСТЛ), исследование которой совместно с наблюдением ТР дефектов группы (а) позволяет расширить область применения ТЛ в качестве зонда взаимного расположения дефектов в кристалле.

Отметим еще один аспект. Известно, что при генерации туннельных пар, под взаимодействием высокоэнергетического возбуждения в щелочно-галогенных кристаллах (ШГК) участвуют электронные и ионные процессы. Качественный анализ создания туннельных пар при одновременной реализации электронной и дырочной стадии этого процесса затруднен, так как в настоящее время экспериментальные возможности не позволяют детально контролировать распад промежуточных электронных возбуждений. Исходя из этих соображений, эффективными следует считать методы, позволяющие наблюдать отдельно электронную и дырочную стадии образования туннельных пар. Так, например, роль свободного электрона, а также подвижной дырки [7] в процессе создания туннельной пары можно определить с помощью ФСТЛ.

Методика эксперимента

Проведенные исследования ТЛ в активированных ШК, а также результаты из работы [3] показали, что в разные моменты затухания ТЛ измеренные энергетические спектры (Е-спектры) в пределах ошибок эксперимента практически совпадают, поэтому путем измерения Е-спектра ТЛ трудно установить однозначную связь между энергией излучательных туннельных переходов и межкомпонентным расстоянием туннельных пар. Следовательно, в настоящей работе главное внимание уделяется изучению кинетических свойств ТЛ, так как с помощью общеизвестного соотношения [8]

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{r}{r_0} \quad (1)$$

где τ , r - среднее время жизни и межкомпонентное расстояние туннельной пары соответственно, τ_0 , r_0 - постоянные для всего ансамбля однотипных туннельных пар, можно из экспериментально полученного τ -спектра ТЛ определить пространственное распределение туннельных пар.

Под воздействием ФС на предварительно рентгенизованный кристалл возникает ФСТЛ, порождаемая туннельной рекомбинацией целого ансамбля однотипных туннельных пар. При исследовании кинетических свойств ФСТЛ была применена импульсная фотостимуляция (ИФС) и амплитудно-модулированная фотостимуляция (АМФС). В режиме ИФС наблюдается ФСТЛ туннельных пар всего ансамбля, поэтому для вычисления пространственного распределения туннельных пар используются кинетические характеристики так называемой интегральной ТЛ. Напротив АМФС позволяет выделить сравнительно узкие области из τ -спектра интегральной ФСТЛ. При каждой фиксированной частоте АМФС наблюдается отдельная фракция интегральной ФСТЛ, соответствующая ТР в парах с определенными межкомпонентными расстояниями. С помощью измерения частотной характеристики ФСТЛ нетрудно найти τ -спектр ФСТЛ и тем самым пространственное распределение соответствующих дефектов. Кроме того, деформация τ -спектра ФСТЛ во время АМФС позволяет оценить эффективность генерации туннельных пар в зависимости от их

межкомпонентного расстояния. Следовательно, главным достоинством АМФС по сравнению с ИФС является то, что ей соответствующая фракционная ФСТЛ позволяет непосредственно изучить спектрально-кинетические характеристики ТР и зависимость эффективности создания туннельных пар от их межкомпонентного расстояния.

Определение пространственного распределения туннельно-нерекombинирующих дефектов

В активированных ШГК после рентгенизации наблюдается ТЛ пар $\{A^0-V_K\}$ и $\{A^0-A^{2+}\}$ [9], которая эффективно стимулируется подсветкой в полосах поглощения электронных центров окраски [6]. Это связано с наличием в рентгенизованном кристалле таких A^+ -, A^{2+} - и V_K -центров, которые образуют так называемые ионизированные туннельные пары $\{A^+-V_K\}$ и $\{A^+-A^{2+}\}$. По крайней мере излучательные туннельные переходы в этих парах не обнаружены, поэтому A^+ -, A^{2+} -, V_K -центры, так же как и в пары не включенные электронные центры, представляют собой группу туннельно-нерекombинирующих дефектов. Таким образом топография ансамблей пар $\{A^+-V_K\}$ и $\{A^+-A^{2+}\}$, а также эффективность электронной стадии механизма генерации пар $\{A^0-V_K\}$ и $\{A^0-A^{2+}\}$ соответственно проявляются в ФСТЛ пар $\{A^0-V_K\}$ и $\{A^0-A^{2+}\}$. Так как кинетические свойства ФСТЛ этих пар во многом сходные, то ограничимся анализом ФСТЛ пар $\{A^0-V_K\}$, созданных фотостимуляцией на базе пар $\{A^+-V_K\}$.

Из сказанного следует, что задача определения топографии туннельно-нерекombинирующих дефектов сводится к созданию новых туннельных пар с той же топографией и к измерению им соответствующей ТЛ. Средние времена жизни туннельных пар в зависимости от расположения их образующих дефектов перекрывают временный интервал ориентировочно от 10^{-5} до 10^5 сек, поэтому для исследования малоинерционных фракций ФСТЛ с τ меньше 1 сек была применена амплитудно-модулированная фотостимуляция в виде П-образных импульсов, а для фракций с τ больше 1 сек использована импульсная фотостимуляция.

Рассмотрение кинетики ФСТЛ пар $\{A^{\circ}-V_K\}$ в рамках феноменологической теории рекомбинационных явлений [10], когда диффузия V_K -центров и остальные термоактивированные процессы "заморожены", упрощается при следующих предположениях:

а) в момент включения фотостимуляции в кристалле имеются изолированные пары $\{A^+-V_K\}$;

б) высвечивающее действие фотостимуляции на возбужденные пары $\{A^+-V_K\}^{\circ}$ (это пары $\{A^+-V_K\}$ после рекомбинации с электронами) из-за неэффективности этого процесса не учитывается;

в) интенсивность стимулирующего света принимается настолько малой, что изменениям концентраций пар $\{A^+-V_K\}$, а также центров рекомбинации и захвата можно пренебречь; при этом не происходит повторное высвобождение электрона из ловушки в течение одного импульса АМЭС.

При решении соответствующей системы кинетических уравнений [10] в отношении электронных центров - источника свободных электронов пар $\{A^+-V_K\}$ и $\{A^+-V_K\}^{\circ}$ в случае АМЭС с учетом вышеизложенных предположений получаем для пар $\{A^+-V_K\}$ следующее выражение

$$[\eta(r) \sigma(r) n(r,t)]_{r=r_0} \ln \omega_0 \tau = C(t) \rho(\tau, t) \tau, \quad (2)$$

где t - время, отсчитанное с момента включения АМЭС; $\sigma(r)$ и $\eta(r)$ - эффективное сечение рекомбинации электронов с парами $\{A^+-V_K\}$ и квантовый выход фракции соответственно при межкомпонентном расстройении r ; $n(r,t)$ - пространственное распределение пар $\{A^+-V_K\}$ по r ; $C(t)$ - некоторая медленно меняющаяся во времени функция, учитывающая взаимные концентрационные соотношения всех центров рекомбинации и захвата; $\rho(\tau, t)$ - τ -спектр ФСТЛ.

В настоящее время для регистрации слабых сигналов широко применяется метод синхронного детектирования. Можно показать, что частотная характеристика ФСТЛ, полученная этим методом при фазовом сдвиге опорного сигнала относительно АМЭС $\phi = 0$, и τ -спектр ФСТЛ связаны между собой формулой

$$\rho(\tau, t) \Big|_{\tau=\omega^{-1}} \approx \frac{\partial \bar{I}(\omega, t)}{\partial \left(\frac{1}{\omega}\right)}, \quad (3)$$

где ω - частота АМЭС, $\bar{I}(\omega, t)$ - частотная характеристика ФСТЛ.

Подставляя в соотношение (2) вместо $\rho(\tau, t)$ его приближенное выражение из формулы (3), получаем новое соотношение для распределения пар $\{A^+ - V_k\}$ по r

$$n_{\text{эфф}}(r, t) \Big|_{r=r_0 \ln \omega \tau_0} \approx -C(t) \frac{\partial \bar{I}(\omega, t)}{\partial \ln \omega}. \quad (4)$$

где $n_{\text{эфф}}(r, t) \equiv \eta(r) \sigma(r) n(r, t)$.

В самом деле соотношение (4) показывает, что измерением частотной характеристики ФСТЛ возможно определить некоторое эффективное распределение пар $\{A^+ - V_k\}$, учитывающее совместно с топографией A^+ и V_k -центров также свойства механизма генерации и излучения пар $\{A^0 - V_k\}$ в зависимости от их межкомпонентного расстояния.

При ИЭС наблюдается кинетика интегральной ФСТЛ пар $\{A^0 - V_k\}$, созданных во время ИЭС. Решение упомянутой системы кинетических уравнений при ИЭС в некоторой степени упрощается. Нетрудно показать, что эффективное распределение пар $\{A^+ - V_k\}$ в таком случае описывается формулой

$$n_{\text{эфф}}(r, 0) \Big|_{r=r_0 \ln \omega_0 t} \approx I(t) t, \quad (5)$$

где t - время, отсчитанное с момента прекращения ИЭС; $n_{\text{эфф}}(r, 0)$ - эффективное распределение пар $\{A^+ - V_k\}$ в момент включения ИЭС; $I(t)$ - интегральная ФСТЛ.

Если длительность ИЭС обозначать через Δt , то формула (5) пригодна при условии $t \gg \Delta t$.

Следует отметить, что в режиме ИЭС мы наблюдали суммарную ТЛ, которая складывается из фоновой ТЛ (рентгеновское послесвечение) и ФСТЛ. Для выделения ФСТЛ из суммарной ТЛ мы применяли метод двух кинетик, сущность которого заключается в следующем. Сначала измеряли контрольную кинетику фоновой ТЛ в достаточно большом временном интервале, при тех же начальных условиях таким же образом

определяли рабочую кинетику; только во время затухания фоновой ТЛ кратковременно включали ФС. Затем из рабочей кинетики вычитали контрольную. Полученная разница интенсивностей представляет собой кинетику ФСТЛ.

Аддитивность суммарной ТЛ контролировали по признаку ε , где

$$\varepsilon = \lim_{t \rightarrow \infty} [I_{\text{рад}}(t) - I_{\text{контр}}(t)]. \quad (6)$$

Такой способ выделения ФСТЛ мы считали корректным, если ε с нарастанием t стремился к нулю. Во всех измерениях при ИФС фоновая ТЛ и ФСТЛ соответствовали требованиям аддитивности по признаку ε .

Параметры $\sigma(r)$ и $\eta(r)$

Как отмечено, электронную стадию механизма генерации и излучение пар $\{A^0 - V_k\}$ в некоторой степени описывают феноменологические параметры $\sigma(r)$ и $\eta(r)$. Возможная зависимость этих параметров от межкомпонентного расстояния может внести существенные отклонения эффективного распределения пар $\{A^+ - V_k\}$ от их фактической топографии.

Анализ системы кинетических уравнений [10] показывает, что только при АМФС можно оценить зависимость $\sigma(r)$, так как фракционная ФСТЛ позволяет изучить кинетики разрушения отдельных фракций ансамбля пар $\{A^+ - V_k\}$. Через преобразование уравнения, описывающего разрушение этих пар во время АМФС, можно найти связь между эффективным сечением рекомбинации $\sigma(r)$ и частотной характеристикой ФСТЛ. Так как в выражение, определяющее параметр $\sigma(r)$, входит некоторая функция, в неявном виде зависящая от времени, но одинаковая для всех фракций пар $\{A^+ - V_k\}$, целесообразно для оценки эффективности генерации пар $\{A^0 - V_k\}$ использовать отношение параметров $\sigma(r)$ тех фракций пар $\{A^+ - V_k\}$, которые сравниваются. Таким образом при сравнении двух отличающихся по r фракций пар $\{A^+ - V_k\}$ получаем соотношение

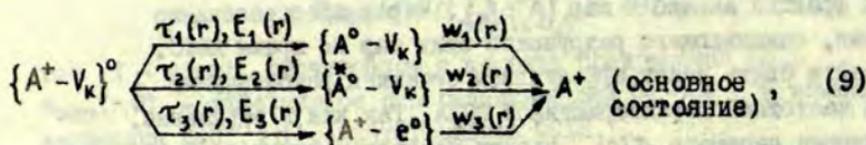
$$\frac{\sigma(r_1)}{\sigma(r_2)} \Big|_{\substack{r_1 = -r_0 \ln \omega_1 \tau_0 \\ r_2 = -r_0 \ln \omega_2 \tau_0}} = \frac{\frac{\partial}{\partial t} \left[\ln \frac{\partial \bar{I}(\omega, t)}{\partial \ln \omega} \Big|_{\omega = \omega_1} \right]}{\frac{\partial}{\partial t} \left[\ln \frac{\partial \bar{I}(\omega, t)}{\partial \ln \omega} \Big|_{\omega = \omega_2} \right]} \quad (7)$$

Параметр $\eta(r)$, т.е. квантовый выход флуоресценции нельзя определить из частотной характеристики ФСТЛ, тем не менее можно указать на те факторы, которые влияют на зависимость $\eta(r)$. По определению $\eta(r)$ имеет вид:

$$\eta(r) = \frac{\text{пары } \{A^+ - V_k\}^0, \text{ созданные путем ФС из всех пар } \{A^+ - V_k\} \text{ и излучающие квант света энергией } E_1(r) \text{ через время } \tau_1(r)}{\text{пары } \{A^+ - V_k\}^0 \text{ } r\text{-ой флуоресценции}} \quad (8)$$

где $E_1(r)$ и $\tau_1(r)$ - энергия туннельного перехода и среднее время жизни пар $\{A^+ - V_k\}$ r -ой флуоресценции.

После рекомбинации электрона с парой $\{A^+ - V_k\}$ формально возможны следующие три состояния возбужденной пары $\{A^+ - V_k\}^0$:



где $\tau_1(r), \tau_2(r), \tau_3(r)$ и $E_1(r), E_2(r), E_3(r)$ - среднее время жизни и энергия излученного кванта света при распаде соответствующих состояний пары $\{A^+ - V_k\}^0$; $w_1(r)$, $w_2(r)$ и $w_3(r)$ - нормированные вероятности, указывающие те доли пар $\{A^+ - V_k\}^0$, которые распадаются через соответствующие состояния; e^0 - экситон.

Наблюдаемая ТЛ соответствует ТР в парах $\{A^0 - V_k\}$, поэтому в случае несовпадения спектральных областей $E_1(r)$, $E_2(r)$ и $E_3(r)$ вероятность $w_1(r)$ в полной мере определяет квантовый выход $\eta(r)$. Если считать, что каждая пара $\{A^0 - V_k\}$ при распаде излучает квант света, то

$$\eta(r) = w_1(r). \quad (10)$$

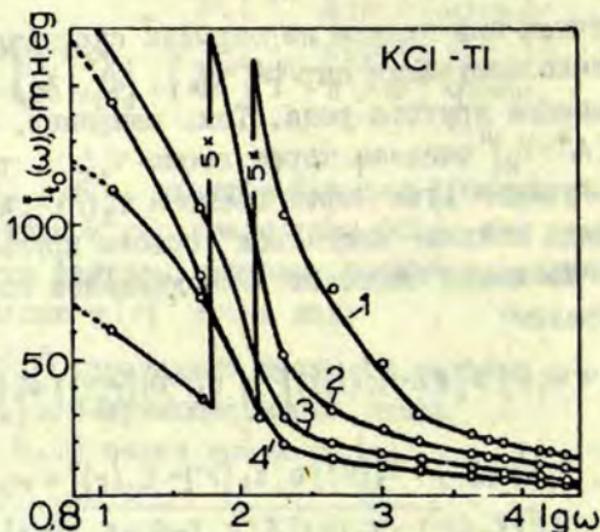
При частичном или полном перекрытии спектральных областей соответственно излучения пар $\{A^0 - V_K\}$, $\{A^0 - V_K\}$ и $\{A^+ - e^0\}$ появляются искажения другого рода. Так, например, если мы излучение пар $\{A^+ - V_K\}$ ожидаем через время $\tau_1(r)$, то некоторую их часть мы "увидим" уже через времена $\tau_2(r)$ и $\tau_3(r)$, когда в свою очередь должна "светиться" совсем другая фракция пар $\{A^0 - V_K\}$. На языке символов вышесказанное можно записать следующим образом:

$$\eta(r) = w_1(r) + [\sigma(r)n(r,t)]^{-1} \int_{r'} \sigma(r')n(r',t) \{w_2(r') \times \delta[\tau_2(r') - \tau_1(r)] \delta[E_2(r') - E_1(r)] + w_3(r') \times \delta[\tau_3(r') - \tau_1(r)] \delta[E_3(r') - E_1(r)]\} dr'. \quad (11)$$

Условия и результаты эксперимента

Были исследованы монокристаллы $KCl-Tl$, выращенные методом Кароулоса. По данным эмиссионного спектрального анализа концентрация активатора в монокристалле составляла 0,11 мол.%. Перед измерением ФСТЛ образец рентгенизовали трубкой БВ2- ω в течение 450 сек при температуре жидкого азота (режим рентгенизации - 50 кВ и 10 мА). Фотостимуляцию в полосе поглощения Tl^0 -центра при 1,8 эВ включали через 1350 сек после прекращения рентгенизации.

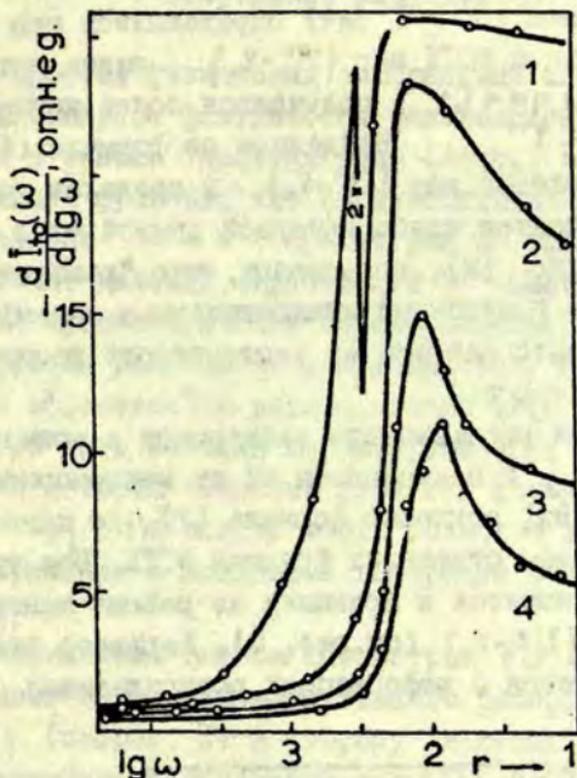
Отличающаяся термическая стабильность центров окраски, входящих в состав туннельных пар, позволяет выделить ТЛ ансамблей одностипных туннельных пар [II]. Таким образом после рентгенизации кристалла $KCl-Tl$ при температуре жидкого азота хорошо наблюдается ТЛ (максимум полосы при 2,9 эВ [II] пар $\{Tl^0 - V_K\}$). Возникновение ФСТЛ этих же пар объясняется наличием в предварительно рентгенизованном кристалле ионизированных пар $\{Tl^+ - V_K\}$, топографию которых, а также механизм генерации и излучения пар $\{Tl^0 - V_K\}$ мы изучали по вышерассказанной методике.



Р и с. 1. Частотные характеристики в разные моменты (сек) затухания ФСТЛ пар $\{Tl^0 - V_k\}$ предварительно рентгенизованного кристалла KCl-Tl.

1 - 100, 2 - 300, 3 - 600 и 4 - 900 сек после включения АМЭС.

Частотные характеристики (рис. 1) ФСТЛ пар $\{Tl^0 - V_k\}$ измеряли методом синхронного детектирования в частотном диапазоне 1-50 кГц в течение 1000 сек, считая с момента включения АМЭС. Полученные в разные моменты затухания ФСТЛ характеристики показывают, что фракции пар $\{Tl^0 - V_k\}$ со средним временем жизни τ меньше 5 мсек вносят гораздо меньший вклад в интегральную ФСТЛ, чем более инерционные фракции. Плоская часть частотных характеристик: при больших частотах АМЭС ($\omega > 10$ кГц) свидетельствует о наличии в интегральной ФСТЛ малоинерционных фракций, для выделения которых необходимая частотная область АМЭС превышает предел проведенных измерений ($\omega > 50$ кГц).



Р и с. 2. Эффективное распределение пар $\{Ti^+-V_k\}$ соответственно через 100 (1), 300 (2), 600 (3) и 900 сек (4) после включения АМЭС.

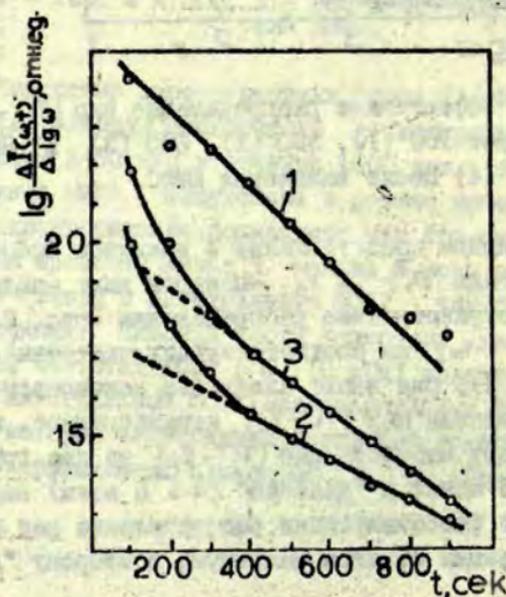
Более наглядное представление о взаимном пространственном расположении Ti^+ - и V_k -центров даст найденные по формуле (4) пространственные распределения (рис. 2) ионизированных пар $\{Ti^+-V_k\}$ из соответствующих частотных характеристик (см. рис. 1). Они имеют следующие закономерности:

а) распределение пар $\{Ti^+-V_k\}$ неравномерное, имеющий максимум разбивает ансамбль пар $\{Ti^+-V_k\}$ на две группы: "близкие" ($\tau < 5$ мсек) и "далекие" ($\tau > 5$ мсек) пары;

б) во время фотостимуляции распределение пар деформируется с последующим сдвигом максимума в сторону "далеких" пар.

Эффективное распределение пар $\{Tl^{+}-V_k\}$ с более удаленными компонентами ($\tau > 1$ сек) определяются при ИФС из кинетики интегральной ФСТЛ пар $\{Tl^{0}-V_k\}$, закон затухания которой ($I(t) \sim t^{-\alpha}$, $1 < \alpha < 1,1$) получается более крутым по сравнению с $I(t) \sim t^{-1}$. Найденное по формуле (5) эффективное распределение пар $\{Tl^{+}-V_k\}$ в пределах $\tau(r) = 10-4000$ сек, является слабо падающей кривой от r . Эти результаты, согласно [8], показывают, что "далекие" пары $\{Tl^{+}-V_k\}$ с более удаленными компонентами в ансамбле меньше, чем это следовало ожидать из хаотического распределения Tl^{+} и V_k -центров.

Оценка сечения рекомбинации электронов с ионизированными парами $\{Tl^{+}-V_k\}$ в зависимости от их межкомпонентного расстояния проведена, согласно формуле (7), по наклону касательных к кинетикам отдельных фракций ФСТЛ. Все три кинетики (рис. 3) относятся к фракциям из района максимума распределений пар $\{Tl^{+}-V_k\}$ (см. рис. 2). Характер этих кривых хорошо согласуется с деформацией распределения пар $\{Tl^{+}-V_k\}$.



Р и с. 3. Кинетики фракционной ФСТЛ пар $\{Tl^{0}-V_k\}$.

В τ -спектре интегральной ФСТЛ наблюдаемые фракции расположены соответственно в пределах: 1 - $(2,2-5) \cdot 10^{-3}$ сек, 2 - $(0,5-2) \cdot 10^{-2}$ сек, 3 - $(2-8) \cdot 10^{-2}$ сек.

Обсуждение результатов

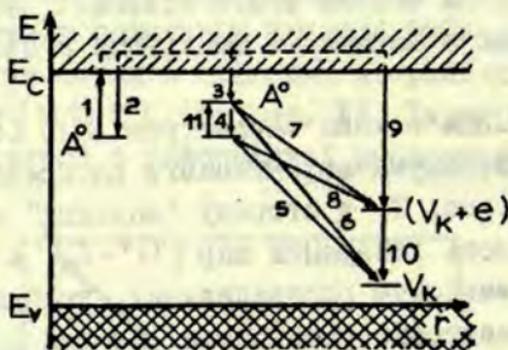
Из простых физических соображений следовало ожидать более равномерное фактическое распределение пар $\{Ti^{+}-V_k\}$, особенно в районе "далеких" пар (напр., в виде монотонно возрастающей функции, что соответствовало бы хаотическому распределению Ti^{+} - и V_k -центров по кристаллу), так как в достаточно далекой окрестности Ti^{+} -центра всевозможные места для автолокализации дырок равноправны, а количество мест с ростом расстояния увеличивается. Напомним, что отклонения эффективного распределения дефектов от фактического могут быть вызваны параметрами $\sigma(r)$ и $\eta(r)$, рассмотрение которых позволит уточнить форму распределения пар $\{Ti^{+}-V_k\}$. На основе этого возможно высказать некоторые соображения о механизме генерации и излучения пар $\{Ti^{\circ}-V_k\}$.

Приближенная оценка параметров $\sigma(r)$ (см. рис. 3), а также сдвиг максимума эффективного распределения пар $\{Ti^{+}-V_k\}$ (см. рис. 2) в сторону "далеких" пар показывает, что эффективность генерации пар $\{Ti^{+}-V_k\}^{\circ}$ в районе "близких" пар, включая максимум распределения, уменьшается с нарастанием межкомпонентного расстояния, но для фракций "далеких" пар при $\tau > 2 \cdot 10^{-2}$ сек начинает возрастать. Зависимость $\sigma(r)$ показывает, что явный недостаток "близких" пар и спад эффективного распределения в районе "далеких" пар не связаны с неэффективностью генерации пар $\{Ti^{+}-V_k\}^{\circ}$ соответствующих фракций.

Механизм излучения пары $\{Ti^{+}-V_k\}^{\circ}$ описывает квантовый выход фракции $\eta(r)$, анализ которого проведем согласно выражению (II). Из схемы (9) следует, что пары $\{Ti^{+}-V_k\}^{\circ}$ распадаются через состояния $\{Ti^{\circ}-V_k\}$, $\{Ti^{\circ}-V_k\}$ и $\{Ti^{+}-e^{\circ}\}$. Распад пар $\{Ti^{\circ}-V_k\}$ сопровождается ТЛ в $KCl-Tl$ (максимум полосы при 2,9 эВ), но в настоящее время не имеется достаточно обоснованных данных об E -спектре возможного излучения и его теплового тушения для пар $\{Ti^{\circ}-V_k\}$ и $\{Ti^{+}-e^{\circ}\}$.

Средние времена жизни $\tau_1(r)$, $\tau_2(r)$ и $\tau_3(r)$ из (9) соответствующих состояний пары $\{Ti^{+}-V_k\}^{\circ}$ при одном и

том же межкомпонентном расстоянии существенно отличаются. Понятно, что $\tau_2(r)$ и $\tau_3(r)$ гораздо меньше $\tau_1(r)$, так как они в значительной мере определяются средними временами жизни $\bar{\tau}_1^0$ -центра и релаксированного автолокализованного экситона (АЭ) соответственно. Таким образом ТР в парах $\{\bar{\tau}_1^0 - V_k\}$ возможна лишь в том случае, если $\tau_2(r)$ меньше или сравнимо со средним временем жизни $\tau_{\bar{\tau}_1^0}$ возбужденного состояния $\bar{\tau}_1^0$ -центра, поэтому вероятность $w_2(r)$ с ростом межкомпонентного расстояния должна уменьшаться, а начиная с некоторого r_k , когда $\tau_2(r_k) > \tau_{\bar{\tau}_1^0}$, резко падает. Тут же ожидается рост вероятности $w_1(r)$. Среднее время жизни состояния $\{\bar{\tau}_1^+ - e^0\}$, по-видимому, мало зависит от межкомпонентного расстояния и мало отличается от среднего времени жизни автолокализованного экситона в чистом КС1, что составляет примерно 10^{-6} сек.



Р и с. 4. Зонная модель ФСТЛ.

Переходы 1 и 2 относятся к генерации свободных электронов, остальные переходы показывают возможные механизмы рекомбинации зонных электронов с парами $\{\bar{\tau}_1^+ - V_k\}$ и ТР в парах $\{\bar{\tau}_1^+ - V_k\}^*$.

При несовпадении спектральных областей $E_1(r)$, $E_2(r)$ и $E_3(r)$ из формулы (II) получаем, что $\eta(r) = w_1(r)$. В этом случае недостаток "близких" пар частично "компенсирует" реакция $\{\bar{\tau}_1^+ - V_k\}^* \rightarrow \{\bar{\tau}_1^0 - V_k\}$, но в пределах максимума эффективного распределения пар $\{\bar{\tau}_1^+ - V_k\}$, когда $\tau_2(r) \approx \tau_{\bar{\tau}_1^0}$, эффективность этой реакции резко падает, однако увеличивает-

ся вероятность $w_1(r)$. Спад эффективного распределения в области "далеких" пар можно объяснить ростом эффективности реакции $\{Tl^+ - V_k\} \rightarrow \{Tl^+ - e^0\}$.

Если допустить, что $E_1(r)$, $E_2(r)$ и $E_3(r)$ по крайней мере частично перекрываются, то это затрагивает вопрос о механизме ТР в парах $\{Tl^0 - V_k\}$ и $\{Tl^+ - V_k\}$. Из зонной модели ФСТЛ (рис. 4) следовало ожидать, что релаксированное состояние АЭ, созданное переходами $\bar{3} + \bar{7}$, $\bar{3} + \bar{4} + \bar{8}$ и $\bar{5}$ в окрестности Tl^+ -центра, одинаково во всех случаях. Если ТР в парах $\{Tl^0 - V_k\}$ и $\{Tl^+ - V_k\}$ осуществлялась через релаксированное состояние автолокализованного экситона, возмущенное присутствием Tl^+ -центра, то излучение пар $\{Tl^+ - V_k\}$ во всех трех случаях в (9) спектрально должно совпадать. Отсюда следует, что некоторая часть "далеких" пар $\{Tl^+ - V_k\}$, определяющаяся вероятностью $w_3(r)$ из (9), проявлялась бы дополнительно к "близким" парам в области высоких частот АМФС. Однако этому противоречит эффект недостатка "близких" пар $\{Tl^+ - V_k\}$. Более вероятным поэтому кажется то, что ТЛ пар $\{Tl^0 - V_k\}$ и возможная ТЛ пар $\{Tl^+ - V_k\}$ возникают при переходах $\bar{3} + \bar{4} + \bar{5}$ и $\bar{3} + \bar{6}$ (рис. 4) соответственно, а экситонная люминесценция, соответствующая переходам $\bar{9} + \bar{10}$, подобно экситонной люминесценцией чистого КС1, из-за теплового тушения при 80 К не наблюдается [3].

З а к л ю ч е н и е

В активированных ШПК фотостимулированную туннельную люминесценцию можно использовать в качестве зонда пространственного распределения туннельно-нерекombирующих A^+ , A^{2+} и V_k -центров. Фракционная ФСТЛ позволяет, кроме того, изучить и электронную стадию механизма генерации пар $\{A^0 - V_k\}$ и $\{A^0 - A^{2+}\}$ в зависимости от их межкомпонентного расстояния.

Однако рекомбинационная и внутрицентровая люминесценция, возникающая при ФС кристалла, ограничивает применение ФСТЛ для исследования взаимного пространственного распреде-

ления дефектов. Интерпретация τ -спектра фотостимулированной люминесценции зависит от взаимного вклада ФСТЛ, рекомбинационной и внутрицентральной люминесценции.

"Близкие" пары $\{Ti^+ - V_K\}$ обладают сравнительно большим сечением рекомбинации $G(r)$, поэтому эффект недостатка "близких" пар в распределении пар $\{Ti^+ - V_K\}$ объясняется тем, что уже во время рентгенизации большинство "близких" пар $\{Ti^+ - V_K\}$ прорекомбинирует с электронами. Этот эффект усиливается по всей вероятности образованием пар $\{Ti^0 - V_K\}$ при ФС, возможная ТЛ которых спектрально не совпадает с ТЛ пар $\{Ti^+ - V_K\}$.

На основании анализа параметров $G(r)$ и $\eta(r)$ предполагается, что ион активатора Ti^+ в пределах размытия своей волновой функции экранирует V_K -центр от прямой рекомбинации с электронами, но V_K -центр в свою очередь обеспечивает сравнительно большое сечение рекомбинации электронов с парами $\{Ti^+ - V_K\}$. С ростом межкомпонентного расстояния экранирующее свойство Ti^+ -центра постепенно теряется и увеличивается вероятность разрушения пар $\{Ti^+ - V_K\}$ путем непосредственной рекомбинации свободных электронов с V_K -центрами пар $\{Ti^+ - V_K\}$. τ -спектры ФСТЛ, полученные при разных интенсивностях АМФС, в пределах ошибок эксперимента совпали. Это свидетельствует о том, что в проведенных экспериментах АМФС настолько слабая, что в течение одного импульса АМФС не происходит повторная делокализация электронов из центров захвата.

Авторы приносят глубокую благодарность Д.К.Миллеру за ценные замечания и И.Ф.Лейнерте-Нейланде за предоставление результатов измерений кинетики ФСТЛ при ИФС.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Delbecq C.J., Ghosh A.K., Yuster P.H. Trapping and Annihilation of Electrons and Positive Holes in $KCl-TlCl$. - "Phys.Rev.", 1966, 151, p. 599-609; "Bull.Am.Phys.Soc.", 1964, 6, p. 629.

2. Боган Я.Р. Туннельная люминесценция чистых и активированных Tl и Ag щелочно-галогидных кристаллов. - "Изв.АН Латв.ССР. Сер.физ. и техн.наук", 1969, 3, с.57-62.
3. Боган Я.Р. Знак и кинетика рекомбинационной люминесценции щелочно-галогидных кристаллов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Рига, 1969.
4. Витол И.К., Гайлитис А.А., Грабовскис В.Я. Закон Беккереля и оценка распределения изолированных пар электронно-дырочных центров по расстояниям между их компонентами. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, 208, с. 16-30.
5. Гайлитис А.А. Зависимость кинетики туннельной люминесценции от взаимного распределения электронных и дырочных центров. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1973, 193, с. 17-23.
6. Боганс Я.Р., Лейнерте-Нейланде И.Ф., Кандерс У.К. Процессы генерации и разрушения пар в щелочно-галогидных кристаллах. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1973, 193, с. 138-150.
7. Осминин В.С. Оптическая делокализация дырок с Tl^{2+} -центров в $KCl-Tl$. Зависимость от концентрации активатора. - "Физ.твёрдого тела", 1974, 16, № 2, с.560-561.
8. Thomas D.G., Hopfield J.J., Augustyniak W.H. Kinetics of Radiative Recombination at Randomly Distributed Donors and Acceptors. - "Phys.Rev., A", 1965, 140, p. 202-220.
9. Боганс Я.Р., Валбис Я.А., Кандерс У.К., Лейнерте-Нейланде И.Ф., Миллер Д.К., Нагорный А.А., Тале И.А. Туннельная люминесценция чистых и активированных Tl и Ag щелочно-галогидных кристаллов. - "Изв.АН СССР. Сер.физ.", 1973, 37, с. 741-746.
10. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М., "Наука", 1966. 324 с.
11. Боганс Я.Р., Лейнерте-Нейланде И.Ф., Кандерс У.К. Туннельная люминесценция кристаллов $KCl-Tl$ и $NaCl-Ag$. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1973, 193, с. 4-16.

Д.К.Миллерс, Я.Я.Аболиньш, Э.А.Бауманис

ОБРАЗОВАНИЕ F_2 -ЦЕНТРОВ В KCl ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Обсуждены возможные механизмы образования F_2 -центров при низких температурах. Предложено, что образование F_2 -центров происходит при непосредственном создании двух F-центров в соседних анионных узлах. Малая концентрация F_2 -центров в KCl после импульсного возбуждения объяснена хаотическим распределением F-центров по объему кристалла. Показано, что F-центры после их создания при низких температурах остаются локализованными.

В в е д е н и е

Облучение щелочно-галогидных кристаллов (ШГК) ионизирующей радиацией приводит к появлению в них целого набора радиационных дефектов [1]. Некоторые из них (F и H-центры) являются первичными продуктами радиализа [2-4], а другие возникают вследствие взаимодействия первичных радиационных дефектов. Образование F_2 -центров также является вторичным процессом, для которого предложено два механизма [5,6], включающих перемещение (диффузию) анионных вакансий или F-центров.

Образование F_2 -центров при низких температурах, когда диффузия анионных вакансий и F-центров исключена, возможно путем создания двух F-центров в соседних анионных узлах кристаллической решетки. При хаотическом распределении F-центров по объему кристалла вероятность создания двух F-центров в соседних анионных узлах подчиняется распределению Пуассона и может быть вычислена. Следовательно, при известных концентрациях F-центров могут быть вычислены концентрации F_2 -центров. Сравнение вычисленных концен-

трагий F_2 -центров с экспериментально определенными [7] показывает, что последние аномальны? большие.

В работе [8] предложено объяснить накопление аномально больших концентраций F_2 -центров при низких температурах тем, что F -центр при его создании может совершить один или несколько прыжков по анионным узлам и, встретив другой F -центр, образовать F_2 -центр. Другой механизм образования F_2 -центров и более сложных агрегативных центров рассмотрен в работе [9]. При этом механизме учитывается повышенная вероятность образования F_2 -центров в тех областях кристалла, в которых вследствие туннельной рекомбинации созданы повышенные концентрации F -центров [I0, II].

В настоящей работе обсуждаются результаты эксперимента, проведенного с целью выяснить природу механизма образования F_2 -центров при низких температурах.

Методика эксперимента

Исследуемые образцы кристалла KCl размером $7 \times 7 \times 0,8 \text{ мм}^3$ выкальвивали из большого блока монокристалла, выращенного по методу Киропулоса в воздухе. Концентрации случайных примесей (Na меньше $8 \cdot 10^{-3}$ мол.%, Ca, Ba, Sr меньше 10^{-3} мол.%) определены методом эмиссионного спектрального анализа.

Образец помещали в криостат для оптических исследований. Температуру образца контролировали вклеенной в него медноконстантановой термопарой. Образец облучали при 80 К мощным кратковременным пучком быстрых электронов, т.е. электронным импульсом (энергия электронов $\sim 240 \text{ кэВ}$, длительность облучения $\sim 10^{-5}$ сек, средний ток в импульсе $\sim 500 \text{ А}$). Источником электронов служил многоострый латунный автоэмиссионный катод, помещенный в вакуум и питаемый от генератора импульсных напряжений, собранного по схеме Аркадьева-Маркса ([12], с.135-141). После однократного облучения образца измеряли спектр поглощения. Концентрацию F -центров определяли по формуле Декстера [13], глубину проникновения электронов в образец - по данным, опубликованным в работах [14, 15].

Результаты и их обсуждение

В спектре поглощения образца, облученного при 80 К электронным импульсом (см. рис.), не обнаружена полоса поглощения, обусловленная присутствием F_2 -центров. Оценка чувствительности метода измерения позволяет утверждать, что концентрация F_2 -центров значительно меньше 10^{16} см^{-3} . Концентрация F -центров составляет $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

После продолжительного облучения образца рентгеновскими лучами при 80 и 5 К [7, 16], если концентрация F -центров в нем достигает $2,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, получена концентрация F_2 -центров, превышающая 10^{16} см^{-3} (концентрация F_2 -центров по результатам из работы [16] оценена, используя данные, приведенные в работе [17] для соотношения концентраций F - и F_2 -центров).

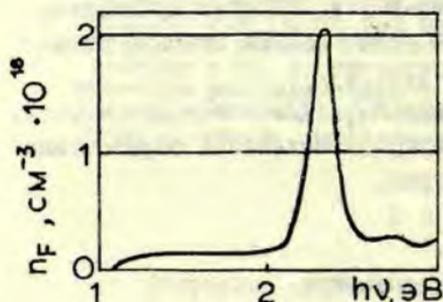


Рис.

В обоих случаях концентрации F -центров весьма близки, но в то же время концентрации F_2 -центров отличаются.

Согласно механизму, предложенному авторами работы [8] и включающему миграцию F -центра после его рождения, вероятность образования F_2 -центров зависит от концентрации F -центров и числа их прыжков по анионным узлам, но не зависит от интенсивности облучения. В рамках этого механизма несоответствие концентраций F_2 -центров в случаях облучения образца рентгеновскими лучами [7, 8] и электронным импульсом может быть объяснено лишь различным числом прыжков F -центров по анионным узлам в обоих случаях. Выполнение последнего предположения маловероятно, так как создание F -центров происходит одним и тем же механизмом [1] в различные эффективности образования F_2 -центров нельзя связать со степенью подвижности F -центров: она в обоих случаях одинакова.

Следовательно результаты эксперимента показывают, что при низкой температуре после образования большинство (возможно все) F-центров остаются неподвижными.

Механизм образования F₂-центров, предложенный в работе [9], основан на том, что вследствие туннельной рекомбинации радиационные дефекты (в том числе и F-центры) распределяются по объему кристалла неравномерно, т.е. существуют скопления радиационных дефектов. В скоплениях F-центров их концентрация гораздо выше средней по всему кристаллу, и вероятность образования F₂-центров большая. Из работ [9,10] следует, что процесс формирования скоплений сложный и зависит от скорости накопления F-центров. При малых скоростях накопления F-центров должны формироваться отчетливо выраженные скопления с высокой локальной концентрацией F-центров. При больших скоростях накопления F-центров скопления менее выражены, распределение центров по объему кристалла более близкое к хаотическому. Полностью хаотическое распределение F-центров должно наблюдаться, если их накопление происходит за время, меньшее или сравнимое со временем осуществления туннельной рекомбинации между F-центрами и прочными центрами, расположенными в соседних анионных узлах кристаллической решетки. Согласно данным работы [18] это время составляет около 10⁻⁶ сек. Следовательно, если время накопления F-центров составляет 10⁻⁵ сек (при облучении электронным импульсом), то ожидается распределение F-центров по объему кристалла, близкое к хаотическому. Расчет концентрации F₂-центров, с учетом того, что вероятность их образования подчиняется распределению Пуассона, дает 4 · 10¹⁴ см⁻³ при концентрации F-центров 2 · 10¹⁸ см⁻³. Столь малая концентрация F₂-центров в проведенном эксперименте не могла быть зарегистрирована из-за недостаточной чувствительности аппаратуры.

Большие концентрации F₂-центров [7,16] объясняются тем, что во время продолжительного облучения образца рентгеновскими лучами происходит формирование скоплений F-центров и увеличивается вероятность образования F₂-центров.

Из результатов эксперимента и проведенного анализа следует, что в области температур, когда диффузия анионных вакансий и F-центров отсутствует, по соотношению концентраций F_2 - и F-центров можно судить о распределении F-центров по объему кристалла.

В ы в о д н

F-центры, образовавшиеся при низких температурах, остаются неподвижными, и образование F_2 -центров происходит при непосредственном создании двух F-центров в соседних анионных узлах кристаллической решетки.

При одинаковых средних концентрациях F-центров их распределение по объему кристалла более близкое к хаотическому в тех случаях, когда накопление F-центров осуществлено с большей скоростью.

В случаях, когда исключена диффузия анионных вакансий и F-центров, по соотношению концентраций F_2 - и F-центров можно судить о хаотичности распределения F-центров по объему кристалла.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Sonder E., Sibley W.A. Defect Creation by Radiation in Polar Crystals. - In: Point Defects in Solids edited by Crawford J.B. and Slifkin L.M., Plenum, New-York, 1972, 1, ch.4, p.201-290.

2. Ueta M., Kondo Y., Hirai M., Yoshinari T. F Center Formation in KCl Crystals by Pulsed Electron Beam at 80 K. - "J.Phys.Soc.Japan", 1969, 26, p.1000-1006.

3. Hirai M., Kondo Y., Yoshinari T., Ueta M. Color Center Formation and Bleaching in KCl and NaCl by Electron Pulse at 15 K. - "J.Phys.Soc.Japan", 1971, 30, p.440-448.

4. Kondo Y., Hirai M., Ueta M. Transient Formations of Color Centers in KBr Crystals under the Pulsed Electron Beam. - "J.Phys.Soc.Japan", 1972, 33, p.151-157.

5. Lüty F. Farbenzentrenassoziate mit (100) Symetrie (A und B - Zentren). - "Z.Phys.", 1961, 165, S.17-33.
6. Schneider I., Rabin H. Ionized Electron Centers in Alkali Halide Crystals. - "Phys.Rev.", 1965, 140, p.1983-1991.
7. Faraday B.J., Rabin H., Compton W.D. Evidence for the Double F Model of the M Center. - "Phys.Rev.Letters", 1961, 2, p.57-59.
8. Seager C.H., Welch D.O., Royce B.S.H. Conversion and Equilibrium between F- and F₂-Centers in X - Irradiated KCl. - "Phys.status solidi (b)", 1972, 49, p.609-617.
9. Тале И.А., Миллерс Д.К., Котомин Е.А. Роль туннельной рекомбинации в низкотемпературном накоплении F-центров. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, 208, с.43-51.
10. Миллерс Д.К., Тале И.А. Определение некоторых параметров туннельной рекомбинации. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, 208, с.36-42.
11. Millers D.K., Tale I.A. Tunnel Effect and Accumulation of F-centers in KCl. - "Lattice Defects in Ionic Crystals", Marseille, 1973, p.146.
12. Месяц Г.А. Генерирование мощных наносекундных импульсов. М., "Советское радио", 1974. 255 с.
13. Dexter D.L. Absorption of Light by Atoms in Solids. - "Phys.Rev.", 1965, 101, p.48-55.
14. Herzmann F., Pinard P. The Penetration of Electrons in Alkali Halide Single Crystals and the Effect of Moniform Irradiation on Colour Centre Growth Curves. - "J.Phys., C: Solid State Phys.", 1970, 3, p.1037-1046.
15. Calverd A.M. Tubbs M.R. Colour Centres in Electron Irradiated Sodium Bromide. - "Phys.status solidi (b)", 1971, 45, p.K65-K68.
16. Faraday B.J., Compton W.D. Color Centers in KCl and KBr by Prolonged X Irradiation at Low Temperatures. - "Phys. Rev.", 1965, 138, p.A893-A911.
17. Soul P.B. F-Centre Saturation Phenomena in KCl during Low-Energy Electron Irradiation. - "Phys.status solidi", 1970, 42, p.801-812.
18. Ueta M. Color Center Studies in Alkali Halides by Pulsed Electron Beam Irradiation. - "J.Phys.Soc.Japan", 1967, 23, p.1265-1279.

П. Д. Алексеев, Л. И. Алексеева,
П. С. Ивахненко, Е. И. Шуралева ^х

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КИНЕТИКИ РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КС1-Еu

Одновременно изучена кинетика рентгенолюминесценции (РЛ) и внутрицентрового примесного свечения (ФЛ) в зависимости от времени облучения рентгеновскими лучами в кристаллах КС1-Еu с различным содержанием примеси в температурном интервале 90-340 К. Характерной особенностью кинетики РЛ в данных условиях является первоначальное нарастание интенсивности РЛ с последующим спадом. В процессе рентгенизации интенсивность ФЛ монотонно уменьшается.

Анализ кинетических кривых показал, что процесс разгорания описывается двумя экспонентами, так же как уменьшение ФЛ. Оптимальная температура эффективности разгорания РЛ около 290 К. Медленная экспонента связывается с образованием дырочных примесных центров рекомбинации.

Спадающая часть кинетической кривой интенсивности РЛ аппроксимируется одной экспонентой. Скоростная константа этой экспоненты совпадает с скоростной константой медленной составляющей ФЛ. Установлена связь между уменьшением интенсивностей ФЛ и РЛ и увеличением окрашиваемости КС1-Еu, что хорошо согласуется с предположением о стабилизации междоузельных атомов галогена на примесных центрах свечения; последние при этом перестают участвовать в процессах люминесценции.

Составлена и решена в квазистационарном приближении система дифференциальных уравнений, описывающих преобразование примесных центров. Полученные аналитические зависимости измерения интенсивностей РЛ и ФЛ хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Изучение механизма рентгенолюминесценции (РЛ) щелочно-галогидных кристаллов с Eu^{++} показало [1-4], что этот вид свечения имеет рекомбинационный характер, причем примесные центры $\text{Eu}^{++} V_c^-$ [5] (V_c^- - катионная вакансия) в

^х Сотрудники Научно-исследовательского института прикладной физики при Иркутском государственном университете им. А. А. Адамова.

определенных температурных интервалах могут захватывать как дырки, так и электроны [6,7]. Имеются данные [8] о том, что в процессе облучения ионизирующей радиацией в щелочно-галлоидных кристаллах с Eu^{++} изменение интенсивности РЛ происходит по сложной кривой с максимумом; одновременно с этим падает интенсивность внутрицентрового примесного свечения (ФЛ), что свидетельствует о преобразовании центров свечения. В работе [9] описывается математическая модель электронно-дырочных процессов в щелочно-галлоидных кристаллах с примесью, учитывающая, с одной стороны, ионизацию центров свечения и ингибирование этих центров, с другой. Для описания интенсивности РЛ $I_{\text{РЛ}}$ была получена формула [10]:

$$I_{\text{РЛ}} = I_{\text{РЛ}}^{\infty} (1 - e^{-kt}) + \frac{\delta k V^{\infty}}{k - \varphi} [e^{-\varphi t} - e^{-kt}], \quad (1)$$

согласно которой проанализированы кривые $I_{\text{РЛ}} = f(t)$ для двух предельных случаев при условии $k \gg \varphi$:

$$1) \text{ если } t \leq t_0, \text{ тогда } I_{\text{РЛ}}^I = I_{\text{РЛ}}^{\text{max}} (1 - e^{-kt}); \quad (2)$$

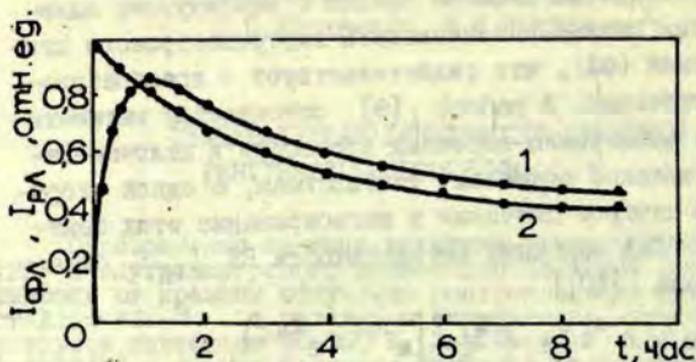
$$2) \text{ если } t \geq t_0, \text{ тогда } I_{\text{РЛ}}^{II} = I_{\text{РЛ}}^{\text{max}} - (I_{\text{РЛ}}^{\text{max}} - I_{\text{РЛ}}^{\infty}) e^{-\varphi t}, \quad (3)$$

где t_0 - время облучения, необходимое для достижения максимального значения РЛ ($I_{\text{РЛ}}^{\text{max}}$), k и φ - скоростные константы разгорания и затухания РЛ, $I_{\text{РЛ}}^{\infty}$ - стационарная интенсивность РЛ, достигаемая в конце облучения, $\delta V^{\infty} = I_{\text{РЛ}}^{\text{max}} - I_{\text{РЛ}}^{\infty}$.

В настоящей работе обсуждаются закономерности изменения интенсивности РЛ в зависимости от изменения температур для кристаллов KCl-Eu с различной концентрацией европия, а также уточнение механизма РЛ в этих кристаллах.

Получены экспериментальные кинетические кривые европиевой РЛ и ФЛ (максимум излучения при длине волны 419 нм) в процессе облучения KCl-Eu рентгеновскими лучами (трубка БСВ-2W, 40 кВ, 10 мА, алюминиевый фильтр толщиной 0,5 мм) в течение 10-12 часов при температурах от 90 до 340 К. ФЛ возбуждалась ультрафиолетовым светом с длиной волны 340 нм через монохроматор. Кристаллы KCl-Eu , выращенные по методу Стокбаргера, содержали европия от 0,006

до 0,05 вес.%. Типичные кривые изменения интенсивностей РЛ и ФР в зависимости от времени рентгенизации при 343 К приведены на рис. 1.



Р и с. 1. Изменение интенсивности примесной рентгенолюминесценции (кривая 1) и фотолюминесценции (кривая 2) в процессе рентгенизации при 343 К образцов KCl с 0,05 вес.% Eu.

Подобного вида кинетические кривые получаются и при других температурах. Исключение составляют температуры 90 и 110 К, при которых кинетика РЛ изменяется: сильно затягивается разгорание и лишь незначительное уменьшение интенсивности РЛ наблюдается на далеких стадиях облучения (~ 8-9 часов), а в кристаллах с большой концентрацией европия оно вообще отсутствует.

Все экспериментальные кривые были проанализированы по формулам (2) и (3) и определены скоростные константы разгорания и затухания РЛ k и φ .

Установлено, что процесс разгорания свечения имеет три составляющие, две из которых описываются экспонентами со скоростными константами k_1 и k_2 . Третья составляющая не проанализирована, так как она имеет очень короткое время разгорания, а в настоящем эксперименте регистрация интенсивности РЛ началась с 2 секунд после включения рентгеновской трубки. Независимо от содержания примеси время

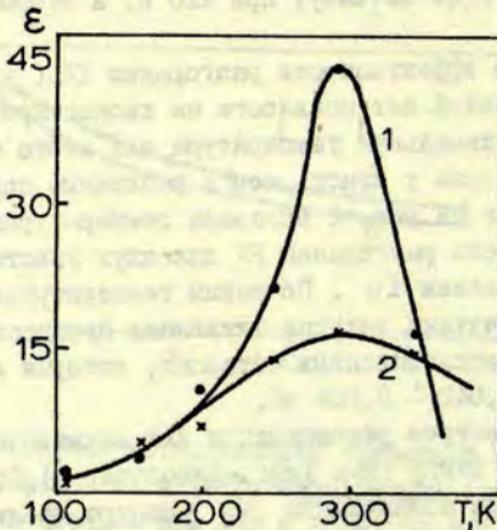
разгорания интенсивности РЛ увеличивается с понижением температуры. Так, например, в кристалле с содержанием европия 0,005 вес.% время разгорания первой составляющей растёт с 2 минут при 340 К до 10 минут при 110 К, а второй — с 25 до 190 минут.

Определение эффективности разгорания РЛ (ϵ — произведение максимальной интенсивности на скоростную константу) показало, что оптимальная температура для этого процесса, т.е. 290 К, одинакова у кристаллов с различным содержанием Eu^{++} . Для примера на рис. 2 показана температурная зависимость эффективности разгорания РЛ для двух кристаллов с различным содержанием Eu . По таким температурным зависимостям была подсчитана энергия активации процесса разгорания РЛ для всех исследованных образцов, которая оказалась равной $E_{\text{рл}} = 0,042 \pm 0,006$ эВ.

Поскольку центром рекомбинации для электронной РЛ является примесной центр типа Хайса-Никольса [4,15], который образуется при локализации $V_{\text{К}}$ -центра на диполе $\text{Eu}^{++}V_{\text{С}}^{-}$, можно было ожидать, что полученное значение энергии активации будет характеризовать подвижность $V_{\text{К}}$ -центров. Но этого не получилось, да и оптимальная температура для этого процесса слишком высока. Мы предполагаем, что эта энергия необходима для образования примесного центра типа Хайса-Никольса: $V_{\text{К}}$ -центр должен подойти к примеси, изменить свою ориентацию и занять катионную вакансию.

Анализ кинетической кривой РЛ для $t > t_0$ дал следующие результаты: 1) кривая описывается одной экспонентой со скоростной константой $\varphi_{\text{рл}}$, которая почти не изменяется с температурой, но чувствительна к содержанию примеси; 2) эффективность процесса уменьшения РЛ не имеет четкой температурной зависимости и, как уже отмечалось ранее, при 90 К в образцах с большим содержанием европия равна нулю.

Поскольку одновременно с понижением интенсивности РЛ наблюдается и уменьшение интенсивности ФЛ, естественно было проанализировать и кинетические кривые ФЛ. В отличие от РЛ они описываются двумя экспонентами, уменьшение интенсивности имеет место и при 90 К в кристаллах с любым



Р и с. 2. Зависимость изменения эффективности разгорания РЛ от температуры.

1 - KCl с 0,05 вес.%Eu; 2 - KCl с 0,007 вес.%Eu.

содержанием примеси европия.

Медленная экспонента уменьшения интенсивности ФЛ имеет скоростную константу $\psi_{\text{ФЛ}}$ того же порядка, что и РЛ, и также изменяется с температурой в пределах ошибки измерений. Средние значения ψ и $\psi_{\text{ФЛ}}$ даны в таблице. Быстрая экспонента уменьшения интенсивности характеризуется скоростной константой δ^{-1} , которая сильно зависит от температуры (оптимальный интервал 200–243 К). Эффективность процесса ингибирования ФЛ (для медленной экспоненты) имеет два максимума около 160 и 290 К. Более четко выражен низкотемпературный максимум.

Т а б л и ц а

Средние значения констант поглощения РЛ и ФЛ
в KCl с различным содержанием Eu

C_{Eu} , вес. %	0,007	0,014	0,05
$\varphi_{РЛ}$, час ⁻¹	0,30	0,37	0,50
$\varphi_{ФЛ}$, час ⁻¹	0,31	0,35	0,42

Теперь рассмотрим причины такого поведения ФЛ в процессе рентгенизации. Уменьшение числа примесных центров $Eu^{++}V_C^-$ может произойти по четырем причинам: 1) захват электронов с образованием Eu^+ или Eu^0 ; 2) захват дырки с ионизацией Eu^{++} до Eu^{+++} ; 3) стабилизация нескольких интерстициалов рядом с центром; 4) радиационно-стимулированная диффузия, приводящая к агрегации центров, т.е. к образованию $n(Eu^{++}V_C^-)$.

Какие же из этих возможностей осуществляются в кристаллах KCl - Eu?

1. Известно [7, 11-14], что центр $Eu^{++}V_C^-$ может захватить электрон, образуя центры $Eu^+V_C^-$; Eu^+ ; $Eu^+V_C^0$. Вполне возможно и дальнейшее преобразование $Eu^{++} + e^- \rightarrow Eu^0$ [3] по аналогии с образованием Mn^0 , Pb^0 и Mg^0 [16-18].

2. В работе [19] усматривается возможность ионизации Eu^{++} в процессе рентгенизации KCl - Eu, однако наши попытки обнаружить свечение Eu^{+++} в рентгенизованных щелочно-галогидных кристаллах с Eu^{++} не дали положительных результатов [4]. Другим доказательством невозможности дальнейшей ионизации Eu^{++} служит следующий экспериментальный факт. Кристаллы KCl, KBr и KI с Eu^{++} были облучены рентгеновскими лучами при температурах, при которых V_K -центры стабильны. Последующий нагрев выше температуры делокализации V_K -центров приводит к значительному увеличению интенсивности РЛ и фотостимулированной люминесценции,

что интерпретировалось как результат увеличения числа дырочных примесных центров [2]. Одновременные измерения интенсивности ФЛ показали, что в области наибольшего подъема рекомбинационной люминесценции интенсивность ФЛ не изменяется, т.е. не происходит ионизация Eu^{++} , а образование примесных центров $\text{Eu}^{++}\text{V}_c^-$ не сопровождается изменением интенсивности ФЛ.

3. Было высказано предположение [8], что стабилизация комплементарных к F-центрам дефектов около ионов Eu^{++} приводит к образованию центров безызлучательной рекомбинации, вследствие чего интенсивность РЛ падает со временем облучения. Такая стабилизация для междоузельных атомов галлода около одно- и двухвалентных катионозаменяющих примесей известна [20]. В работе [21] уменьшение таллиевого свечения при облучении электронами объясняется ингибированием активатора H-центрами. Учитывая все сказанное, мы считаем, что стабилизация интерстициалов около ионов Eu^{++} вполне вероятный процесс, который приведет к ингибированию центров свечения и, следовательно, к уменьшению интенсивности РЛ.

4. В необлученных кристаллах при отжиге происходит агрегация центров $\text{Eu}^{++}\text{V}_c^-$ [22,23]. Этот процесс приводит к уменьшению интенсивности ФЛ [24,25]. При облучении ионизирующим излучением также возможен отжиг дефектов, который обуславливается радиационно-стимулированной диффузией. Однако в нашем случае этот процесс, если и имеет место, то играет незначительную роль, так как эффективность подавления интенсивностей РЛ и ФЛ при 290 и 340 К почти не изменяется, тогда как процесс агрегации при температуре 340 К в необлученных кристаллах идет более интенсивно.

Подводя итоги обсуждения результатов экспериментальных данных, следует отметить, что имеются некоторые расхождения с моделью, положенной в основу этого анализа [9]. Экспериментальные данные оказались сложнее; в них обнаруживается влияние захвата примесью не только междоузельных атомов галлода, но и электронов. Только привлекая электронное преобразование европиевых центров, можно объяснить ки-

ветческие кривые ФЛ при низких температурах. При 90 К, как уже отмечалось ранее, центр $\text{Eu}^{++}\text{V}_c^-$ локализует электрон, что в свою очередь приводит к уменьшению интенсивности ФЛ. Рекомбинация дырки с таким электронным центром дает квант РЛ того же спектрального состава, что и в электронном рекомбинационном процессе. В кристаллах с большим содержанием европия эффект электронного захвата настолько велик, что подавляет генерацию F-центров [26], но не приводит к уменьшению интенсивности РЛ. В кристаллах с меньшим содержанием Eu^{++} преобладает стабилизация междоузельных атомов галоида, так как наблюдается увеличение окрашиваемости по сравнению с чистым кристаллом и на кинетической кривой РЛ видно уменьшение интенсивности свечения.

Учитывая установленные закономерности РЛ и ФЛ для $\text{KCl}-\text{Eu}$, механизм РЛ и причины, приводящие к подавлению свечения, для описания электронных и дырочных процессов в щелочно-галогидных кристаллах с Eu^{++} можно записать следующую систему кинетических уравнений:

$$\frac{dV}{dt} = \gamma A - \beta_v V; \quad (4)$$

$$\frac{dA}{dt} = -\delta A - k'A + kA^+ + \delta'A^- - \frac{dV}{dt}; \quad (5)$$

$$\frac{dA^+}{dt} = \delta A - kA^+; \quad (6)$$

$$\frac{dA^-}{dt} = k'A - \delta'A^-; \quad (7)$$

$$I_{\text{РЛ}} = kA^+ + \delta'A^-; \quad (8)$$

$$I_{\text{ФЛ}} = \alpha (A_0 - A^- - V), \quad (9)$$

где A^0, V, A, A^+, A^- - соответственно, концентрации примесных центров до облучения, ингибированных центров, непретворенных ионов европия (Eu^{+2}), дырочных примесных центров $\text{Eu}^{+2}V_c^-e^+$ и Eu^+ -центров, причем между ними имеется следующее соотношение $A_0 = A + V + A^+ + A^-$; γ и β_v - вероятности создания и разрушения ингибированных V -центров; δ и k - вероятности образования A^+ -центра и электронной излучательной рекомбинации на этом центре; k' и δ' - вероятности захвата электрона A^- -центром и излучательной рекомбинации дырки на A^- -центре; χ - константа, характеризующая вероятность внутривещного возбуждения.

Для получения аналитических зависимостей $I_{\text{РЛ}}(t)$ и $I_{\text{ФЛ}}(t)$ воспользуемся приближениями, принятыми в работе [9], дополнив условие $A \gg A^+$ условием $A \gg A^+ + A^-$, учитывая, что общая концентрация примеси в нашем случае значительно превышает концентрацию примесных центров, участвующих в люминесценции. С учетом начальных условий, т.е. $t=0; A=A_0; A^+=A^-=V=0$, а также того, что в принятом приближении в процессе облучения соблюдается соотношение $A=A_0-V$, решения системы уравнений можно записать в виде:

$$V = \frac{\gamma A_0}{\gamma + \beta_v} \left[1 - e^{-(\gamma + \beta_v)t} \right] = V^\infty (1 - e^{-\gamma t}); \quad (10)$$

$$A = (A_0 - V^\infty) + V^\infty e^{-\gamma t}; \quad (11)$$

$$A^+ = \frac{\delta(A_0 - V^\infty)}{k} (1 - e^{-kt}) + \frac{\delta V^\infty}{k - \gamma} (e^{-\gamma t} - e^{-kt}); \quad (12)$$

$$A^- = \frac{k'(A_0 - V^\infty)}{\delta'} (1 - e^{-\delta' t}) + \frac{k' V^\infty}{\delta' - \gamma} (e^{-\gamma t} - e^{-\delta' t}). \quad (13)$$

Подставляя (12) и (13) соответственно в уравнения (8) и (9), для аналитического описания интенсивности РЛ и ФЛ получаем следующие выражения:

$$I_{РЛ} = \delta(A_0 - V^\infty)(1 - e^{-kt}) + k'(A_0 - V^\infty)(1 - e^{-\delta't}) + \\ + \frac{k\delta V^\infty}{k - \varphi}(e^{-\varphi t} - e^{-k't}) + \frac{\delta'k'V^\infty}{\delta' - \varphi}(e^{-\varphi t} - e^{-\delta't}); \quad (14)$$

$$I_{\PhiЛ} = \chi(A_0 - V^\infty) + \chi V^\infty e^{-\varphi t} - \\ - \frac{\chi k'(A_0 - V^\infty)}{\delta'}(1 - e^{-\delta't}) - \frac{\chi k'V^\infty}{\delta' - \varphi}(e^{-\varphi t} - e^{-\delta't}). \quad (15)$$

При сравнении с экспериментальными данными необходимо проанализировать эти уравнения для ряда частных случаев, которые превалируют в зависимости от температуры и дозы облучения.

Рассмотрим интенсивность РЛ в двух случаях 1) при $t \ll t_0$ и 2) при $t \gg t_0$, где t_0 соответствует дозе при которой $I_{РЛ} = I_{РЛ}^{\max}$ дополнительно учитывается, что $k \gg \gamma + \beta_V = \varphi$, а $\delta' \gg \gamma + \beta_V = \varphi$.

Анализ уравнения (14) приводит к следующим асимптотическим выражениям:

$$\text{при } t \ll t_0 \quad I_{РЛ}' = I_1^{\max}(1 - e^{-\delta't}) + I_2^{\max}(1 - e^{-kt}), \quad (16)$$

где $I_1^{\max} = k' A_0$; $I_2^{\max} = \delta A_0$;

$$\text{при } t \gg t_0 \quad I_{РЛ}'' = I_{РЛ}^\infty + \delta V^\infty e^{-\varphi t}, \quad (17)$$

где $I_{РЛ}^\infty = (\delta + k')(A_0 - V^\infty)$.

При рассмотрении интенсивности ФЛ также представляют интерес два случая: 1) электронный захват двухвалентным европием маловероятен по сравнению с ингибированием этих центров междоузельными атомами галогена ($k' = 0$); 2) обратное соотношение вероятностей (т.е. $\varphi = 0$). Анализ уравнения (15) в этом приближении приводит к следующим асимптотическим выражениям:

$$\text{при } k=0 \quad I'_{\Phi\lambda} = I_{\Phi\lambda}^{\infty I} + (I_{\Phi\lambda}^0 - I_{\Phi\lambda}^{\infty I}) e^{-\varphi t}, \quad (18)$$

$$\text{где } I_{\Phi\lambda}^{\infty I} = \chi(A_0 - V^{\infty}), \quad I_{\Phi\lambda}^0 = \chi A_0;$$

$$\text{при } \varphi=0 \quad I''_{\Phi\lambda} = I_{\Phi\lambda}^{\infty II} + (I_{\Phi\lambda}^0 - I_{\Phi\lambda}^{\infty II}) e^{-\delta' t}, \quad (19)$$

$$\text{где } I_{\Phi\lambda}^{\infty II} = I_{\Phi\lambda}^0 \left(1 - \frac{k'}{\delta'}\right).$$

Полученное двухэкспоненциальное нарастание $I_{\Phi\lambda}$ при $t < t_0$ (см. уравнение 16) и одноэкспоненциальное уменьшение $I_{\Phi\lambda}$ при $t > t_0$ (17) хорошо согласуются с экспериментальными наблюдениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Parfianovich I.A., Shuraleva E.I. On the X-ray Luminescence mechanism of some Alkali Halides phosphors. - In: Proc. Intern. Conference of Luminescence, 1966, p.680-687.

2. Парфианович И.А., Щуралева Е.И., Ивахненко П.С. К вопросу о преобразовании энергии рентгеновых лучей в щелочно-галогидных кристаллах, активированных европием. - "Изв. АН СССР. Сер. физ.", 1967, 31, с.832-834.

3. Глинин В.П., Авдонин В.П., Плаченев Б.Т. Люминесценция монокристаллов $KBr-Eu$. - "Изв. АН СССР. Сер. физ.", 1969, 33, с.1034-1036.

4. Parfianovich I.A., Shuraleva E.I., Ivakhnenko P.S. On the mechanism of recombination Luminescence of Alkali Halides Doped by Eu^{++} . - "J. Luminescence", 1970, 1-2, p.657-668.

5. Röhrig R. Electron spin resonance of Eu^{++} in alkali halides. - "Physics Letters", 1965, 16, p.20-22.

6. Парфианович И.А., Ивахненко П.С., Щуралева Е.И. Изменение примесных центров под действием ионизирующего излучения в щелочно-галогидных фосфорах, активированных европием. - "Изв. АН СССР. Сер. физ.", 1967, 31, с.835-838.

7. Ивахненко П.С., Парфианович И.А., Щуралева Е.И. О наведенных активаторных центрах в $KI-Eu$. - "Изв. АН СССР. Сер. физ.", 1969, 33, с.1014-1016.

8. Ивахненко П.С., Парфианович И.А., Шуралева Е.И. Образование F-центров и электрошная рекомбинационная люминесценция в щелочно-галлоидных кристаллах, активированных Eu^{2+} . - "Изв.АН СССР. Сер. физ.", 1969, 33, с.844-847.

9. Алексеев П.Д., Парфианович И.А. Модель для объяснения кинетики рентгенолюминесценции, фотостимулированной люминесценции и радиационного окрашивания некоторых щелочно-галлоидных фосфоров. - В кн.: Материалы XXI Совещания по люминесценции, Ставрополь, 1973, с.103-104.

10. Алексеев П.Д., Алексеева Л.И., Ивахненко П.С., Шуралева Е.И. Математический анализ кинетических кривых рентгено- и фотостимулированной люминесценции KCl-Eu . - В кн.: Материалы XXI Совещания по люминесценции, Ставрополь, 1973, с.101-102.

11. Шуралева Е.И., Мецик В.М., Пологрудов В.В. Фотоперенос заряда в щелочно-галлоидных кристаллах с двухвалентным европием. - В кн.: Материалы Всесоюзной конференции "Физика диэлектриков". Л., 1973, I, с.87-89.

12. Гопобец Б.С., Новожилов А.И., Самойлович М.И., Шаповский Л.М. Одновалентный европий в NaCl-Eu и KCl-Eu . - "Докл.АН СССР", 1968, 180, с.1351-1353.

13. Варенко Г.Д., Авдонин В.П., Плаченев Б.Т. Люминесценция аддитивно окрашенных кристаллов KI , активированных Eu и . - "Изв.АН СССР. Сер. физ.", 1969, 33, с.1026-1028.

14. Варенко Г.Д., Авдонин В.П., Зазуборич С.Г., Плаченев Б.Т. Центры одновалентного европия в KI . - "Оптика и спектроскопия", 1970, 28, с.284-288.

15. Hayes W., Nickols G.M. Paramagnetic Resonance and Optical Absorption of a V center. - "Phys.Rev.", 1960, II, p.993-998.

16. Ikeya M., Itoh N. Optical and Electron Paramagnetic Resonance Studies of Atomic Manganese Centers in NaCl . - "J.Phys.Soc.Japan", 1970, 29, p.1295-1302.

17. Jain S., Sai K.S.K. Pb^+ , Pb and Pb Colloid Bands in KCl Crystals. - "J.Phys.Soc.Japan", 1971, 30, p.1760.

18. Vozzka R., Watterich A. Experimental Study of a New Mg Centre in NaCl and KCl . - "Physica status solidi (b)", 1973, 55, p.787-792.

19. Chowdary B., Itoh N. X-Ray Coloration of Eu^{2+} -Doped KCl . - "Physica status solidi(b)", 1971, 46, p.549-557.

20. Itoh N. Interstitial and Trapped-Hole Centers in Alkali Halides. - "Crystal Lattice Defects", 1972, 3, p. I15-I43.

21. Bishop H., Henderson R.F., Iredale P., Pooley D. Information Storage Using Inhibited Cathodoluminescence. - "Appl.Phys.Letters", 1972, 20, p.504-506.

22. Unger S., Perlman M.M. Dipole Relaxation, Aggregation and X-Ray Effects in KCl Doped with Eu, Yb, or Sm. - "Phys.Rev.B", 1972, 6, p.3973-3981.

23. Савельев В.П., Авдонин В.П., Дугарова Л.Д., Недомковский А.П., Плаченев Б.Т. Агрегатизация центров Eu^{2+} , V_c в щелочно-галогидных кристаллах, активированных европием. - "Физ.твёрдого тела", 1974, 16, с.1090-1093.

24. Шуралева Е.И., Парфианович И.А., Ивахненко П.С. Температурная зависимость фото- и рентгенолюминесценции щелочно-галогидных кристаллов, активированных Eu^{2+} . - В кн.: VII Уральская конференция по спектроскопии, Свердловск, 1971, вып.3, с.11-12.

25. Шуралева Е.И., Парфианович И.А., Ивахненко П.С. Спектры рекомбинационной люминесценции щелочно-галогидных кристаллов, активированных Eu^{2+} . - В сб.: Спектроскопия кристаллов, Л., 1973, с.206-208.

26. Парфианович И.А., Ивахненко П.С., Шуралева Е.И. Влияние двухвалентного европия на окрашиваемость щелочно-галогидных кристаллов. - В кн.: Труды Межвузовской конференции по радиационной физике, Томск, 1970, с.153-158.

И.Р.Зитарс

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВОЙСТВ СИММЕТРИИ В ЗАДАЧЕ О КОЛЕБАНИЯХ КВАЗИМОЛЕКУЛЫ В КРИСТАЛЛЕ

Динамическая матрица квазимолекулы приводится к квази-диагональному виду переходом к симметризованным базисным векторам. Для построения последних используются операторы проектирования. Анализируются все возможные типы групп эквивалентных ионов для квазимолекул в кубическом кристалле-матрице, характеризующихся группами симметрии O_h , T_d , D_{4h} , D_{3d} , D_{2d} , D_{2h} , C_{4v} , C_{3v} , C_{2v} , C_s .

И. В в е д е н и е

Для объяснения многих свойств и характеристик реально-го кристалла необходимо учитывать возмущающее действие различного рода дефектов не только на электронные, но и на колебательные состояния системы. Как известно, точечные дефекты могут вызвать появление локальных и (или) псевдолокальных (резонансных) мод в колебательном спектре решетки (см., напр., [1]). Локальными называются такие колебания системы кристалл-матрица - примесный центр, частоты которых находятся вне зон кристаллических колебаний: над зонами или в запрещенной щели между ними. Псевдолокальные колебания образуются, если для внутренних колебаний примесного центра, частоты которых находятся внутри зон кристаллических колебаний, затруднено рассеяние энергии по кристаллу. Для одноатомного дефекта нельзя говорить о внутренних колебаниях, поэтому псевдолокальные колебания интерпретируются в этом случае как резонансы при рассеянии кристаллических фононов дефектом. Псевдолокальное колебание характеризуется сингулярностью резонансного типа в функции амплитуды колебаний $U = U(\omega)$ примесного атома при $\omega \rightarrow \omega_r$, где ω_r - псевдолокальная частота.

Для расчета колебательного спектра дефектного кристалла преимущественно применяется метод функций Грина (МФГ). Его основоположником является И.М. Лифшиц, разработавший теорию так называемых вырожденных регулярных возмущений [2].

В принципе метод функций Грина обеспечивает точный анализ всех изменений, вносимых дефектами любого рода в фоновый спектр кристалла. Практически же применение МФГ ограничено из-за трудоемкости вычислений, особенно, если возмущенная дефектом область в кристалле имеет большую протяженность. Примером могут быть дефекты со сложной структурой или дефекты, подвергшиеся изменениям дальнедействующие силы (вакансия в ионном кристалле). В таких случаях более подходящим может оказаться метод квазимолекулярной модели (КММ).

КММ для дефекта строится следующим образом: предполагается, что бесконечный кристалл-матрица содержит один единственный точечный дефект. В кристалле выбирается некоторая область, содержащая дефект - квазимолекула (КМ). Колебательная задача решается для КМ непосредственно по классическим уравнениям в предположении, что атомы остального кристалла покоятся в своих положениях равновесия. Взаимодействие атомов (ионов) КМ с неподвижной частью решетки учитывается.

С первого взгляда метод КММ может показаться недостаточно обоснованным, так как его граничные условия сильно противоречат реальной физической картине, хотя, чисто формально, расширяя КМ до макроскопических размеров, можно получить точное решение колебательной задачи кристалла. Применимость метода КММ доказывается свойством локального колебания, обнаруженным при помощи МФГ [1]: несмотря на то, что локальное колебание является нормальным колебанием кристалла с примесями, в нем принимают участие лишь атомы дефекта и его ближайшего окружения. Чем выше локальная частота, тем сильнее локализовано колебательное движение. Поэтому метод КММ может быть использован при рассмот-

рени локальной динамики решетки в дефектной области.

Идея квазимолекулярного приближения использовал Н.Н.Кристофель ([3,4], см.также [5]), при расчете адиабатических потенциалов центра люминесценции. Джасвал [6] метод КМ применил для непосредственного расчета динамики кристалла с дефектом (U-центр в NaCl и KCl). Работе Джасвала последовало еще несколько работ [7-9] для других центров в разных матрицах. Большой интерес представляет работа [10], где производится поиск локальной частоты на вакансиях в металле.

Целью настоящей работы является введение координат симметрии для описания колебательного движения квазимолекулы, так как использование свойств симметрии позволяет уменьшить порядки матриц, появляющихся при расчетах. При этом, если порядок обрабатываемых матриц ограничен, учет симметрии дает возможность рассматривать большие КМ, что, в свою очередь, необходимо в случаях "дальнодействующих" дефектов.

2. Колебательная задача и теория линейных пространств

Как известно, малые колебания ядер N атомов, составляющих кристалл (или любую другую систему связанных атомов), описываются следующей системой уравнений (см., напр., [11]):

$$M(g)\ddot{U}_\alpha(g) = - \sum_{n=1}^N \sum_{\beta} \varphi_{\alpha\beta}(gh) U_\beta(h), \quad (I)$$

$$g = 1, 2, \dots, N; \alpha = 1, 2, 3.$$

где (для g-го ядра) M(g) обозначает массу, $\vec{U}(g) = \vec{R}(g) - \vec{R}^0(g)$ смещение из положения равновесия $\vec{R}^0(g)$, $\vec{R}(g) = \{X_1(g), X_2(g), X_3(g)\}$ - моментальный радиус-вектор относительно некоторой декартовой системы отсчета. Величины $\varphi_{\alpha\beta}(gh)$ определяются вторыми производными адиабатического потенциа-

ла Φ , который считается известной функцией координат ядер атомарной системы:

$$\Psi_{\alpha\beta}(gh) = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial U_{\alpha}(g) \partial U_{\beta}(h)} \Big|_{R_0} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial X_{\alpha}(g) \partial X_{\beta}(h)} \Big|_{R_0} \quad (2)$$

Постановкой

$$U_{\alpha}(g) = U_{\alpha}(g) e^{i\omega t} = [M(g)]^{-1/2} Q_{\alpha}(g) e^{i\omega t} \quad (3)$$

система (I) приводится к виду

$$\omega^2 Q_{\alpha}(g) = \sum_{h=1}^N \sum_{\beta} d_{\alpha\beta}(gh) Q_{\beta}(h), \quad (4a)$$

$$g = 1, 2, \dots, N; \alpha = 1, 2, 3,$$

где $Q_{\alpha}(g) = [M(g)]^{1/2} U_{\alpha}(g)$ определяют независимые от времени амплитуды приведенных или массово-взвешенных смещений, а коэффициенты

$$d_{\alpha\beta}(gh) = [M(g)M(h)]^{-1/2} \Psi_{\alpha\beta}(gh) \quad (5)$$

образуют так называемую динамическую матрицу.

Уравнения (4a) удобно записать в матричной форме

$$DQ = \omega^2 Q, \quad (4б)$$

где $D = \|d_{\alpha\beta}(gh)\|$ — динамическая матрица порядка $3N$,
 Q — матрица-столбец, элементами которого являются $3N$ амплитуд $Q_{\alpha}(g)$.

Вид уравнения (4б) показывает, что колебательная задача в гармоническом приближении эквивалентна задаче нахождения собственных значений и собственных векторов для линейного оператора, роль которого играет динамическая матрица D . $3N$ собственных значений определяют квадраты

угловых частот ω), а собственные векторы, принадлежащие каждому своей частоте, дают комплекты амплитуд колебаний частиц системы в соответствующих нормальных колебаниях.

Как видно, математическое описание малых колебаний системы N материальных точек (в нашем случае — ядер), естественно согласовать с формализмом теории линейных пространств. Можно предполагать, что моментальная конфигурация ядер характеризуется $3N$ -мерным вектором смещений U с компонентами $U_\alpha(q)$. Всевозможные векторы образуют линейное пространство L_{3N} . Базисные векторы $\epsilon_\alpha(q)$ с компонентами

$$\epsilon_\alpha(q) = \delta_{q\beta} \delta_{\alpha\beta}, \quad q' = 1, 2, \dots, N, \quad \beta = 1, 2, 3$$

имеют следующую наглядную интерпретацию. Так как $U_\alpha(q)$, $\alpha = 1, 2, 3$, являются декартовыми компонентами вектора $\vec{U}(q) = \vec{R}(q) - \vec{R}^*(q)$, мы можем представить, что для всех ядер построена каждому своя декартова система с началом отсчета в положении равновесия ядра и с осями, однонаправленными и параллельными осями основной системы отсчета. Тогда $\epsilon_\alpha(q)$ характеризует единичное смещение q -го ядра вдоль α -ой оси.

Векторы $\epsilon_\alpha(q)$ назовем декартовыми базисными векторами (ДБВ). Ясно, что компоненты $U_\alpha(q)$ вектора смещений U являются координатами этого вектора в базисе ДБВ. Будем считать, что они упорядочены в виде матрицы-столбца.

Равенство

$$U = \sum_{q=1}^N \sum_{\alpha} U_\alpha(q) \cdot \epsilon_\alpha(q) \quad (6a)$$

можно переписать в матричной форме:

$$U = E \cdot U, \quad (6b)$$

\bar{N}) $3N$ частот соответствует $3N$ степеням свободы движения частиц системы. Для свободных систем должны быть исключены 6 степеней свободы, связанные с трансляцией и вращением системы как целого, которым соответствует нулевые частоты. Квазимолекула в кристалле, естественно, не является свободной системой и все $3N$ частот отличны от нуля.

где E - строчная матрица с компонентами $\delta_{\alpha}(q)$, и U - столбец координат вектора U .

В пространстве приведенных смещений вектору U соответствует вектор

$$Q = E \cdot U \quad (7)$$

где Q , как и выше, обозначает столбец координат $q_{\alpha}(q) = [M(q)]^{1/2} U_{\alpha}(q)$ вектора Q .

Матричный элемент $d_{\alpha\beta}(qh)$, (см. выражения (5) и (2)), связывает соответствующие декартовы компоненты приведенных смещений. Из этого следует, что определенная матрица D является представлением динамической матрицы-оператора в базисе ДБВ.

Теория линейных пространств подсказывает также путь решения уравнения (4). Теоретически достаточно рассмотреть соответствующее детерминантное (вековое) уравнение, по которому "находят" собственные значения. Для непосредственных вычислений этот путь неприемлем, особенно, если матрица имеет большой порядок. Поэтому в реальных расчетах используется метод диагонализации операторной матрицы, который основывается на обычной теории линейного преобразования базиса векторного пространства [12]. Это означает, что нужно искать такую систему "новых" базисных векторов, построенных как линейные комбинации "старых", т.е. декартовых базисных векторов, в которой матрица D имела бы диагональный вид. Тогда диагональные элементы операторной матрицы определяют искомые собственные значения, являющиеся инвариантами линейного преобразования базиса, а базисные векторы "нового" базиса дадут систему собственных векторов оператора. Последние, записанные в "старом" базисе, определяют так называемые нормальные координаты для независимых нормальных колебаний.

3. Использование свойств симметрии системы

а. Общая постановка проблемы

Квадратная, симметричная матрица D может быть диагонализирована при помощи стандартных алгебраических методов

(см., напр., [13]). Однако если D имеет большой порядок, возникают определенные затруднения даже при использовании быстродействующих электронно-вычислительных машин. Поэтому целесообразно уменьшить порядки обрабатываемых матриц путем предварительной квазидиагонализации динамической матрицы. Такую возможность обеспечивает свойства симметрии системы колеблющихся ядер.

Процедура квазидиагонализации динамической матрицы предполагает преобразование базиса линейного пространства L_{3n} . В данном случае осуществляется переход от декартовых базисных векторов к симметризованным базисным векторам (СБВ). Мы будем основываться на теории, изложенной в работах [14] и [15]. Сперва введем необходимые нам понятия группы эквивалентных ионов и цепочки декартовых векторов. Будем считать, что дефект в кристалле имеет группу симметрии G . Поместим начало координат в точку пересечения наибольшего количества элементов симметрии дефекта, а направления осей выберем такие, для которых получилось бы удобное описание структуры кристалла с дефектом. Тогда группой эквивалентных ионов (ГЭИ) — рассматриваются дефекты в конных кристаллах — будем называть все те ионы, положения равновесия которых совмещаются при преобразованиях симметрии. Можно также считать, что данную ГЭИ образуют ионы, получающиеся из одного, который мы будем называть представителем ГЭИ, если к последнему применить все преобразования симметрии из группы G . Следовательно, можно считать, что ГЭИ задаются своими представителями, которые, в свою очередь, обозначаются соответствующими координатами равновесного положения. Если координаты измерять в единицах межатомных расстояний, то они для неискаженной решетки выражаются целыми числами (имеется в виду решетка типа NaCl).

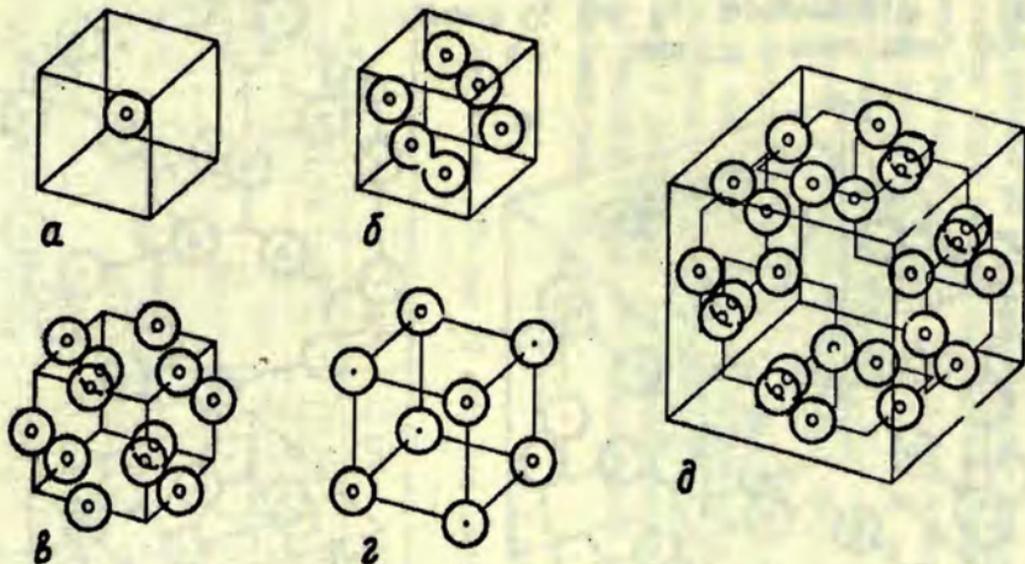
Таким образом, весь кристалл вместе с дефектом разбивается на ГЭИ. Такое разбиение можно представить также для идеального кристалла в отсутствие дефекта. Например, решетка NaCl заполняется следующими ГЭИ (начало координат — в узле O_n , симметрия): $[000]$, $[100]$, $[110]$, $[111]$, $[200]$.

[210], [211] и т.д. Если этот ряд оборвать, получаем ГЭИ, составляющие квазимолекулу соответствующей величины.

В зависимости от того, как представитель ГЭИ расположен по отношению к элементам симметрии системы, группы эквивалентных ионов распределяются по нескольким возможным типам. Ясно, что СБВ для всех ГЭИ, принадлежавших к одному типу, строятся одинаковым образом. Поэтому, рассматривая квазимолекулу заданной симметрии, достаточно проанализировать соответствующие типы ГЭИ.

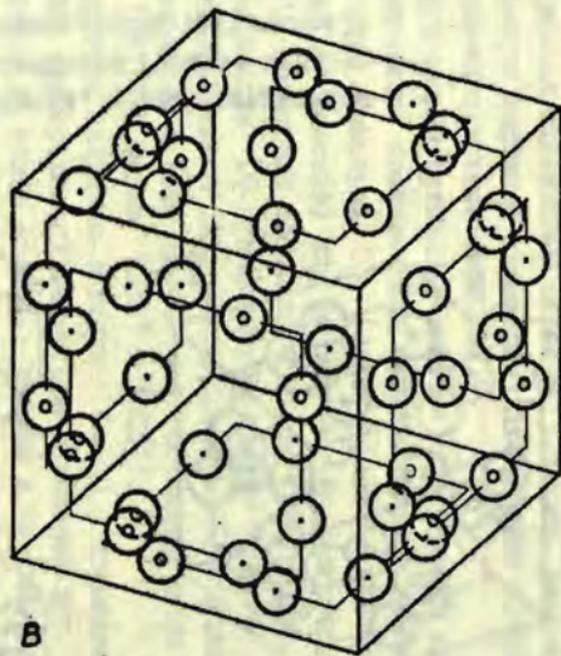
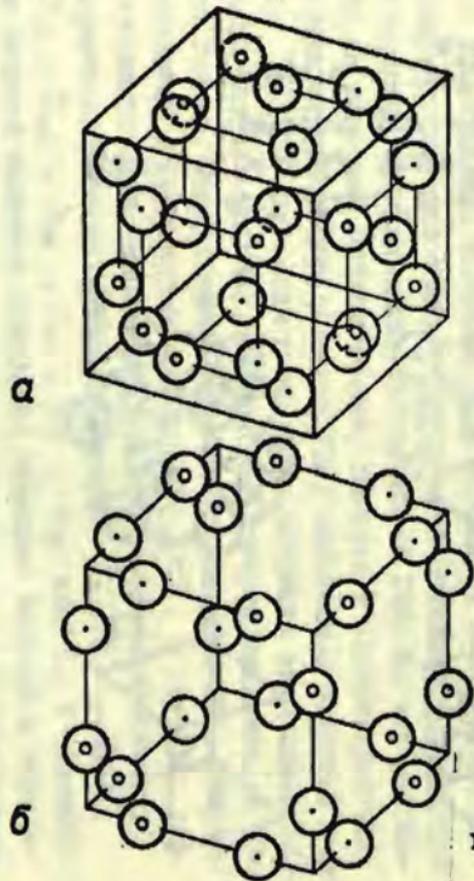
В кубическом кристалле дефект и окружающая его область кристалла, составляющие квазимолекулу, характеризуется группой симметрии O_h (если дефект не снижает точечную симметрию решетки) или различными ее подгруппами. В случае O_h симметрии возможны 8 типов ГЭИ (см. рис. 1 и 2). (Авторами работы [10] указывается только 7 типов). На чертежах выделены также ГЭИ, относящиеся к T_d симметрии. Число типов ГЭИ в этом случае - 6 (совпадают типы ГЭИ [110] и [221], а также [210] и [321]).

Декартовы базисные векторы $\varepsilon_\alpha(q)$, принадлежащие одной ГЭИ, при операциях симметрии переходят друг в друга (с точностью до знака для O_h группы и ее подгрупп, а в общем случае ДБВ преобразовываются в линейные комбинации базисных векторов, принадлежащих той же ГЭИ). Таким образом пространство смещений ядер кристалла разбивается на инвариантные относительно преобразований симметрии подпространства, принадлежащие каждой своей ГЭИ. Но это разбиение не является окончательным. Выберем в подпространстве, соответствующем определенной ГЭИ, какой-либо базисный вектор $\varepsilon_\alpha(q)$ и применим к нему все операции симметрии. Тогда мы получим цепочку, элементами которой являются, в общем случае, определенные линейные комбинации ДБВ, получающиеся из представителя цепочки $\varepsilon_\alpha(q)$. В случаях, рассмотренных нами (квазимолекулы в кубических кристаллах, характеризующиеся группой симметрии O_h , T_d , D_{4h} , T_{2d} , D_{2d} , D_{2h} , C_{4v} , C_{3v} , C_{2v} или C_s) элементами цепочек являются декартовы базисные векторы с определенным знаком, поэтому цепочки мы будем называть цепочка-



Р и с. 1. Типы ГЭИ с симметрией, характеризующейся группой O_h или T_d (ионы, принадлежащие группам тетраэдрической симметрии, центрированы кружочками):

а - $[000]$, б - $[100]$, в - $[\bar{1}10]$, г - $[111]$,
 д - $[210]$.



Р и с. 2. Типы ГЭИ с симметрией, характеризующейся группой O_h или T_d (продолжение): а - $[211]$, б - $[221]$, в - $[321]$.

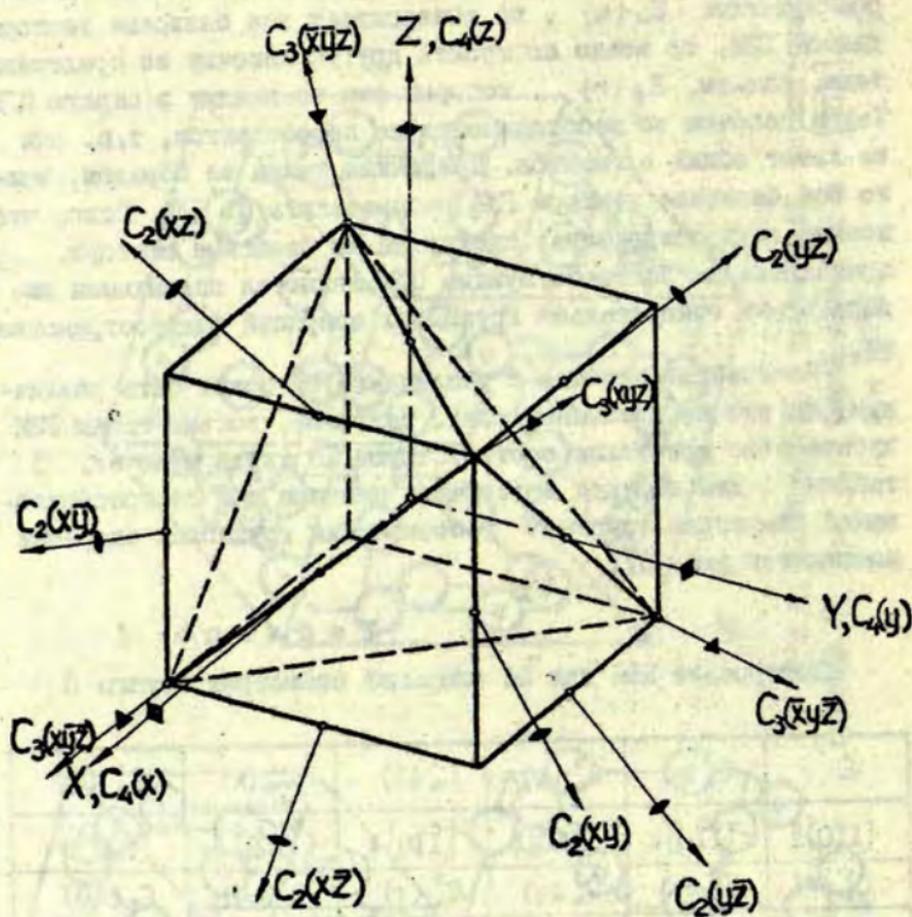
ми декартовых (базисных) векторов (ЦДВ). Легко показать, что все элементы цепочки при операциях симметрии преобразуются друг в друга. Если элемент цепочки, представителем которой является $\varepsilon_\alpha(\sigma)$, не вычерпывает все базисные векторы данной ГЭИ, то можно построить другую цепочку по представителю, скажем, $\varepsilon_\beta(h)$, который сам не входит в первую ЦДВ. Такие цепочки по необходимости не пересекаются, т.е. они не имеют общих элементов. Продолжая таким же образом, можно все базисные векторы ГЭИ распределить по ЦДВ. Ясно, что именно подпространства, натянутые на базисные векторы, принадлежащие соответствующим ЦДВ, являются первичными инвариантами относительно групповых операций подпространствами.

Количество цепочек в различных ГЭИ может быть различным, но оно не превышает трех. Например, восьми типам ГЭИ кубического кристалла соответствует 16 типов цепочек. В таблице I дан образец построения цепочки для 24 преобразований симметрии группы O (обозначения групповых операций поясняются рис. 3).

Т а б л и ц а I

Построение ЦДВ для 24 операций симметрии группы O

E	$C_4^1(x)$	$C_4^2(y)$	$C_4^3(z)$	$C_4^1(x)$	$C_4^1(y)$
$[110]z$	$-[\bar{1}\bar{1}0]z$	$-[\bar{1}10]z$	$[\bar{1}\bar{1}0]z$	$-[101]y$	$[01\bar{1}]x$
$C_4^3(z)$	$C_4^3(x)$	$C_4^3(y)$	$C_4^3(z)$	$C_2(xy)$	$C_2(x\bar{y})$
$[\bar{1}10]z$	$[10\bar{1}]y$	$-[01\bar{1}]x$	$[1\bar{1}0]z$	$-[110]z$	$-[\bar{1}\bar{1}0]z$
$C_2(yz)$	$C_2(y\bar{z})$	$C_2(xz)$	$C_2(x\bar{z})$	$C_3^1(xyz)$	$C_3^1(x\bar{y}\bar{z})$
$[\bar{1}01]y$	$-[\bar{1}0\bar{1}]y$	$[0\bar{1}1]x$	$-[0\bar{1}\bar{1}]x$	$[011]x$	$-[0\bar{1}\bar{1}]x$
$C_3^1(x\bar{y}\bar{z})$	$C_3^1(x\bar{y}z)$	$C_3^1(xyz)$	$C_3^1(x\bar{y}z)$	$C_3^2(x\bar{y}\bar{z})$	$C_3^2(x\bar{y}z)$
$-[0\bar{1}1]x$	$[0\bar{1}\bar{1}]x$	$[101]y$	$-[10\bar{1}]y$	$[10\bar{1}]y$	$-[\bar{1}01]y$



Р и с. 3. Оси симметрии куба и их обозначения.

Элемент цепочки, другими словами, декартов базисный вектор, обозначается координатами ядра, единичное смещение которого он представляет, и направлением смещения (x , y , z соответственно). Знак минус указывает на обратное направление. Поскольку $O_h = O \times I$, где I - группа инверсии, то продолжение табл. I для остальных 24 преобразованиях группы O_h не представляет труда. При построении ЦДВ выгодно пользоваться геометрической интерпретацией базисных векторов $\varepsilon_\kappa(g)$, о которой уже говорилось. Заметим, что количество независимых элементов в цепочке может быть меньше порядка группы G .

В каждом из инвариантных подпространств, соответствующих определенной ЦДВ, можно построить представление группы симметрии следующим образом: из цепочки выбираются все независимые базисные векторы $\varepsilon_i(G)$, $i = 1, 2, \dots, r_G$ ($r_G \leq g$, где g - порядок группы G ; для индексации ЦДВ использован один индекс i ; G - индекс цепочки). Преобразование a из группы G переводит каждый вектор $\varepsilon_i(G)$ в другой вектор (или в линейную комбинацию векторов в общем случае), т.е.

$$\hat{T}_a \varepsilon_i(G) = \sum_{\kappa=1}^{r_G} d_{\kappa i}^{(G)}(a) \cdot \varepsilon_\kappa(G), \quad i = 1, 2, \dots, r_G. \quad (8)$$

Здесь \hat{T}_a обозначает оператор, соответствующий преобразованию $a \in G$ и действующий на векторы подпространства цепочки G .

Можно показать [15, с. 65-67], что матрицы

$$D^{(G)}(a) \equiv \|d_{\kappa i}^{(G)}(a)\| \quad (9)$$

образуют r_G -мерное ортогональное представление группы $D^{(G)} \equiv \{D^{(G)}(a)\}$. Далее, если построить представление $D^{(0)} \equiv \{D^{(0)}(a)\}$, $a \in G$ группы симметрии кристалла с дефектом в пространстве смещений всех ядер системы, то, очевидно, матрицы представления будут квазидиагональными с блоками, представляющими преобразования симметрии в соответствующих ЦДВ. Это представление также является ортогональным, и в силу этого матрицы $D^{(0)}(a)$ коммутируют с матрица-

ми любых квадратичных форм, которые не изменятся при преобразованиях симметрии (см. [15], с. 67-68). Следовательно, матрицы $D^{\mu}(a), a \in G$ коммутируют также с динамической матрицей (5), т.е.

$$D \cdot D^{\mu}(a) = D^{\mu}(a) \cdot D, a \in G. \quad (10)$$

Представление D^{μ} , очевидно, является приводимым представлением. Если изменить базис пространства смещений таким образом, чтобы D^{μ} распалось на прямую сумму неприводимых представлений (НП) группы G , т.е.

$$D^{(\mu)}(a) = \sum_{\mu}^{\oplus} n_{\mu} D^{(\mu)}(a) = \sum_{\mu}^{\oplus} E_{n_{\mu}} \otimes D^{(\mu)}(a), a \in G \quad (11)$$

($E_{n_{\mu}}$ - единичная матрица порядка n_{μ} , $D^{(\mu)} \equiv \{ D^{(\mu)}(a) \}$, $a \in G$ - НП с индексом μ , \otimes обозначает прямое умножение матриц) то, согласно теореме Вигнера [15, с. 68-73], динамическая матрица в новом базисе также станет квазидиагональной со следующей структурой

$$D' = \sum_{\mu}^{\oplus} D_{n_{\mu}} \otimes E_{d_{\mu}}, \quad (12)$$

где d_{μ} - размерность НП $D^{(\mu)}$, $D_{n_{\mu}}$ - некоторая матрица порядка n_{μ} .

Далее, если учесть, что 1) каждый блок квазидиагональной матрицы можно обрабатывать независимо от остальных, 2) для диагонализации блока вида $D_{n_{\mu}} \otimes E_{d_{\mu}}$ необходимо диагонализировать только матрицу $D_{n_{\mu}}$, то становится ясным, что учет свойств симметрии дает большой выигрыш при диагонализации динамической матрицы.

Прежде, чем приступить к непосредственному вычислению элементов матриц $D_{n_{\mu}}$, отметим следующее. Во-первых, из (12) видно, что частоты колебаний системы ядер можно распределить по семействам, соответствующим определенным НП группы симметрии. Нормальные координаты, соответствующие частотам из семейства, принадлежащего НП $D^{(\mu)}$, преобразуются при операциях симметрии по этому представлению. Знание этого позволяет судить о возможности проявления ко-

лебательных эффектов в различных физических процессах.

Во-вторых, из формы выражения (12) следует, что количество разных частот в одной группе равно числу n_n , которое определяет, сколько раз данное НПП $D^{(n)}$ входит в представление $D^{(a)}$.

И в-третьих, умножение (прямое) блоков D_{n_n} на единичные матрицы E_{d_n} в (12) указывает на то, что частоты, принадлежащие НПП $D^{(n)}$, являются вырожденными, а степень вырожденности определяется размерностью d_n неприводимого представления.

б. Вычисление элементов квазидиагональной динамической матрицы

Сперва выполним преобразование декартовых базисных векторов, разбивающее представление $D^{(a)}$ на прямую сумму неприводимых частей. Перенумеруем цепочки базисных векторов при помощи одного индекса, скажем, σ . В каждой ЦДВ выберем представитель цепочки $\delta_s(\sigma)$ (таких представителей ЦДВ удобно выбрать из числа базисных векторов представителей соответствующих ГЭИ) и построим новые базисные векторы - СБВ при помощи преобразования, которое определяется так называемым оператором проектирования [15, с. 88-99]

$$\begin{aligned} S_{ij}^{(n)}(\sigma) &= \hat{P}_{ij}^{(n)} \cdot \delta_i(\sigma) \equiv [N_{ij}^{(n)}(\sigma)]^{1/2} \sum_{a \in G} d_{ij}^{(n)}(a) \cdot \hat{T}_a \delta_i(\sigma) = \\ &= [N_{ij}^{(n)}(\sigma)]^{-1/2} \sum_{s=1}^{r_\sigma} b'(\sigma s | \sigma n j i) \cdot \delta_s(\sigma), \end{aligned} \quad (13)$$

где $d_{ij}^{(n)}(a)$ - матричные элементы n -го унитарного НПП, соответствующие преобразованию $a \in G$; r_σ - число всех независимых декартовых базисных векторов в цепочке с индексом σ ; $N_{ij}^{(n)}(\sigma)$ - соответствующий множитель нормировки:

$$N_{ij}^{(n)}(\sigma) = \sum_{s=1}^{r_\sigma} |b'(\sigma s | \sigma n j i)|^2 \quad (14)$$

Коэффициенты $b'(\sigma s | \sigma n j i)$ являются или матричными элементами со знаком, определяемым результатом действия операто-

ра \hat{T}_a на представитель цепочки, если количество независимых элементов цепочки соответствует порядку группы, или линейной комбинацией матричных элементов неприводимого представления, если больше чем одна групповая операция даст один и тот же декартов базисный вектор.

Векторы $S_{ij}^{(n)}(\sigma)$, $i=1,2,\dots,d_r$ при фиксированном индексе j (если для построения СБВ использовать матричные элементы из j -го столбца матриц НПП $D^{(n)}$) образуют базис соответствующего неприводимого представления и при операциях симметрии преобразуются друг через друга с матрицами $D^{(n)}(a)$ ([15], с. 88-89):

$$\hat{T}_a S_{ij}^{(n)}(\sigma) = \sum_{k=1}^{d_r} d_{ki}^{(n)}(a) \cdot S_{kj}^{(n)}(\sigma). \quad (15)$$

Индекс j нумерует различные базисы одного и того же НПП (если таковы имеются) в данной цепочке.

Вычисления показали, что нормировочные множители $N_{ij}^{(n)}(\sigma)$ одинаковы для всех СБВ одного и того же базиса НПП (т.е. они не зависят от значений индекса i) и имеют форму:

$$N_{ij}^{(n)}(\sigma) = N_j^{(n)}(\sigma) = \frac{\eta_j^{(n)}(\sigma) \cdot g}{d_r}, \quad (16)$$

где $\eta_j^{(n)}(\sigma)$ - некоторый коэффициент, g - порядок группы G .

Если число независимых векторов $\xi_a(\sigma)$ в ЦБВ индекса b равно количеству групповых операций, то в подпространстве такой цепочки по (8) и (9) реализуется регулярное представление $D^{(r)}$ группы G . В этом представлении встречаются все НПП $D^{(c)}$, притом каждое d_r раз. Следовательно, для построения СБВ необходимо использовать все комплекты матричных элементов неприводимых представлений. Если же в цепочке реализуется представление, которое уже регулярного (число независимых декартовых базисных векторов в ЦБВ меньше числа групповых операций, $r_c < g$), то соответственно уменьшается число возможных СБВ и некоторые комплекты матричных элементов НПП (количество таких комп-

лектов, как известно, равно порядку группы) в линейной комбинации (I3) могут дать нулевые векторы или линейно зависимые СВВ, которые подлежат исключению.

Нами был проведен анализ всех типов ГЭИ и соответствующих им ЦДВ для квазимолекул в кубическом кристалле, имеющих симметрию группы O_n и 9 ее подгрупп: T_d , D_{4h} , D_{3d} , D_{2d} , D_{2h} , C_{4v} , C_{3v} , C_{2v} , C_s . Для каждой цепочки σ определенного типа ГЭИ, содержащей γ_σ независимых ДБВ (в таблицах число γ_σ печатается в графе "размерность цепочки"), указываются неприводимые представления, входящие в приводимое представление, которое реализуется в подпространстве цепочки, а также индексы j и коэффициенты $\eta_j^{(n)}(\sigma)$. Последние зависят от представителя $\varepsilon_i(\sigma)$ (им может быть, безусловно, любой вектор цепочки), поэтому данные относительно j и $\eta_j^{(n)}(\sigma)$ справедливы только для принятого нами выбора представителей ГЭИ и цепочек. Для построения СВВ использовались ортогональные неприводимые представления групп, которые даны в работе [14].

В полном пространстве смещений преобразование (I3) мы должны записать следующим образом:

$$S_{ij}^{(n)}(\sigma) = \sum_{\tau} \sum_{\tau=1}^{\gamma} \delta(\tau | \sigma \tau j i) \varepsilon_i(\tau). \quad (I7)$$

$S_{ij}^{(n)}(\sigma)$ обозначает СВВ, принадлежащий цепочке σ и преобразующийся по n -му Д⁽ⁿ⁾, суммируется по всем цепочкам и всем независимым декартовым базисным векторам, соответствующим этим цепочкам. Коэффициенты $\delta(\tau | \sigma \tau j i)$ определяет следующее выражение

$$\delta(\tau | \sigma \tau j i) = \delta_{\sigma\tau} [N_j^{(n)}(\sigma)]^{-1/2} \delta'(\sigma s | \sigma \tau j i). \quad (I8)$$

Выражение (I5) показывает, что в базисе СВВ представление Д⁽ⁿ⁾ группы G имеет квазидиагональный вид с блоками, соответствующими неприводимым представлениям, т.е. переходом от базиса ДБВ к базису СВВ матрицы представления Д⁽ⁿ⁾ приобретает вид, требуемый согласно (II) форму.

СВВ нормированы и попарно ортогональны, т.е.

$$(S_{ij}^{(n)}(\sigma), S_{kl}^{(n)}(\tau)) = \delta_{\sigma\tau} \delta_{\tau\sigma} \delta_{ji} \delta_{ik} \quad (I9)$$

(скобками обозначено эрмитово скалярное произведение векторов).

Относительно доказательства (I9) мы должны сказать следующее. Во-первых, скалярное произведение двух СБВ, принадлежащих разным цепочкам, равно нулю, так как соответствующие совокупности декартовых базисных векторов не перекрываются. Далее, если в подпространстве какой-то цепочки реализуется регулярное представление, то каждая групповая операция представитель цепочки $\delta_i(\theta)$ переводит в свой независимый декартов базисный вектор. Тогда скалярное произведение двух СБВ, принадлежащих этой цепочке, как легко видеть из (I3), приводит к обычному соотношению ортогональности для матричных элементов унитарных НПШ (см., напр., [I5], с. 4I)

$$\sum_{a \in G} d_{ij}^{(n)}(a) \cdot d_{kl}^{(n)*}(a) = \frac{g}{d_n} \delta_{n\nu} \delta_{ji} \delta_{ik} \quad (20)$$

чем и доказывается (I9). Коэффициент g/d_n (g - порядок группы G , d_n - размерность НПШ $D^{(n)}$) в (20) сокращается на соответствующий нормировочный множитель (I4).

Если в цепочке реализуется представление, которое уже регулярного, дело обстоит сложнее, потому что имеются групповые операции, которые дают одинаковые (с точностью до знака) декартовы базисные векторы. Выражение (I9) уже не приводится к простому соотношению (20). К сожалению, мы не нашли удовлетворительного доказательства соотношения (I9) для этого случая, хотя непосредственная проверка всех типов ЦДВ подтвердила правильность этого равенства.

Уравнение (I7) определяет преобразование от декартового базиса к базису симметризованных векторов. Для облегчения последующих рассуждений выгодно это преобразование записать в матричной форме:

$$S = E \cdot B \quad (2I)$$

где матрицу B составляют коэффициенты $\delta(\tau | \sigma_{\mu j})$, S обозначает строчную матрицу, компонентами которой являются $3N$ симметризованных базисных векторов, а E , как и выше, такая же матрица, составленная из ДБВ.

Матрица B является унитарной в общем случае или ортогональной, если в (I3) используются ортогональные НПШ.

Унитарность матрицы B следует из общих соображений относительно преобразований ортонормированных базисов линейных пространств (см., [12]). К непосредственному доказательству этого утверждения относится все то, что было сказано выше о доказательстве соотношения (19).

Произвольный вектор приведенных смещений Q мы записали в виде EQ (см. (7)). В базисе СБВ тот же вектор запишется как SZ . Вектор-столбец Z составлен из координат вектора Q в базисе СБВ. Эти координаты мы будем называть координатами симметрии.

Из

$$SZ = EQ = EBZ \quad (22)$$

получаем соотношение, которое связывает координаты вектора в декартовом и симметризованном базисах:

$$Q = BZ \quad (23)$$

Если поставить (23) в (46), то получим

$$DBZ = \omega^2 BZ \quad (24a)$$

или

$$(B^{-1}DB)Z = \omega^2 Z \quad (24b)$$

Последнее равенство означает, что в базисе СБВ уравнение на собственные значения пишется для динамической матрицы, имеющей в этом базисе форму

$$D' = B^{-1}DB \quad (25)$$

Найдем элемент матрицы D' . Учитывая унитарность матрицы B , т.е.

$$B^{-1} = B^* = (\bar{B})^* \quad (26)$$

получаем:

$$\begin{aligned} d'_{\sigma\mu j; \tau\nu nm} &= \sum_{\pi} \sum_{p=1}^{\mathfrak{M}} \sum_{r=1}^{\mathfrak{M}} [b(\pi p | \sigma \mu j i)]^* d_{\pi p, p r} b(p r | \tau \nu n m) = \\ &= \sum_{\pi p} \sum_{\sigma r} \delta_{\pi \sigma} [N_j^{(\pi)}(\sigma)]^{-1/2} [b'(\sigma s | \sigma \mu j i)]^* d_{\pi p, p r} \end{aligned} \quad (27a)$$

$$\begin{aligned}
& \times \delta_{\rho\tau} [N_n^{(\rho)}(\tau)]^{-1/2} \delta'(\tau|\tau\nu\eta\eta) = \\
& = [N_j^{(\rho)}(\sigma) N_n^{(\rho)}(\tau)]^{-1/2} \sum_{\sigma\in\sigma} \sum_{\tau\in\tau} [\delta'(\sigma|\sigma\eta j)]^* d_{\sigma\tau} \cdot \delta'(\tau|\tau\nu\eta\eta) = \\
& = [N_j^{(\rho)}(\sigma) N_n^{(\rho)}(\tau)]^{-1/2} \sum_{\sigma\in\sigma} \sum_{\tau\in\tau} d_{ij}^{(\rho)}(a) |d_{\tau_a \xi_s(\sigma), \hat{\tau}_s \xi_s(\tau)}| d_{mn}^{(\rho)*}(b).
\end{aligned}$$

Прежде, чем продолжить вычисление матричного элемента, сделаем следующее замечание. Как видно, в последней строке мы перешли обратно на матричные элементы III вместо коэффициентов $\delta'(\sigma|\sigma\eta j)$ (I3). Одновременно пришлось ввести индексацию матричного элемента динамической матрицы при помощи операторов \hat{T}_a, \hat{T}_b .

Матричный элемент $d_{\sigma\tau}$ связывает смещение вдоль базисного вектора $\xi_s(\sigma)$ из цепочки σ со смещением вдоль базисного вектора $\xi_t(\tau)$ в цепочке с индексом τ . Векторы $\xi_s(\sigma), s=1, 2, \dots, r_\sigma$, и $\xi_t(\tau), t=1, 2, \dots, r_\tau$, являются независимыми правильными декартовыми векторами из соответствующих цепочек. После введения индексации с помощью оператора T_a , который "пересчитывает" элементы цепочки, возникает трудность: некоторые преобразования могут дать базисный вектор, имеющий обратный знак по сравнению с правильным декартовым вектором. Из (I3) видно, что этот знак должен быть приписан матричному элементу III. В то же время из (2) и (5) видно, что матричный элемент динамической матрицы также должен изменить знак, если меняется направление одного из базисных векторов. Учитывая это, мы в (27a) отбросили знак у матричного элемента III и поставили элемент динамической матрицы в скобки, подразумевая под этим, что он вычисляется для правильных декартовых базисных векторов, несмотря на то, является ли результатом действия операторов \hat{T}_a, \hat{T}_b правильные или неправильные декартовы векторы.

Очевидно,

$$d_{\hat{\tau}_a \mathcal{E}_i(\sigma); \hat{\tau}_b \mathcal{E}_i(\tau)} = d_{\hat{\tau}_a \mathcal{E}_i(\sigma); \hat{\tau}_a \hat{\tau}_b \mathcal{E}_i(\tau)} = d_{\mathcal{E}_i(\sigma); \hat{\tau}_b \mathcal{E}_i(\tau)} \quad (28)$$

поскольку можно представить, что оператор $\hat{\tau}_a$ поворачивает всю систему как целую, не изменяя взаимное расположение векторов. Учитывая (28) и используя групповые свойства \mathcal{G} , получаем

$$\begin{aligned} d'_{\mathcal{G} \tau_j, \tau v n m} &= \quad (276) \\ &= [N_j^{(r)}(\sigma) N_n^{(v)}(\tau)]^{-1/2} \sum_{a \in \mathcal{G}} \sum_{b \in \mathcal{G}} d_{ij}^{(r)}(a) |d_{\hat{\tau}_a \mathcal{E}_i(\sigma); \hat{\tau}_b \mathcal{E}_i(\tau)}| d_{mn}^{(v)*}(ab) = \\ &= [N_j^{(r)}(\sigma) N_n^{(v)}(\tau)]^{-1/2} \sum_{a \in \mathcal{G}} \sum_{b \in \mathcal{G}} d_{ij}^{(r)}(a) |d_{\mathcal{E}_i(\sigma); \hat{\tau}_b \mathcal{E}_i(\tau)}| \sum_{n'=1}^{d_v} d_{nn'}^{(v)*}(a) d_{n'n}^{(v)}(b) = \\ &= [N_j^{(r)}(\sigma) N_n^{(v)}(\tau)]^{-1/2} \sum_{b \in \mathcal{G}} |d_{\mathcal{E}_i(\sigma); \hat{\tau}_b \mathcal{E}_i(\tau)}| \sum_{n'=1}^{d_v} d_{n'n}^{(v)*}(b) \sum_{a \in \mathcal{G}} d_{ij}^{(r)}(a) \cdot d_{mn'}^{(v)*}(a) = \\ &= [N_j^{(r)}(\sigma) N_n^{(v)}(\tau)]^{-1/2} \sum_{b \in \mathcal{G}} |d_{\mathcal{E}_i(\sigma); \hat{\tau}_b \mathcal{E}_i(\tau)}| \sum_{n'=1}^{d_v} d_{n'n}^{(v)*}(b) \frac{g}{d_n} \delta_{nv} \delta_{im} \delta_{jn'} = \\ &= \delta_{nv} \delta_{im} [N_j^{(r)}(\sigma) N_n^{(v)}(\tau)] \sum_{b \in \mathcal{G}} |d_{\mathcal{E}_i(\sigma); \hat{\tau}_b \mathcal{E}_i(\tau)}| d_{jn}^{(r)*}(b) \end{aligned}$$

Решение может быть в следующем:

$$\begin{aligned}
 d'_{\sigma\tau;ji;\tau\nu mn} &= \quad (27\text{в}) \\
 &= [N_j^{(r)}(\sigma) N_n^{(v)}(\tau)]^{-1/2} \sum_{a \in G} \sum_{b \in G} d_{ij}^{(r)}(a) |d_{\tau_{\sigma a \varepsilon, (\sigma); \tau_{\sigma \varepsilon, (\tau)}}}| d_{mn}^{(v)*}(b) = \\
 &= [N_j^{(r)}(\sigma) N_n^{(v)}(\tau)]^{-1/2} \sum_{a \in G} |d_{\tau_{\sigma a \varepsilon, (\sigma); \varepsilon, (\tau)}}| \sum_{j=1}^{d_r} d_{ij}^{(r)}(a) \sum_{b \in G} d_{ij}^{(r)}(b) d_{mn}^{(v)*}(b) = \\
 &= \delta_{\sigma\nu} \delta_{im} [n_j^{(r)}(\sigma) n_n^{(v)}(\tau)]^{-1/2} \sum_{a \in G} |d_{\tau_{\sigma a \varepsilon, (\sigma); \varepsilon, (\tau)}}| d_{nj}^{(r)}(a).
 \end{aligned}$$

Таким образом, выражение для матричного элемента динамической матрицы в базисе СБВ доказывает форму динамической матрицы (12), определяемой по теореме Вигнера.

4. Заключение

Группово-теоретический анализ всех типов ГЭИ и ЦДВ при соответствующей симметрии позволяет провести рассмотрение квазимолекул любой величины и любой формы (конечно, при условии, что группа симметрии сохраняется). КМ составляется из ГЭИ, которые задаются своими представителями. По типу каждой ГЭИ из КМ находятся представители цепочек. Применением таблиц 2-II можно легко подсчитать количество частот в каждой совокупности частот, принадлежащей определенному НПЦ.

Для непосредственных расчетов вычисление элементов отдельных блоков квазидиагональной динамической матрицы проводится по простому алгоритму, заданному выражением (27).

Заметим, что любая интересующая нас группа частот может быть найдена независимо от остальных.

Имеется возможность найти нормальные координаты колебаний квазимолекулы. Для этого при диагонализации блоков динамической матрицы должны быть вычислены также собственные векторы, которые определяют коэффициенты в линейных комбинациях, выражающих нормальные координаты через соответствующие СБВ.

Подведем итоги.

Для расчета колебательного движения КМ необходима следующая информация: 1) список ГЭИ, участвующих в движении и образующих квазимолекулу определенной симметрии, 2) потенциалы взаимодействия атомов (ионов) системы или непосредственно силовые постоянные $\varphi_{\alpha\beta}(gh)$. Если динамическую матрицу необходимо квазидиагонализировать переходом к координатам симметрии, то дополнительно нужны сведения о 3) матрицах НШ группы симметрии квазимолекулы, 4) типах ГЭИ, соответствующих данной симметрии, и о результатах их группово-теоретического анализа (типы и представители цепочек, индексы j , коэффициенты $n_j^{(b)}(\sigma)$) Информация по четвертому пункту для 10 групп симметрии получена в настоящей статье.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Завт Г.С. Теория колебаний кристаллической решетки. Тарту, Репринт ТГУ, 1966.

2. Лидишич И.М. О вырожденных регулярных возмущениях. I - "Э.эксп. и теор. физ.", 1947, 17, с. 1017-1025; II - "Э.эксп. и теор. физ.", 1947, 17, с. 1076-1089. Рассеяние коротких упругих волн в кристаллической решетке. - "Э.эксп. и теор. физ.", 1948, 18, с. 293-300.

3. Кристофель Н.Н. К теории центров люминесценции в щелочно-галогидных кристаллофосфорах. - "Труды ИФА АН ЭССР", 1958, № 7, с. 85-111.

4. Кристофель Н.Н. Квантовомеханический расчет адиабатических потенциалов для центра люминесценции в KCl-Tl в односплюсаторном приближении. - "Труды ИФА АН ЭССР", 1959, № 10, с. 3-37.

5. Кристофель Н.Н. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. М., "Наука", 1974. 335 с.
6. Jaswal S.S. Molecular Model for U.Centers in NaCl and KCl. - "Phys.Rev.", 1965, 140, 2A, p. 687-689.
7. Krishnamurthy N. Molecular Model for U.Centers in Caesium Iodide. - "Proc.Phys.Soc.", 1966, 88, p. 1015-1018.
8. Singh R.S., Mitra S.S. F-Center Gap Mode in Alkali Halides. A Molecular Model. - "Phys.Rev. B: Solid State", 1970, 2, 4, p. 1070-1073.
9. Singh R.S., Mitra S.S. Defect - Induced Lattice Vibrations in Zinc - Blende - Type Crystals. A Modified Molecular - Model Calculation. - "Phys.Rev. B: Solid State", 1972, 5, 2, p. 733-738.
10. Land P.L. Goodman B. Localized Vibrations at Vacant Sites in Cubic Crystals. - "J.Phys.Chem.Solids", 1967, 28, 2, p. 113-136.
- II. Борн Макс, Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. М., ИЛ, 1958. 487 с.
12. Курш А.Г. Курс высшей алгебры. М., "Наука", 1965. 431 с.
13. Фадеев Д.К., Фадеева В.Н. Вычислительные методы линейной алгебры. М.-Л., Физматгиз, 1963. 734 с.
14. Ледовская Е.М., Трифонов Е.Д. Применение теории групп к расчету электронных и колебательных свойств молекул. - "Вестник Ленинградского ун-та. Сер.физики и химии", 1962, № 10, с. 21-37.
15. Петрашень М.И., Трифонов Е.Д. Применение теории групп в квантовой механике. М., "Наука", 1967. 307 с.

Таблица 2

Группа симметрии C_s
(Элемент симметрии $\sigma(xy)$)

Тип ГЭИ	Тип цепочки	Разм. цепочки	A'		A''	
[001]	[001]X	2	I	I-I	I	I-I
	[001]Z	1	I	I-2	-	-
[111]	[111]X	2	I	I-I	I	I-I
	[111]Y	2	I	I-I	I	I-I
	[111]Z	2	I	I-I	I	I-I

Таблица 3

Группа симметрии C_{2v}
(Элементы симметрии $C_2(z), \sigma_v(xy), \sigma_v(x\bar{y})$)

Тип ГЭИ	Тип цепочки	Разм. цепочки	A ₁		A ₂		B ₁		B ₂	
[001]	[001]X	2	-	-	-	-	I	I-2	I	I-2
	[001]Z	1	I	I-4	-	-	-	-	-	-
[111]	[111]X	4	I	I-I	I	I-I	I	I-I	I	I-I
	[111]Z	2	I	I-2	-	-	-	-	I	I-2
[111]	[111]X	4	I	I-I	I	I-I	I	I-I	I	I-I
	[111]Z	2	I	I-2	-	-	I	I-2	-	-
	[101]X	4	I	I-I	I	I-I	I	I-I	I	I-I
	[101]Y	4	I	I-I	I	I-I	I	I-I	I	I-I
	[101]Z	4	I	I-I	I	I-I	I	I-I	I	I-I

Т а б л и ц а 4

Группа симметрии C_{3v}
(Элементы симметрии $C_3(xyz)$, $\sigma_v(x\bar{y})$, $\sigma_v(x\bar{z})$, $\sigma_v(y\bar{z})$)

Тип ГЭМ	Тип цепочки	Разм. цеп.	A_1		A_2		E	
			I	I-2	-	-	I	$I-\frac{1}{2}/2-\frac{3}{2}$ *
[III]	[III]X	3	I	I-2	-	-	I	$I-\frac{1}{2}/2-\frac{3}{2}$ *
[IOO]	[IOO]X	3	I	I-2	-	-	I	$I-\frac{1}{2}/2-\frac{3}{2}$ *
	[IOO]Y	6	I	I-1	I	I-1	2	I-1, 2-1
[IOI]	[IOI]X	6	I	I-1	I	I-1	2	I-1, 2-1
	[IOI]Y	3	I	I-1	-	-	I	$I-\frac{1}{2}/2-\frac{3}{2}$ *
[IIO]	[IIO]X	6	I	I-1	I	I-1	2	I-1, 2-1
	[IIO]Y	6	I	I-1	I	I-1	2	I-1, 2-1
	[IIO]Z	6	I	I-1	I	I-1	2	I-1, 2-1

* Косая черта обозначает "или".

Т а б л и ц а 5

Группа симметрии C_{4v}
(Элементы симметрии $C_4(z)$, $\sigma_v(x)$, $\sigma_v(y)$, $\sigma_d(xy)$, $\sigma_d(x\bar{y})$)

Тип ГЭМ	Тип цепочки	Разм. цеп.	A_1		A_2		B_1		B_2		E	
			I	I-2	-	-	I	I-2	-	-	I	I-2
[OOI]	[OOI]X	2	-	-	-	-	-	-	-	-	I	I-4
	[OOI]Z	1	I	I-8	-	-	-	-	-	-	-	-
[IOI]	[IOI]X	4	I	I-2	-	-	I	I-2	-	-	I	I-2
	[IOI]Y	4	-	-	I	I-2	-	-	I	I-2	I	2-2
	[IOI]Z	4	I	I-2	-	-	I	I-2	-	-	I	I-2
[III]	[III]X	8	I	I-1	I	I-1	I	I-1	I	I-1	2	I-1, 2-1
	[III]Z	4	I	I-2	-	-	-	-	I	I-2	I	I-1/2-1
[2II]	[2II]X	8	I	I-1	I	I-1	I	I-1	I	I-1	2	I-1, 2-1
	[2II]Y	8	I	I-1	I	I-1	I	I-1	I	I-1	2	I-1, 2-1
	[2II]Z	8	I	I-1	I	I-1	I	I-1	I	I-1	2	I-1, 2-1

Таблица 6

Группа симметрии $D_{2h} = V_h$
 (Элементы симметрии $C_2(xy), C_2(z), C_2(x\bar{y}), I, \sigma_h(xy), \sigma(z), \sigma(x\bar{y})$)

Тип ГЭИ	Тип ячейки	Разм. деп.	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	A_u	B_{1u}	B_{2u}	B_{3u}
[000]	[000]X	2	- -	- -	- -	- -	- -	I I-4	I I-4	- -
	[000]Z	1	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	I I-8
[110]	[110]X	4	I I-2	- -	- -	I I-2	- -	I I-2	I I-2	- -
	[110]Z	2	- -	- -	I I-4	- -	- -	- -	- -	I I-4
[110]	[110]X	4	I I-2	- -	- -	I I-2	- -	I I-2	I I-2	- -
	[110]Z	2	- -	I I-4	- -	- -	- -	- -	- -	I I-4
[001]	[001]X	4	- -	I I-2	I I-2	- -	- -	I I-2	I I-2	- -
	[001]Z	2	I I-4	- -	- -	- -	- -	- -	- -	I I-4
[111]	[111]X	8	I I-1	I I-1	I I-1	I I-1	I I-1	I I-1	I I-1	I I-1
	[111]Z	4	I I-2	- -	I I-2	- -	- -	I I-2	- -	I I-2
[111]	[111]X	8	I I-1	I I-1	I I-1	I I-1	I I-1	I I-1	I I-1	I I-1
	[111]Z	4	I I-2	I I-2	- -	- -	- -	- -	I I-2	I I-2
[100]	[100]X	4	I I-2	- -	- -	I I-2	- -	I I-2	I I-2	- -
	[100]Y	4	I I-2	- -	- -	I I-2	- -	I I-2	I I-2	- -
	[100]Z	4	- -	I I-2	I I-2	- -	I I-2	- -	- -	I I-2
[101]	[101]X	8	I I-1	I I-1	I I-1	I I-1	I I-1	I I-1	I I-1	I I-1
	[101]Y	8	I I-1	I I-1	I I-1	I I-1	I I-1	I I-1	I I-1	I I-1
	[101]Z	8	I I-1	I I-1	I I-1	I I-1	I I-1	I I-1	I I-1	I I-1

Таблица 7

Группа симметрии D_{2d}
 (Элементы симметрии $S_4(z), C_2'(x), C_2'(y), \sigma_d(xy), \sigma_d(x'y')$)

Тип ГЭИ	Тип цепочки	Разм. цеп.	A_1		A_2		B_1		B_2		E	
[000]	[000] X	2	-	-	-	-	-	-	-	-	I	I-4
	[000] Z	1	-	-	-	-	-	-	I	I-8	-	-
[001]	[001] X	4	-	-	-	-	-	-	-	-	2	I-2, 2-2
	[001] Z	2	I	I-4	-	-	-	-	I	I-4	-	-
[100]	[100] X	4	I	I-2	-	-	I	I-2	-	-	I	I-2
	[100] Y	4	-	-	I	I-2	-	-	I	I-2	I	2-2
	[100] Z	4	-	-	I	I-2	-	-	I	I-2	I	2-2
[111]	[111] X	8	I	I-I	I	I-I	I	I-I	I	I-I	2	I-I, 2-I
	[111] Z	4	I	I-2	-	-	-	-	I	I-2	I	I-I/2-I
[101]	[101] X	8	I	I-I	I	I-I	I	I-I	I	I-I	2	I-I, 2-I
	[101] Y	8	I	I-I	I	I-I	I	I-I	I	I-I	2	I-I, 2-I
	[101] Z	8	I	I-I	I	I-I	I	I-I	I	I-I	2	I-I, 2-I

Таблица 8

Тип ГЭИ	Тип цепочки	Разм. цеп.	A _{1g}		A _{2g}		E _g		A _{1u}		A _{2u}		E _u	
			-	-	-	-	-	-	-	-	I	I-4	I	I-3/2-I
[000]	[000] X	3	-	-	-	-	-	-	-	-	I	I-4	I	I-3/2-I
[111]	[111] X	6	I	I-2	-	-	I	$I-\frac{1}{2}/2-\frac{3}{2}$	-	-	I	I-2	I	$I-\frac{1}{2}/2-\frac{1}{2}$
[110]	[110] X	12	I	I-I	I	I-I	2	I-I,2-I	I	I-I	I	I-I	2	I-I,2-I
	[110] Z	6	-	-	I	I-2	I	2-2	-	-	I	I-2	I	2-2
[101]	[101] X	12	I	I-I	I	I-I	2	I-I,2-I	I	I-I	I	I-I	2	I-I,2-I
	[101] Y	6	I	I-2	-	-	I	$I-\frac{1}{2}/2-\frac{3}{2}$	-	-	I	I-2	I	$I-\frac{3}{2}/2-\frac{1}{2}$
[100]	[100] X	6	I	I-2	-	-	I	$I-\frac{1}{2}/2-\frac{3}{2}$	-	-	I	I-2	I	$I-\frac{3}{2}/2-\frac{1}{2}$
	[100] Y	12	I	I-I	I	I-I	2	I-I,2-I	I	I-I	I	I-I	2	I-I,2-I
[210]	[210] X	12	I	I-I	I	I-I	2	I-I,2-I	I	I-I	I	I-I	2	I-I,2-I
	[210] Y	12	I	I-I	I	I-I	2	I-I,2-I	I	I-I	I	I-I	2	I-I,2-I
	[210] Z	12	I	I-I	I	I-I	2	I-I,2-I	I	I-I	I	I-I	2	I-I,2-I

Таблица 9

Группа симметрии D_{4h}
 (Элементы симметрии $C_4(z) + S_4(z), C_2(x), C_2(y), C_2'(xy), C_2''(x\bar{y}), I, \sigma_h(z), \sigma_v(x), \sigma_v(y), \sigma_d(xy), \sigma_d(x\bar{y})$)

Тип ГЭИ	Тип цепочки	Разм. цеп.	A_{1g}		A_{2g}		B_{1g}		B_{2g}		E_g	
[000]	[000]X	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	[000]Z	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[001]	[001]X	4	-	-	-	-	-	-	-	-	I	2-4
	[001]Z	2	I	I-8	-	-	-	-	-	-	-	-
[100]	[100]X	4	I	I-4	-	-	I	I-4	-	-	-	-
	[100]Y	4	-	-	I	I-4	-	-	I	I-4	-	-
	[100]Z	4	-	-	-	-	-	-	-	-	I	2-4
[110]	[110]X	8	I	I-2	I	I-2	I	I-2	I	I-2	-	-
	[110]Z	4	-	-	-	-	-	-	-	-	I	I-2/2-2
[210]	[210]X	8	I	I-2	I	I-2	I	I-2	I	I-2	-	-
	[210]Y	8	I	I-2	I	I-2	I	I-2	I	I-2	-	-
	[210]Z	8	-	-	-	-	-	-	-	-	2	I-2,2-2
[101]	[101]X	3	I	I-2	-	-	I	I-2	-	-	I	2-2
	[101]Y	8	-	-	I	I-2	-	-	I	I-2	I	I-2
	[101]Z	8	I	I-2	-	-	I	I-2	-	-	I	2-2
[111]	[111]X	16	I	I-1	I	I-1	I	I-1	I	I-1	2	I-1,2-1
	[111]Z	8	I	I-2	-	-	-	-	I	I-2	I	I-1/2-1
[211]	[211]X	16	I	I-1	I	I-1	I	I-1	I	I-1	2	I-1,2-1
	[211]Y	16	I	I-1	I	I-1	I	I-1	I	I-1	2	I-1,2-1
	[211]Z	16	I	I-1	I	I-1	I	I-1	I	I-1	2	I-1,2-1

Тип ГЭИ	Тип цепочки	Разм. цеп.	A_{1U}		A_{2U}		B_{1U}		B_{2U}		E_U	
[000]	[000] X	2	-	-	-	-	-	-	-	-	I	I-8
	[000] Z	-	-	-	I	I-16	-	-	-	-	-	-
[001]	[001] X	4	-	-	-	-	-	-	-	-	I	I-4
	[001] Z	2	-	-	I	I-8	-	-	-	-	-	-
[100]	[100] X	4	-	-	-	-	-	-	-	-	I	I-4
	[100] Y	4	-	-	-	-	-	-	-	-	I	2-4
	[100] Z	4	-	-	I	I-4	-	-	I	I-4	-	-
[110]	[110] X	8	-	-	-	-	-	-	-	-	2	I-2, 2-2
	[110] Z	4	-	-	I	I-4	I	I-4	-	-	-	-
[210]	[210] X	8	-	-	-	-	-	-	-	-	2	I-2, 2-2
	[210] Y	8	-	-	-	-	-	-	-	-	2	I-2, 2-2
	[210] Z	8	I	I-2	I	I-2	I	I-2	I	I-2	-	-
[101]	[101] X	8	-	-	I	I-2	-	-	I	I-2	I	I-2
	[101] Y	8	I	I-2	-	-	I	I-2	-	-	I	2-2
	[101] Z	8	-	-	I	I-2	-	-	I	I-2	I	I-2
[111]	[111] X	16	I	I-I	I	I-I	I	I-I	I	I-I	2	I-I, 2-I
	[111] Z	8	-	-	I	I-2	I	I-2	-	-	I	I-I/2-I
[211]	[211] X	16	I	I-I	I	I-I	I	I-I	I	I-I	2	I-I, 2-I
	[211] Y	16	I	I-I	I	I-I	I	I-I	I	I-I	2	I-I, 2-I
	[211] Z	16	I	I-I	I	I-I	I	I-I	I	I-I	2	I-I, 2-I

Группа симметрии T_d
(Элементы симметрии по рис. 3)

Тип ГЭИ	Тип цепочки	Разм. цеп.	A_1		A_2		E		F_1		F_2	
[000]	[000]X	3	-	-	-	-	-	-	-	-	1	I-8
[100]	[100]X	6	I	I-4	-	-	I	2-4	-	-	1	I-4
	[100]Y	12	-	-	-	-	-	-	2	2-2,3-2	2	2-2,3-2
[111]	[111]X	12	I	I-2	-	-	I	2-2	I	2-I/3-I	2	I-2,2-I/3-I
[110]	[110]X	24	I	I-I	I	I-I	2	I-I,2-I	3	I-I,2-I,3-I	3	I-I,2-I,3-I
	[110]Z	12	I	I-2	-	-	I	$I-\frac{3}{2}/2-\frac{1}{2}$	I	I-I/2-I	2	I-I/2-I,3-2
[211]	[211]X	12	I	I-2	-	-	I	2-2	I	2-I/3-I	2	I-2,2-I/3-I
	[211]Y	24	I	I-I	I	I-I	2	I-I,2-I	3	I-I,2-I,3-I	3	I-I,2-I,3-I
[210]	[210]X	24	I	I-I	I	I-I	2	I-I,2-I	3	I-I,2-I,3-I	3	I-I,2-I,3-I
	[210]Y	24	I	I-I	I	I-I	2	I-I,2-I	3	I-I,2-I,3-I	3	I-I,2-I,3-I
	[210]Z	24	I	I-I	I	I-I	2	I-I,2-I	3	I-I,2-I,3-I	3	I-I,2-I,3-I

Таблица II

Группа симметрии O_h
(Элементы симметрии по рис. 3)

Тип ГЭИ	Тип цепочки	Разм. цеп.	A_{1g}		A_{2g}		E_g		F_{2g}		F_{1g}	
			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[000]	[000]X	3	-	-	--	-	-	-	-	-	-	-
[100]	[100]X	6	I	I-8	-	-	I	2-8	-	-	-	-
	[100]Y	12	-	-	-	-	-	-	I	3-4	I	3-4
[110]	[110]X	24	I	I-2	I	I-2	2	I-2,2-2	I	3-2	I	3-2
	[110]Z	12	-	-	-	-	-	-	I	I-2/2-2	I	I-2/2-2
[111]	[111]X	24	I	I-2	-	-	I	2-2	2	I-2,2-I/3-I	I	2-I/3-I
[210]	[210]X	24	I	I-2	I	I-2	2	I-2,2-2	I	3-2	I	3-2
	[210]Y	24	I	I-2	I	I-2	2	I-2,2-2	I	3-2	I	3-2
	[210]Z	24	-	-	-	-	-	-	2	I-2,2-2	2	I-2,2-2
[211]	[211]X	24	I	I-2	-	-	I	2-2	2	I-2,2-I/3-I	I	2-I/3-I
	[211]Y	48	I	I-I	I	I-I	2	I-I,2-I	3	I-I,2-I,3-I	3	I-I,2-I,3-I
[221]	[221]X	48	I	I-I	I	I-I	2	I-I,2-I	3	I-I,2-I,3-I	3	I-I,2-I,3-I
	[221]Z	24	I	I-2	-	-	I	I-2/2-2	2	I-I/2-I,3-2	I	I-I/2-I
[321]	[321]X	48	I	I-I	I	I-I	2	I-I,2-I	3	I-I,2-I,3-I	3	I-I,2-I,3-I
	[321]Y	48	I	I-I	I	I-I	2	I-I,2-I	3	I-I,2-I,3-I	3	I-I,2-I,3-I
	[321]Z	48	I	I-I	I	I-I	2	I-I,2-I	3	I-I,2-I,3-I	3	I-I,2-I,3-I

Продолжение таблицы II

Тип ГЭИ	Тип цепочки	Разм. цеп.	A_{1u}		A_{2u}		E_u		F_{2u}		F_{1u}	
[000]	[000]X	3	-	-	-	-	-	-	-	-	I	I-16
[100]	[100]X	6	-	-	-	-	-	-	-	-	I	I-8
	[100]Y	12	-	-	-	-	-	-	I	2-4	I	2-4
[110]	[110]X	24	-	-	-	-	-	-	2	I-2,2-2	2	I-2,2-2
	[110]Z	12	-	-	I	I-4	I	I-1/2-3	-	-	I	3-4
[111]	[111]X	24	-	-	I	I-2	I	I-2	I	2-I/3-I	2	I-2,2-I/3-I
	[210]X	24	-	-	-	-	-	-	2	I-2,2-2	2	I-2,2-2
[210]	[210]Y	24	-	-	-	-	-	-	2	I-2,2-2	2	I-2,2-2
	[210]Z	24	I	I-2	I	I-2	2	I-2,2-2	I	3-2	I	3-2
[211]	[211]X	24	-	-	I	I-2	I	I-2	I	2-I/3-I	2	I-2,2-I/3-I
	[211]Y	48	I	I-I	I	I-I	2	I-I,2-I	3	I-I,2-I,3-I	3	I-I,2-I,3-I
[221]	[221]X	48	I	I-I	I	I-I	2	I-I,2-I	3	I-I,2-I,3-I	3	I-I,2-I,3-I
	[221]Z	24	-	-	I	I-2	I	I-1/2-2	I	I-I/2-I	2	I-I/2-I,3-2
[321]	[321]X	48	I	I-I	I	I-I	2	I-I,2-I	3	I-I,2-I,3-I	3	I-I,2-I,3-I
	[321]Y	48	I	I-I	I	I-I	2	I-I,2-I	3	I-I,2-I,3-I	3	I-I,2-I,3-I
	[321]Z	48	I	I-I	I	I-I	2	I-I,2-I	3	I-I,2-I,3-I	3	I-I,2-I,3-I

Д.Р. Закас, И.К. Шмите

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИМЕСНЫХ СУЛЬФАТ-ИОНОВ С КАТИОНАМИ В КРИСТАЛЛАХ KBr

Исследованы инфракрасные спектры поглощения и их температурная зависимость кристаллов $KBr - SO_4^{2-}$ с Cu^+ , Ag^+ , Li^+ . По виду расщепления трехкратно вырожденного колебания иона SO_4^{2-} на две компоненты предложена модель комплексных центров, соответствующая симметрии C_{3v} . Установлено, что рассматриваемые комплексные центры диссоциируют в диапазоне температур от комнатной до $200^\circ C$. Определены энтальпия (H) и энтропия (S/k) связи SO_4^{2-} с катионом.

Примесный сульфат-ион в щелочно-галогидных кристаллах занимает один анионный узел [1]. Для компенсации избыточного отрицательного заряда примесного аниона в его ближайшем окружении может находиться: 1) анионная вакансия [2], 2) двухзарядный катион (Me^{2+}) в катионном узле (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и др.) [1], 3) однозарядный катион (Me^+) в междоузлии около примесного сульфат-иона [3]. Как известно, такие комплексные центры при повышении температуры могут диссоциировать и компенсатор заряда уходит от сульфат-иона. В работе [2] изучены сульфат-ионы с анионной вакансией в качестве компенсатора в кристалле KCl и установлено, что комплекс разрушается в диапазоне температур $400-550^\circ C$. Термическая диссоциация комплекса сульфат-ион с двухзарядными катионами мало изучена. По данным [4] этот комплекс в кристалле KCl разрушается в диапазоне температур $500-600^\circ C$. Не изучена термическая диссоциация комплекса сульфат-ион с однозарядными катионами в междоузлии. В настоящей работе изучены комплексные центры сульфат-ион — примесный катион Me^+ ($Me^+ - Cu^+$, Ag^+ , Li^+) в кристаллах KBr и их термическая диссоциация.

Методика эксперимента

Кристаллы с примесными ионами были выращены по методу Киропулоса. Концентрация соли K_2SO_4 в шихте была 0,05 мол.% а солей катионов ($CuBr$, $AgCl$, LiF) — в 2–10 раз больше концентрации сульфата. В некоторых случаях примесные катионы в кристаллах с анионной примесью вводили путем диффузии, используя металлические Cu и Ag или соль LiF .

Концентрация примесных катионов в кристаллах определена эмиссионным спектральным анализом, а концентрация сульфат-ионов — по инфракрасным спектрам поглощения. Для калибровки этих спектров использованы образцы, полученные быстрым охлаждением расплавленного KBr с известной концентрацией сульфат-ионов с последующим размельчением и прессованием таблеток.

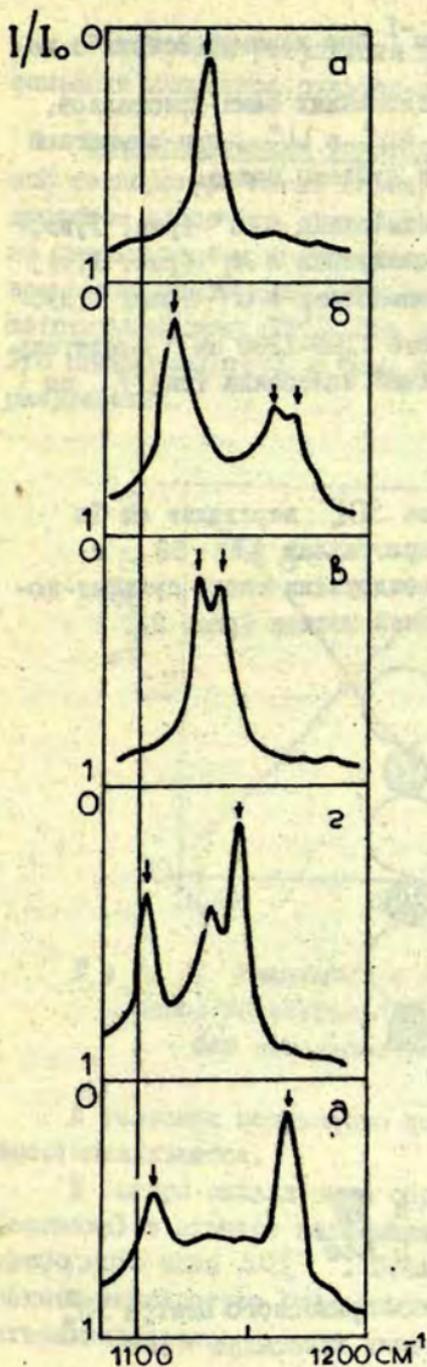
Инфракрасные спектры поглощения были измерены на спектрофотометре UR-20. Для исследования температурной зависимости спектров поглощения в диапазоне температур от комнатной до $700^\circ C$ в камеру спектрометра вставляли трубчатую печь с образцом. Полученные спектры обрабатывали на вычислительной машине "Днепр-1" с помощью системы "Вариатор" [5].

Результаты и обсуждение

Ион SO_4^{2-} принадлежит к группе симметрии T_d (тетраэдр) и имеет 9 нормальных колебаний типов A_1 , E , $2F_2$ [6]. В настоящей работе анализируется полоса поглощения в районе 1130 см^{-1} , которая соответствует трехкратно вырожденному антисимметричному колебанию типа F_2 . Окружающее кристаллическое поле в анионном узле, где размещается ион SO_4^{2-} , имеет более высокую симметрию, поэтому симметрия иона не понижается (рис. 1, а).

Однако [1, 2] в условиях взаимодействия сульфат-иона с вакансиями или двухзарядными катионами в узле его симметрия понижается, вырождение колебания снимается и в спектре появляются три полосы поглощения с максимумами при:

1080 см^{-1} , 1150 см^{-1} и 1180 см^{-1} при взаимодействии с Ca^{2+}



Р и с 1. Спектры поглощения иона SO_4^{2-} в кристалле KBr.

а - без компенсатора заряда (симметрия T_d); б - с анионными вакансиями; в - с ионами Cu^+ ; г - с ионами Ag^+ ; д - с ионами Li^+ .

1120 см^{-1} , 1164 см^{-1} и 1174 см^{-1} при взаимодействии с вакансией (рис. 1,б).

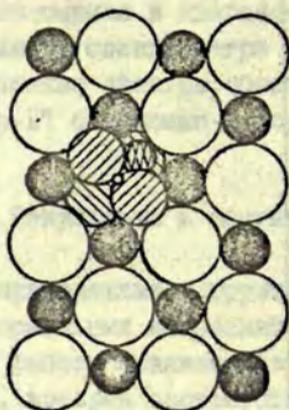
В спектрах поглощения исследованных нами кристаллов, содержащих сульфат-ионы и Cu^+ , Ag^+ и Li^+ , при комнатной температуре появляются следующие дублеты полос:

1124 см^{-1} и 1132 см^{-1} при взаимодействии с Cu^+ (рис. 1,в),
1102 см^{-1} и 1140 см^{-2} при взаимодействии с Ag^+ (рис. 1,г),
1105 см^{-1} и 1165 см^{-1} при взаимодействии с Li^+ (рис. 1,д).

Появление двух полос в районе 1100–1200 см^{-1} свидетельствует о неполном снятии вырождения колебания типа F по схеме



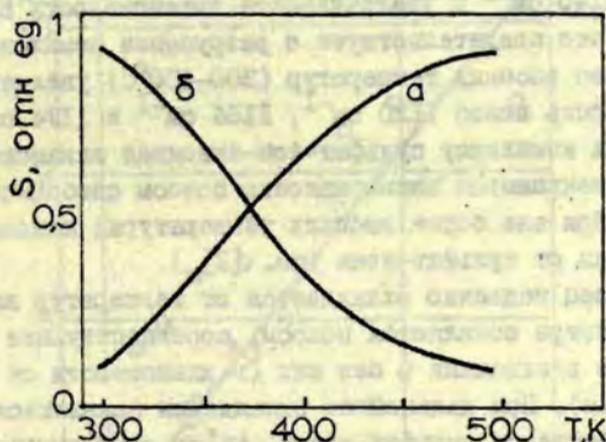
Это возможно, если симметрия иона SO_4^{2-} переходит от Td к C_{3v} . Отсюда следует, что в кристаллах $\text{KBr}-\text{SO}_4$ с Cu^+ , Ag^+ и Li^+ в ближайшем междоузлии около сульфат-иона находится примесный однозарядный катион (рис. 2).



Р и с. 2. Структурная модель примесного центра SO_4^{2-} с однозарядным катионом в междоузлии кристалла KBr .

Рассмотрим результаты исследования термической диссоциации комплекса сульфат-ион — примесный катион.

Свежевыращенные кристаллы $KBr-SO_4^{2-}-Cu^+$ при комнатной температуре имеют спектр поглощения с вышеуказанным дублетом полос (см. рис. 1, в), интенсивность которого сильно уменьшается с повышением температуры до $200^\circ C$ при одновременном увеличении интенсивности полосы 1130 см^{-1} , соответствующей иону SO_4^{2-} без компенсатора заряда (рис. 3). Это свидетельствует о том, что комплекс сульфат-ион меди разрушается.



Р и с. 3. Изменение с температурой интегралов поглощения колебательных полос сульфат-ионов (S).
а — без компенсаторов; б — с ионами Cu^+ .

В условиях медленного понижения температуры комплекс восстанавливается.

В быстро охлажденном образце после нагрева выше $600^\circ C$ (закалки) в спектре поглощения появляется только полоса свободного иона SO_4^{2-} . После длительной выдержки при комнатной температуре (порядка несколько недель) комплекс восстанавливается.

При небольшом повышении температуры ($< 100^{\circ}\text{C}$) процесс восстановления ускоряется, но, к сожалению, недостаточно для удобного излучения кинетики этого процесса. Следует отметить, что после медленного охлаждения или медленного нагрева образца до одной и той же температуры спектры поглощения по интенсивностям полос не идентичны (при охлаждении комплекс восстанавливается быстрее).

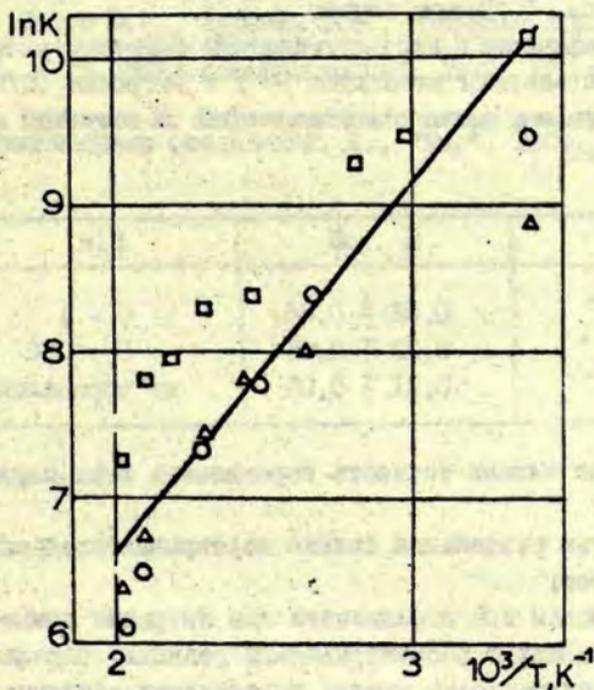
В спектрах свежевращенных кристаллов $\text{KBr}-\text{SO}_4^{2-}-\text{Ag}^+$ при комнатной температуре, кроме дублета II02 cm^{-1} и II40 cm^{-1} , всегда присутствует полоса II30 cm^{-1} , соответствующая свободному иону SO_4^{2-} (см. рис. I, г). С повышением температуры до 200°C сильно уменьшается интенсивность полос II02 и II40 cm^{-1} и увеличивается интенсивность полосы II30 cm^{-1} , что свидетельствует о разрушении комплекса. В условиях более высоких температур ($300-400^{\circ}\text{C}$) увеличивается интенсивность полос II20 cm^{-1} , II64 cm^{-1} и II74 cm^{-1} , соответствующих комплексу сульфат-ион-анионная вакансия и одновременно уменьшается интенсивность полосы свободного сульфат-иона. При еще более высоких температурах наблюдается уход вакансий от сульфат-иона (см. [2]).

Если образец медленно охлаждается от температур выше 600°C , то в спектре появляются полосы, соответствующие сульфат-ионам с вакансиями и без них (в зависимости от скорости охлаждения). При дальнейшем охлаждении появляются также полосы комплекса сульфат-ион с Ag^+ за счет уменьшения интенсивности полос свободного иона. Если образец быстро охлаждается после нагрева выше 600°C , то в спектре появляется полоса свободного иона SO_4^{2-} , полосы комплекса $\text{SO}_4^{2-}-\text{Ag}^+$ и в некоторых случаях (очевидно, при недостаточно быстром охлаждении) - также полосы комплекса SO_4^{2-} с вакансиями. В условиях комнатной температуры комплекс восстанавливается очень медленно.

В спектрах свежевращенных кристаллов $\text{KBr}-\text{SO}_4^{2-}-\text{Li}^+$ наблюдаются полосы, соответствующие сульфат-ионам с вакансиями (см. рис. I, б). При быстром охлаждении образца после нагрева выше 600°C в спектре поглощения появляются полосы

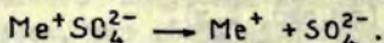
1105 см^{-1} и 1165 см^{-1} , соответствующие комплексу сульфат-ион-ион лития, полоса свободного сульфат-иона при 1130 см^{-1} и полоса при 1145 см^{-1} (см. рис. 1, д).

Повышение температуры до 200 $^{\circ}\text{C}$ вызывает сильное уменьшение интенсивности полос 1105 см^{-1} и 1165 см^{-1} с одновременным ростом интенсивности полосы 1130 см^{-1} . Интенсивность полосы при 1145 см^{-1} от температуры не зависит. При медленном охлаждении (от 300 $^{\circ}\text{C}$) полосы 1105 см^{-1} и 1165 см^{-1} не восстанавливаются.



Р и с. 4. Зависимость $\ln K$ комплекса $\text{SO}_4^{2-} - \text{Ag}^+$ от обратной температуры (для трех образцов).

Рассмотренные реакции термической диссоциации комплексов могут быть представлены в следующем виде:



Из условия равновесия этой реакции следует, что

$$\frac{C_K}{(C_A - C_K)(C_{\text{Me}} - C_K)} = K(T) = z_0 e^{E/kT} = z_0 e^{(H-TS)/kT},$$

где C_K - концентрация комплекса, C_A - концентрация анионов (SO_4^{2-}), C_{Me} - концентрация катионов (Me^+), E - свободная энергия ассоциации по Гиббсу данной системы; H - энтальпия, S - энтропия, z_0 - число возможных ориентаций комплекса. В данном случае $z_0 = 4$.

Выражая графически $\ln K$ от обратной температуры (см. рис. 4), нами определены энтальпия (H) и энтропия (S/k) связей сульфат-иона с катионом в комплексе и получены следующие результаты:

Комплекс	H , эВ	S/k
$\text{SO}_4^{2-} - \text{Cu}^+$	$0,28 \pm 0,08$	0 - 4
$\text{SO}_4^{2-} - \text{Ag}^+$	$0,23 \pm 0,05$	0 - 0,6
$\text{SO}_4^{2-} - \text{Li}^+$	$0,21 \pm 0,05$	не определено

Относительно низкая точность определения этих параметров обусловлена:

1) трудностью разделения сильно перекрывающихся спектров разных центров;

2) погрешностью при определении концентрации примесных катионов, участвующих в рассматриваемой реакции. Определенную роль играет погрешность метода определения концентрации ($\pm 25\%$) и неравномерность распределения примеси по образцу. Также возможно, что некоторая часть катионной примеси встраивается в кристалл в виде неактивной фазы, которая при рассматриваемых температурах в реакции диссоциации не участвует;

3) трудностью перевода кристалла при температурах около комнатной в термодинамически равновесное состояние.

ЛИТЕРАТУРА

1. Decius J.C. Infrared frequencies and intensities of sulfate ion impurities in KBr crystals and the theory of the vibrational Stark effect due to internal fields. - "Spectrochim. acta", 1965, 21, p. 15-22.

2. Zakis J.R., Zeikats V.P. Anion vacancy trapping in KCl. - "Phys.status solidi (b)", 1972, 51, p. k63-65.

3. Закис Ю.Р. Спектроскопия молекулярных центров в кристаллофосфорах. - "Изв.АН СССР. Сер.физ.", 1969, 33, с. 999-1000.

4. Мирлин Д.Н., Решина И.И. Образование комплексов из двухвалентных анионных и катионных примесей в кристаллах KCl. - "Физ.твёрдого тела", 1968, 10, с. 1129-1135.

5. Закис Ю.Р., Кузьмин Ю.Я., Кузьмина Л.М., Москальонов А.В., Пуце Л.Р. Анализ спектров в системе "человек-машина". - "А.прикл.спектроскопии", 1972, 17, с. 1098-1101.

6. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., "Мир", 1966. 411 с.

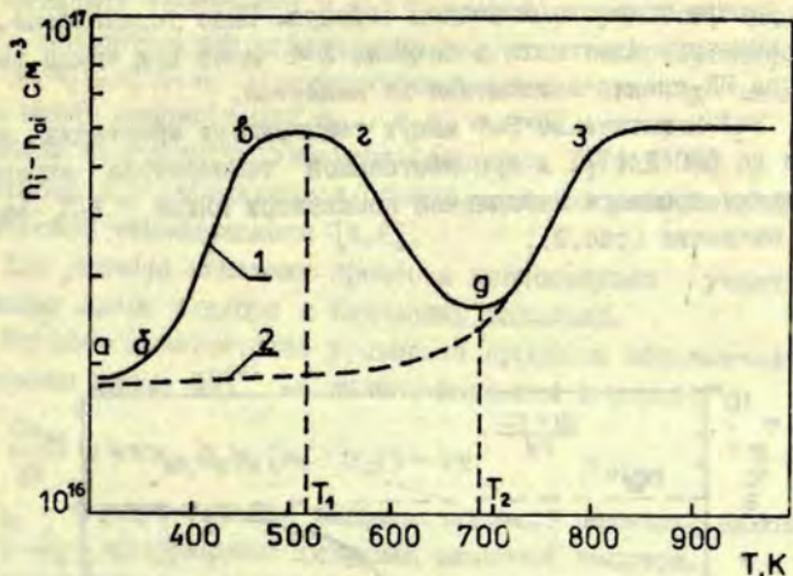
КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ЗАХВАТА АНИОННЫХ ВАКАНСИЙ ПРИМЕСНЫМИ СУЛЬФАТ-ИОНАМИ В КРИСТАЛЛАХ KBr

Рассмотрена кинетика диффузионно-контролируемого процесса образования комплекса анион SO_4^{2-} -анионная вакансия и в рамках модели рассчитан радиус сечения захвата анионной вакансии сульфат-ионом, равный 6 Å. Показана связь между параметрами, характеризующими термодинамическое состояние равновесия дефектов кристалла, и параметрами, входящими в кинетические уравнения, описывающими переход от одного состояния равновесия в другое.

Известно, что примесный сульфат-ион в щелочно-галогидных кристаллах занимает один анионный узел [1] и, следовательно, для компенсации избыточного заряда требует противоположно заряженных дефектов. Таким дефектом может быть анионная вакансия [1,2], узельный двухзарядный катион [1] или междоузельный однозарядный катион [3]. При достаточно низких температурах этому дефекту энергетически выгодно располагаться непосредственно около сульфат-иона (локальная компенсация заряда), образуя комплексный дефект. С повышением температуры комплексные дефекты диссоциируют [1-3].

В работе [3] показано, что термическая диссоциация комплексов сульфат-ион-однозарядный междоузельный катион происходит при более низких температурах, чем диссоциация комплексов сульфат-ион-анионная вакансия. В настоящей работе этот факт использован для изучения кинетики процесса захвата сульфат-ионами анионных вакансий, образующихся в кристалле при повышении температуры. При этом примесные сульфат-ионы использованы в качестве индикаторов термической генерируемых вакансий.

Объектами исследований являлись кристаллы KBr с примесью K_2SO_4 ($6 \cdot 10^{-4}$ мол.%) и AgCl ($6 \cdot 10^{-4}$ мол.%). Методика выращивания кристаллов и определения содержания примесей, а также методика измерения и обработки ИК-спектров поглощения были такими же, как указанные в работе [3].



Р и с. I. Температурная зависимость концентрации сульфат-ионов без локальной компенсации заряда ($n_i - n_{ai}$).

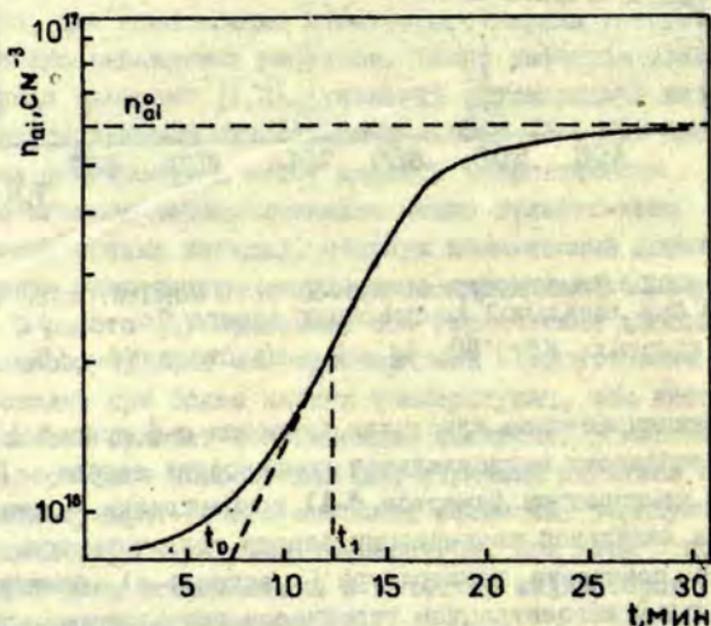
1 - кристалл $KBr-SO_4, Ag$, 2 - кристалл $KBr-SO_4$.

В свежесращенном кристалле (участок $a-b$ кривой 1 на рис. I) преобладает междоузельная компенсация заряда. При повышении температуры (участок $b-g$) концентрация анионов SO_4^{2-} без локальной компенсации заряда увеличивается. Дальнейшее повышение температуры (участок $g-a$) приводит к значительным концентрациям термически генерируемых дефектов и к захвату анионных вакансий ионами SO_4^{2-} . Температура выше T_2 (участок $g-a$) вызывает термическую диссоциацию комплексов анион SO_4^{2-} - анионная вакансия. Об этом свидетельствует приведенная на рис. I кривая 2 зависимости концентрации анионов SO_4^{2-} без локальной компенсации заряда от температуры в кристаллах KBr с примесью K_2SO_4 . (Эта кривая аналогична кривой для кристалла KCl из работ [1, 2]).

Кинетика захвата анионных вакансий сульфат-ионами изучена в следующем эксперименте. Кристалл нагревали до

530 К (T_1), когда полностью отсутствует локальная компенсация заряда примесными ионами серебра. Было установлено, что при выдержке кристалла в течение 3–4 часов при такой температуре ИК-спектр поглощения не меняется.

Затем в течение 5–7 минут температуру кристалла повысили до 680 К (T_2) и при постоянной температуре измеряли кинетику процесса накопления комплексов анион SO_4^{2-} -анионная вакансия (рис.2).



Р и с. 2. Кинетика накопления комплексов сульфат-ион-анионная вакансия после быстрого нагрева кристалла $\text{KBr}\cdot\text{SO}_4$ Ag от температуры T_1 до T_2 (рис.1).

Введем обозначения:

- n_a, n_c — концентрации анионных и катионных вакансий;
- n_i — общая концентрация примесных анионов SO_4^{2-} ;
- n_{ai} — концентрация комплексов анион SO_4^{2-} -анионная вакансия.

Интервал температур и концентраций выбран так, чтобы при T_1 концентрацией термических дефектов можно пренебречь, т.е. $n_a \cdot n_c \equiv n_0^2 \ll n_i$ и концентрация комплексов n_{ai} мала из-за малой концентрации n_a , т.е. $n_{ai} \approx 0$, а при T_2 концентрации термических дефектов (дефектов Шоттки) $n_a \cdot n_c$ и комплексов n_{ai} определяются общими методами равновесной статистической термодинамики [4,6].

Для расчета кинетики процесса пренебрегаем участием примесных ионов серебра и катионных вакансий.

Напишем кинетическое уравнение процесса образования комплексов анион SO_4^{2-} -а: ионная вакансия в форме:

$$\frac{dn_{ai}}{dt} = 4\pi r_{sa} D_a n_a (n_i - n_{ai}) - \nu e^{-\frac{\Delta g + q_i}{kT}} n_{ai}, \quad (I)$$

где r_{sa} - радиус сечения захвата анионной вакансии анионом SO_4^{2-} ; D_a - коэффициент диффузии анионной вакансии; ν - характерная частота колебаний атомов решетки; Δg - свободная энергия миграции анионной вакансии; q_i - свободная энергия связи комплекса анион SO_4^{2-} -анионная вакансия;

Первый член правой стороны уравнения (I) описывает образование комплексов, а второй - термическую диссоциацию этих комплексов.

Для упрощения расчета концентрацию n_a вычисляем из уравнения (3) работы [1]. По данным работы [5] оцененный коэффициент диффузии аниона SO_4^{2-} при температуре 670 K на несколько порядков ниже коэффициента диффузии анионной вакансии, поэтому анион считаем неподвижным.

Решение уравнения (I) имеет вид:

$$n_{ai}(t) = n_{ai}^0 \left[1 - e^{-(C+A)t} \right], \quad (2)$$

где

$$A = \nu e^{-\frac{\Delta g + q_i}{kT}}, \quad (3)$$

$$C = 4\pi r_{sa} D_a n_a, \quad (4)$$

$$n_{ai}^0 = n_i \frac{C}{C+A}. \quad (5)$$

Представленная на рис.2 экспериментальная кривая $n_{ai}(t)$ может быть описана уравнением (2) только при достаточно больших t . Отклонение начального участка этой кривой от зависимости (2), по-видимому, связано с конечным временем установления квазиравновесной концентрации анионных вакансий n_a . В связи с этим кривая на рис.2 нами была аппроксимирована зависимостью (2) при $t > t_1$, и эта зависимость экстраполирована на район $t \leq t_1$ до значений $n_{ai} \approx 0$. Соответствующее этому значению время t_0 было принято за начало отсчета на шкале времени ($t_0 = 0$). При $t \rightarrow \infty$, $n_{ai}(t) \rightarrow n_{ai}^0$. Значение n_{ai}^0 определяется экспериментально (см.рис.2). Отклоняющаяся зависимость (2) на координатах

$$\ln \left(1 - \frac{n_{ai}}{n_{ai}^0} \right) = f(t),$$

по наклону прямой было определено значение $(C + A)$.

Из уравнений (5) и (4) следует, что

$$r_{sa} = \frac{n_{ai}^0 (C + A)}{4\pi D_a n_a n_i} \quad (6)$$

Используя полученные экспериментальные данные для n_i , n_{ai}^0 , $(C + A)$ и литературные данные для D_a , n_a [6], рассчитан $r_{sa} = 6 \text{ \AA}$. Это значение радиуса сечения захвата сульфат-ионом анионной вакансии хорошо согласуется с представлениями простой теории ионной проводимости о взаимодействиях дефектов решетки в случае расположения их в ближайшем окружении [6]. Поэтому расчет кинетики процесса по изложенной выше схеме представляется достаточно разумным.

Рассмотренный процесс является переходным между двумя термодинамически равновесными состояниями. Это позволяет четко описать начальное и конечное состояния кристалла.

В то же время неравновесные процессы в той же подсистеме описываются кинетическими уравнениями; в предельном случае термодинамического состояния равновесия параметры в кинетических уравнениях можно связать с параметрами равновесного состояния [4].

Из уравнений (3) и (4) следует, что

$$(C + A) = 4\pi r_{sa} D_a n_a + \nu e^{-\frac{\Delta g + g_i}{kT}} \quad (7)$$

На основе экспериментальных и литературных данных из соотношения (7) можно определить величину τ . В порядке дискуссии следует отметить, что может существовать и другой механизм термического образования локальной компенсации заряда сульфат-иона. В данном случае предполагается, что образование (генерация) термических дефектов происходит в объеме кристалла (на что требуется определенное время) с последующей миграцией вакансий к неподвижному дефекту (сульфат-иону). Другим механизмом может быть непосредственное образование (термическая генерация) дефекта в ближайшем окружении сульфат-иона при повышении температуры, но, очевидно, в таком случае кинетика образования комплекса анион SO_4^{2-} -анионная вакансия не имела бы медленной начальной стадии процесса (см. рис. 2).

Выражаем благодарность А.А.Г.Илитису за дискуссию и критические замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Закис Ю.Р., Зейкатс В.П. О миграции и захвате анионных вакансий в кристаллах KCl и KBr. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 193, с.187-196.
2. Zakis J.R., Zeikats V.P. Anion Vacancy Trapping in KCl. - "Phys. status solidi (b)", 1972, 51, K63.
3. Закис Ю.Р., Шмите И.К. Взаимодействие примесных сульфат-ионов с катионами в кристаллах KBr. - См. наст. сб., с.
4. Винецкий В.Л., Холдляр Г.А. Статистическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках. Киев, "Наукова думка", 1969. 187 с.
5. Beniere M., Beniere F., Chemla M. Diffusion and Solubility of SO_4^{2-} in NaCl and KCl Single Crystals. - "Solid State Commun.", 1973, 13, Nr.9, p.1339-1343.
6. Point Defects in Solids. Vol. I. General and Ionic Crystals. Plenum Press. New York - London, 1972, p. I-200.

Ю.Р.Закис, А.Н.Родионов

ВОЗМОЖНОСТЬ СУЩЕСТВОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ
СУЛЬФАТ-ИОН-АНИОННАЯ ВАКАНСИЯ ПРИ
ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В работе [1] было показано, что анионная вакансия, являющаяся компенсатором избыточного заряда сульфат-иона в решетке щелочно-галогидного кристалла, при достаточно высоких температурах отщепляется от этого иона. Такой процесс является аналогом разрушения комплекса двухвалентный катион-катионная вакансия. В работе [2] приведены результаты исследования температурной зависимости равновесных концентраций дефектов при диссоциации подобных комплексов и сказано, что при температурах, близких к температуре плавления кристалла, эти комплексы могут быть полностью разрушены.

Действительно, если принять в расчет только тот факт, что концентрация вакансий контролируется количеством двухзарядной примеси, зависимость числа комплексов от температуры будет монотонно убывающей функцией. Однако при достаточно высоких температурах существенную роль в определении равновесной концентрации комплексов может иметь также термическое образование новых вакансий (дефектов Шоттки).

Приведенные в работе [3] вычисления, учитывающие эти вакансии, показывают, что в области высоких температур концентрация комплексов может вновь возрасти. Это связано с резким возрастанием концентрации дефектов Шоттки, вследствие чего увеличивается вероятность нахождения вакансий в первой координационной сфере примесного иона.

Расчеты из работы [3] аналогичны тем, которые использованы в [1] для определения концентрации комплексов сульфат-ион-анионная вакансия. Наша оценка основывалась на системе следующих уравнений:

а) уравнение ассоциации комплексов

$$\frac{n_k}{n_a (n_i - n_k)} = 12 \exp\left(-\frac{g_k}{kT}\right); \quad (1)$$

б) уравнение образования дефектов Шоттки

$$n_a \cdot n_c = \exp\left(-\frac{g}{kT}\right); \quad (2)$$

в) условие нейтральности кристалла

$$n_a = n_c + n_i + n_k, \quad (3)$$

где n_a - концентрация анионных вакансий,
 n_c - концентрация катионных вакансий,
 n_i - концентрация анионов сульфата,
 n_k - концентрация комплексов,
 g - свободная энергия образования дефектов Шоттки,
 g_k - свободная энергия ассоциации комплексов.

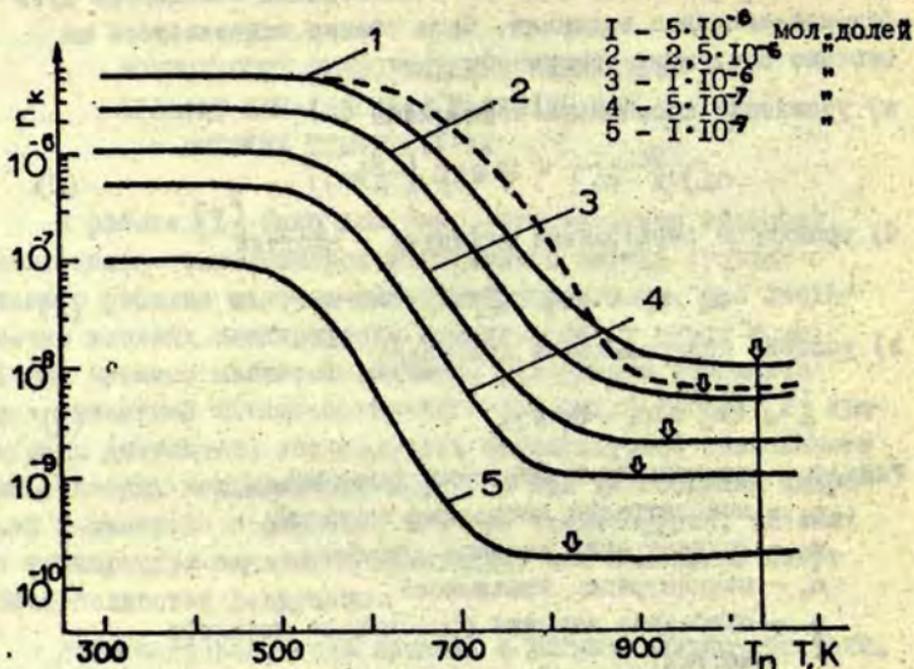
Выражая свободную энергию через энтальпию H и энтропию S ,

$$g = H - ST,$$

и используя значения H и S (см. [4]) для образования дефектов Шоттки, было указано [1], что экспериментальные результаты по термической диссоциации комплексов сульфат-ион-анионная вакансия в кристалле KCl могут быть с достаточной степенью точности описаны системой уравнений (1)-(3), а также определены энтальпия и энтропия связи этих комплексов в KCl .

Однако возможное возрастание концентрации комплексов при высоких температурах экспериментально не было обнаружено. Поэтому нами проводился численный расчет на ЭВМ по уравнениям (1)-(3) зависимости $n_k = f(T)$ для

различных значений n_i в KCl. Для энергетических параметров ассоциации комплекса использованы данные из работы [1]. В настоящей работе анализируются результаты проведенного расчета и часть их приводится на рисунке.



Р и с. Зависимость концентрации комплексов сульфат-ан-ионная вакансия от температуры для различных значений n_i в кристаллах KCl.

Стрелками указаны положения минимумов.

Результаты расчета показывают, что количество разрушающихся комплексов сульфат-ан-ионная вакансия как функция температуры проходит через минимум. Из рисунка видно, что минимум на кривой зависимости $n_k(T)$ с ростом n_i смещается в сторону высоких температур и для концентрации комплексов, равной $5 \cdot 10^{-6}$ молярных долей, находится около температуры плавления кристалла. Следовательно, экспериментально этот минимум можно обнаружить только в кристаллах с концентрацией примеси n_i меньше

$5 \cdot 10^{-6}$ молярных долей. Рассматриваемые нами зависимости $n_k(T)$ очень чувствительны к изменению энергетических параметров (энтропии и энтальпии) ассоциации комплекса сульфат-ион-анионная вакансия. При уменьшении значения энтропии и энтальпии в выражении (1) на 10%, что лежит в пределах погрешности определения этих величин, изменяется ход высокотемпературной части кривой (пунктирная линия на рисунке) и значение n_k при 1000 К меняется на 16%. Другими словами, по поведению кривой в области высоких температур можно судить о свободной энергии связи подобных молекулярных комплексов, что представляет особый интерес.

Следует отметить, однако, что в применяемом нами абсорбционном методе определения величины n_k концентрационный предел чувствительности равен $1 \cdot 10^{-7}$ молярных долей. И значения $n_k(T \approx T_n)$ (T_n - температура плавления кристалла) для всех использованных нами концентраций примеси n_i в KCl, и кривые $n_k(T)$ для n_i , меньших $1 \cdot 10^{-7}$ молярных долей, обладающих минимумом в области температур, доступных для применения метода [5], лежат ниже этого предела. Поэтому абсорбционным методом в кристаллах KCl невозможно обнаружить область возрастания $n_k(T)$ с ростом температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Закис Ю.Р., Зейкатс В.П. О миграции и захвате анионных вакансий в кристаллах KCl и KBr. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1973, 193, с.187-196.
2. Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. М., "Мир", 1962. 222 с.
3. Fuller R.G. Ionic Conductivity. - In: Point Defects in Solids. London, 1972, p.103-149.
4. Fuller R.G., Marquardt C.L., Reilly M.H., Wells G.C. Ionic Transport in Potassium Chloride. - "Phys.Rev.", 1968, 176, p.1036-1045.
5. Закис Ю.Р., Зейкатс В.П. Методы анализа по спектрам инфракрасного поглощения. - В сб.: Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты, ч.1, Харьков, 1971, с.68-78.

ОЦЕНКА НЕКОТОРЫХ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В
ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ СО СТРУКТУРОЙ
NaCl В КВАЗИГАРМОНИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

В работе развита приближенная статистическая теория ангармонических эффектов в щелочно-галогидных кристаллах. При этом за основу взято квазигармоническое приближение для свободной энергии кристалла в методе самосогласованного поля, полученное И.П.Базаровым. Рассчитаны коэффициент термического расширения и модуль изотермической сжимаемости и теплоемкости. Для описания взаимодействия между структурными единицами кристалла использован модельный потенциал Борна.

Использованием общей теории [1] в работе [2] определены термические уравнения состояния щелочно-галогидных кристаллов (ЩРК) со структурой NaCl. Поясним модель из работы [1], в которой кристалл считается системой частиц, независимо колеблющихся около равновесных положений; в то же время модель значительно шире модели Эйнштейна — каждая частица движется в поле всех остальных и участвует в создании этого поля для других. Приближенным решением уравнения самосогласованного поля получено выражение для конфигурационной части свободной энергии кристалла. Несмотря на то, что в разложении потенциальной энергии взаимодействия любой частицы кристалла со всеми остальными частицами по степеням ее смещений из равновесного положения отброшены члены выше второго порядка, часть ангармоничности все же учтена.

Свободная энергия кристалла и частоты колебания ионов получаются зависящими от объема, что обусловлено зависимостью силовых постоянных от объема.

В квазигармоническом приближении при изменении объема кристалла меняются только частоты колебаний ионов,

сами колебания остаются гармоническими.

Представляется интересным рассмотреть условия, при которых частоты колебаний ионов получаются зависящими от объема кристалла. Анализом получаемых соотношений выясняется, что при определенных, достаточно жестких ограничениях, накладываемых на модельный потенциал, возможно решить обратную задачу — определить модельный потенциал из экспериментальных данных.

Для расчета потенциальной энергии взаимодействия одного иона со всеми остальными (предполагается, что остальные закреплены в равновесных положениях, но выбранный ион смещен относительно равновесного положения на радиус-вектор \vec{r}) согласно [2] имеем выражение

$$u(r) = \frac{1}{2} \sum_k Z_k \int_0^\pi \Phi(r^2 + a_k^2 - 2a_k r \cos \theta)^{1/2} \sin \theta d\theta,$$

где Z_k — число частиц на k -ой координационной сфере, a_k — расстояние от равновесного положения выбранного иона до поверхности k -ой координационной сферы, θ — угол между \vec{r} и \vec{a}_k при фиксированном направлении \vec{r} (направленном по оси z).

Разлагая $u(r)$ в ряд по степеням r , имеем

$$u(r) = u_0 + \alpha^2 r^2 + \beta r^4 + \dots,$$

где

$$\alpha^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \right)_0 = \frac{1}{2} \sum_k Z_k \left[\frac{\Phi''(a_k)}{3} + \frac{2}{3} \frac{\Phi'(a_k)}{a_k} \right],$$

$$\beta = \frac{1}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4} \left(\frac{\partial^4 u}{\partial r^4} \right)_0 = \frac{1}{4!} \sum_k Z_k \left[\frac{2}{5} \Phi''(a_k) + \frac{8}{5} \frac{\Phi'''(a_k)}{a_k} \right],$$

Φ — двухчастичный потенциал взаимодействия структурных единиц кристалла. Из выражения для α^2 видно, что α^2 зависит от объема только тогда, когда модельный потенциал Φ сложнее параболы второго порядка, что, конечно, всегда имеет место.

Легко проверить, что в выражении для α^2 кулоновская часть модельного потенциала взаимодействия ионов кристалла вносит нулевой вклад: для

$$\Phi_k = (-1)^k \frac{e^2}{a_k}$$

всегда в силе соотношение

$$\frac{1}{3} \Phi_k''(a_k) + \frac{2}{3} \frac{\Phi_k'(a_k)}{a_k} = 0.$$

Из этого следует, что потенциальную яму для любой частицы ионного кристалла определяет некулоновская часть модельного потенциала, которая является короткодействующей.

Ограничиваясь взаимодействием в пределах первой координационной сферы, имеем при обозначении $a_1 = a$

$$\alpha^2(a) = \frac{1}{2} \left(\frac{Z_1}{3} \Phi''(a) + \frac{2Z_1}{3} \frac{\Phi'(a)}{a} \right).$$

Можно предполагать, что α^2 , зависящая от объема (или a), связана также с постоянной (или параметром) Грннайзена γ , т.е. величиной, часто применяемой для описания эффектов, связанных с агармоничностью.

Использованием соотношений для γ и частоты ω

$$\gamma = - \frac{d \ln \omega}{d \ln V}, \quad \omega = \sqrt{\frac{2\alpha^2}{m}}$$

легко получить,

$$\text{что} \quad \alpha^2 = C^2 \left(\frac{1}{a} \right)^{6\gamma};$$

(при этом предполагается, что $\gamma = \text{const}$). Последнее соотношение вместе с выражением α^2 через производные модельного потенциала дает дифференциальное уравнение, решение которого имеет вид

$$\Phi = \frac{3C^2}{Z_1} \left[- \frac{A_1}{a} + \frac{1}{(6\gamma-3)(6\gamma-2)a^{6\gamma-2}} + B \right],$$

где $C^2 > 0$; A, B - произвольные постоянные. Важно то, что во всех случаях, когда можно ограничиваться некулоновским взаимодействием структурных единиц кристалла в пределах только первой координационной сферы и известна зависимость пара-

метра Грннайзена от объема (или a), в принципе можно решить обратную задачу - восстановить модельный потенциал Φ по экспериментальным данным. Ясно, что это возможно только в ограниченном интервале аргумента, перекрываемом изменением a при термическом расширении кристалла, поскольку для других значений a определить $\gamma = \gamma(a)$ нельзя.

Структура идеальной решетки нарушается при введении примесных атомов или ионов.

Пусть примесь - заряженная или поляризуемая частица с массой m^* . В спектре частот появляется частота локальных колебаний

$$\omega^* = \sqrt{\frac{2\alpha^{*2}}{m^*}}$$

При выполнении соотношения

$$\alpha^{*2} = C^{*2} \left(\frac{1}{a}\right)^{6\gamma^*}$$

имеем для частоты, соответствующей максимуму полосы поглощения инфракрасного света $\omega_{\text{max}} = \omega^*$ правило

$$\omega_{\text{max}} (a)^{3\gamma^*} = \sqrt{\frac{2}{m^*}} C^* = \text{const.}$$

Подобное соотношение приводится без доказательства в работе [3]. Величина γ^* - параметр Грннайзена, характеризующий ангармоничность локальных колебаний.

Коротко рассмотрим основные соотношения из работ [1,2], необходимые для выполнения оценок ангармонических эффектов в ЦГК.

В работе [2] выведено уравнение состояния использованном выражения конфигурационной части свободной энергии кристалла F_K из [1]:

$$F_K = -3kT N \ln(2\pi kT) + NkT \ln D + N\mu_0. \quad (I)$$

В (I) N - число условных молекул кристалла, k - постоянная Больцмана, T - температура, D - детерминант матрицы

$$\left\| \frac{\partial^2 u}{\partial q^\alpha \partial q^\beta} \right\|, \quad (2)$$

где u — потенциальная энергия частицы кристалла в поле всех остальных частиц, q^α , q^β — декартовы координаты смещения частицы от ее равновесного положения; величина u_0 — энергия связи на одну молекулу (потенциальная энергия взаимодействия одной частицы в равновесном положении со всеми остальными в равновесных положениях).

Для вывода термического уравнения состояния в работе [2] определялась зависимость величины D и статической энергии кристалла на молекулу u_0 от объема.

Если взаимодействие структурных единиц кристалла описывается полуэмпирическим модельным потенциалом Борна, то термическое уравнение состояния ЦГК со структурой NaCl согласно [2] имеет вид:

$$p = \frac{kT(n+2)}{v} + \frac{\lambda n 2^{\frac{n}{3}+1}}{(v)^{\frac{n}{3}+1}} - \frac{e^2 \alpha 2^{1/3}}{3(v)^{1/3}}. \quad (3)$$

При давлениях порядка атмосферного первый член на правой стороне (3) ("термическое" давление) мал по сравнению с остальными ("потенциальное" давление). Несмотря на это, именно он определяет зависимость $v = v(T)$, и этот член формально можно считать ответственным за термическое расширение кристалла.

Если подставить в формулу (3) объем на одну молекулу $v = 2 a^3$, то имеем

$$p = \frac{1}{6a^3} \left[3kT(n+2) + \frac{6\lambda n}{a^n} - \frac{e^2}{a} \alpha \right], \quad (4)$$

где λ и n — эмпирические постоянные потенциала Борна, α — постоянная Маделунга. Модельный потенциал Борна дает потенциальную энергию взаимодействия частицы, условно расположенной в начале системы отсчета координат, с частицей на k -ой координационной сфере на равновесном расстоянии a_k в виде:

$$\Phi(a_k) = \frac{\lambda}{a_k^n} + (-1)^k \frac{e^2}{a_k}, \quad (5)$$

где e — заряд электрона.

В гармоническом приближении коэффициент термического расширения кристалла равен нулю, теплоемкости C_v и C_p не зависят от температуры и равны между собой, что не соответствует действительности. Рассмотрим, возможно ли в рамках квазигармонического приближения удовлетворительно объяснить свойства термодинамических величин, связанные с ангармонизмом.

Используя квазигармоническое приближение для свободной энергии кристалла (1), получаем следующие выражения для энтропии кристалла и теплоемкости при постоянном давлении:

$$S = -\kappa \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \kappa T} \right)_p = -\kappa \left(\frac{\partial (F + pV)}{\partial \kappa T} \right)_p = \kappa N \left[6 + 3 \ln \left(\frac{m(\kappa T)^2}{\hbar^2} \right) - \ln D - \frac{\kappa T}{D} \left(\frac{\partial D}{\partial \kappa T} \right)_p - \left(\frac{d u_0}{d \kappa T} \right)_p - p \left(\frac{\partial v}{\partial \kappa T} \right)_p \right]; \quad (6)$$

$$C_p = \kappa T \left(\frac{\partial S}{\partial \kappa T} \right)_p = \kappa N \left[6 - \frac{2\kappa T}{D} \left(\frac{\partial D}{\partial \kappa T} \right)_p + \left(\frac{\kappa T}{D} \right)^2 \left(\frac{\partial D}{\partial \kappa T} \right)_p^2 - \frac{(\kappa T)^2}{D} \left(\frac{\partial^2 D}{\partial (\kappa T)^2} \right)_p - \kappa T \left(\frac{\partial^2 u_0}{\partial (\kappa T)^2} \right)_p - \kappa T p \left(\frac{\partial^2 v}{\partial (\kappa T)^2} \right)_p \right]. \quad (7)$$

Последний член при обычных давлениях дает незначительный вклад, и в дальнейшем его учитывать не будем.

Из уравнения состояния (3) дифференцированием обеих сторон по температуре при $p = \text{const}$ [4] имеем выражение для объемного коэффициента термического расширения кристалла:

$$\alpha_v = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\kappa(n+2)}{\kappa T(n+2) + \left(\frac{n}{3} + 1\right) \frac{2\lambda n^{2/3}}{(v)^{1/3}} - \frac{4}{9} \frac{e^2 \alpha^{1/2}}{(v)^{1/3}}} \approx \frac{\kappa(n+2)}{2\left(\frac{n}{3} + 1\right) \frac{\lambda n}{a^n} - \frac{4}{9} \frac{e^2 \alpha}{a}}. \quad (8)$$

В работе [2] получена оценка для линейного коэффициента термического расширения:

$$\alpha_l \Big|_{p=0} = \frac{1}{a} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_{p=0} = \frac{3\kappa(n+2)}{\frac{6\lambda n^2}{a^n} - \frac{e^2 \alpha}{a}}$$

Такое же выражение для α_l следует из минимизации свободной энергии F [5] по a . Для объемного коэффициента термического расширения кристалла при этом имеем

$$\alpha_v \Big|_{p=0} = \frac{9\kappa(n+2)}{\frac{6\lambda n^2}{a^n} - \frac{e^2 \alpha}{a}}$$

Последнее соотношение, как это легко проверить, с большей точностью совпадает с формулой (8), однако (8) более корректна, поскольку не содержит приближения $p=0$.

Рассмотрим приближенное выражение для α_v . С учетом того, что в выражении (4) $\frac{6\lambda n^2}{a^n}$ и $\frac{e^2 \alpha}{a}$ — одного порядка величины и их разность по крайней мере на порядок меньше, из (8) имеем

$$\alpha_v \approx \frac{3\kappa(n+2)}{2 \frac{\lambda n^2}{a^n} (n-1)}$$

Подстановка постоянных для NaCl при 300 К ($n=10$, $\lambda = 0,7 \cdot 10^{-88}$ эрг·см¹⁰ [1] и $a = 2,82 \cdot 10^{-8}$ см [6]) дает $\alpha_v = 1,36 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹, что близко к экспериментальному значению $1,20 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹ [7].

Для модуля объемной изотермической сжимаемости из (3) имеем выражение

$$\begin{aligned} \kappa_T &= -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \\ &= \frac{\kappa T (n+2)}{v} + \left(\frac{n}{3} + 1 \right) \frac{\lambda n^2 \frac{7/3+1}{(v)^{7/3+1}}}{(v)^{7/3+1}} - \frac{4}{9} \frac{e^2 \alpha 2^{7/3}}{(v)^{7/3}} \end{aligned} \quad (9)$$

Подстановка численных значений параметров модельного потенциала и постоянной решетки для NaCl при 300 К дает $\kappa_T = 0,27 \cdot 10^{12}$ дин·см⁻². Экспериментальное значение равно $0,234 \cdot 10^{12}$ дин·см⁻² [7].

Рассмотрим теплоемкости. Используем формулы (7) (без учета последнего члена) и полученных в работе [2] выражений для величин u_0 и D

$$u_0 = \frac{6\lambda}{a^n} - \frac{e^2}{a} \alpha,$$

$$D = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)_0 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)_0 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right)_0 = 8\alpha^6 = \left(\frac{2\lambda n(n-1)}{a^{n+2}} \right)^3,$$

а также выражения для α_1 - линейного коэффициента термического расширения из формулы (8), что имеет вид

$$\alpha_1 \approx \frac{\alpha_v}{3} = \frac{1}{3} \frac{\kappa(n+2)}{2\left(\frac{n}{3}+1\right) \frac{\lambda n}{a^n} - \frac{4}{9} \frac{e^2 \alpha}{a}},$$

получаем необходимую в дальнейшем производную

$$\left(\frac{da}{dkT} \right)_p = \frac{(n+2)}{6\left(\frac{n}{3}+1\right) \frac{\lambda n}{a^n} - \frac{4}{9} \frac{e^2 \alpha}{a}}. \quad (10)$$

Определим производные, необходимые для расчета C_p .

С учетом формулы (10) имеем

$$\left(\frac{\partial D}{\partial kT} \right)_p = -D \frac{3(n+2)^2}{6\left(\frac{n}{3}+1\right) \frac{\lambda n}{a^n} - \frac{4}{9} \frac{e^2 \alpha}{a}}; \quad (11a)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 D}{(\partial kT)^2} \right)_p &= \frac{9(n+2)^4 D}{\left(6\left(\frac{n}{3}+1\right) \frac{\lambda n}{a^n} - \frac{4}{9} \frac{e^2 \alpha}{a} \right)^2} - \\ &= \frac{3D(n+2)^3 \left(6\left(\frac{n}{3}+1\right) \frac{\lambda n^2}{a^n} - \frac{4}{9} \frac{e^2 \alpha}{a} \right)}{\left(6\left(\frac{n}{3}+1\right) \frac{\lambda n}{a^n} - \frac{4}{9} \frac{e^2 \alpha}{a} \right)^3}. \end{aligned} \quad (11б)$$

Из выражения для статической энергии кристалла на молекулу имеем

$$\left(\frac{d^2 u_0}{d(\kappa T)^2} \right)_p = \frac{\left(\frac{6\lambda n^2}{a^n} - \frac{e^2}{a} \alpha \right) (n+2)^2}{\left(6\left(\frac{n}{3}+1\right) \frac{\lambda n}{a^n} - \frac{4}{3} \frac{e^2}{a} \alpha \right)^2} -$$

$$- \frac{(n+2)^2 \left(\frac{6\lambda n}{a^n} - \frac{e^2}{a} \alpha \right) \left(6\left(\frac{n}{3}+1\right) \frac{\lambda n^2}{a^n} - \frac{4}{3} \frac{e^2}{a} \alpha \right)}{\left(6\left(\frac{n}{3}+1\right) \frac{\lambda n}{a^n} - \frac{4}{3} \frac{e^2}{a} \alpha \right)^3} \quad (\text{IIв})$$

Подстановка (IIа-IIв) в формулу (7) дает C_p с учетом поправок (по отношению к значению $C_p = 6\kappa N$ в гармоническом приближении).

Получается довольно неудобное для количественных оценок выражение:

$$C_p = \kappa N \left[6 + \frac{\kappa T (n+2)^2}{6\left(\frac{n}{3}+1\right) \frac{\lambda n}{a^n} - \frac{4}{3} \frac{e^2}{a} \alpha} \left\{ 6 - \frac{\left(\frac{6\lambda n^2}{a^n} - \frac{e^2}{a} \alpha \right)}{6\left(\frac{n}{3}+1\right) \frac{\lambda n}{a^n} - \frac{4}{3} \frac{e^2}{a} \alpha} + \right. \right.$$

$$\left. + \frac{\left(\frac{6\lambda n}{a^n} - \frac{e^2}{a} \alpha \right) \left(6\left(\frac{n}{3}+1\right) \frac{\lambda n^2}{a^n} - \frac{4}{3} \frac{e^2}{a} \alpha \right)}{\left(6\left(\frac{n}{3}+1\right) \frac{\lambda n}{a^n} - \frac{4}{3} \frac{e^2}{a} \alpha \right)^2} \right\} + \quad (\text{I2})$$

$$\left. + (\kappa T)^2 \frac{3(n+2)^2 \left(6\left(\frac{n}{3}+1\right) \frac{\lambda n^2}{a^n} - \frac{4}{3} \frac{e^2}{a} \alpha \right)}{\left(6\left(\frac{n}{3}+1\right) \frac{\lambda n}{a^n} - \frac{4}{3} \frac{e^2}{a} \alpha \right)^3} \right]$$

Можно выполнить значительные упрощения. Коротко рассмотрим их обоснования.

Вследствие того, что $\frac{6\lambda n}{a^n} \approx \frac{e^2}{a} \alpha$ (при этом $\frac{6\lambda n}{a^n} < \frac{e^2}{a} \alpha$), всегда выполняются неравенства:

$$\frac{6\lambda n^2}{a^n} \gg \frac{e^2}{a} \alpha, \quad 6\left(\frac{n}{3}+1\right) \frac{\lambda n^2}{a^n} \gg \frac{4}{3} \frac{e^2}{a} \alpha.$$

Многokrратно входящая в (I2) величина

$$6\left(\frac{n}{3}+1\right) \frac{\lambda n}{a^n} - \frac{4}{3} \frac{e^2}{a} \alpha$$

с большой точностью может быть представлена в виде

$$6\left(\frac{n}{3}+1\right) \frac{\lambda n}{a^n} - \frac{4}{3} \frac{e^2}{a} \alpha =$$

$$= \frac{4}{3} \left[\frac{6\lambda n}{a^n} \left(\frac{n}{4} - \frac{1}{4} \right) + \frac{6\lambda n}{a^n} - \frac{e^2}{a} \alpha \right] \approx$$

$$\approx \frac{2\lambda n}{a^n} (n-1).$$

Далее, из уравнения состояния, как легко проверить, имеем

$$\frac{6\lambda n}{a^n} - \frac{e^2}{a} \alpha = 6a^3 - 3kT(n+2) \approx -3kT(n+2),$$

что является разумным приближением по крайней мере для давлений порядка атмосферного давления.

Последнее упрощение дает следующая из (8) приближенная формула для α_v :

$$\alpha_v \approx \frac{3k(n+2)}{\frac{2\lambda n}{a^n}(n-1)}, \text{ тогда } \frac{6\lambda n}{a^n} \approx \frac{9k(n+2)}{\alpha_v(n-1)}.$$

Подстановка этих соотношений в выражение (12) после простых, но длинных преобразований без учета члена, пропорционального T^2 , дает приближенное соотношение

$$C_p \approx kN \left[6 + T \frac{(n+2)(n-2)}{(n-1)} \alpha_v \right]. \quad (13)$$

Линейный рост C_p с температурой согласуется с результатами, приведенными в работах [5,8].

Для NaCl при 300 К имеем

$$T \frac{(n+2)(n-2)}{(n-1)} \alpha_v = 0,43.$$

$$C_p \approx 6,43 \text{ кН Эрст} \cdot \text{К}^{-1},$$

что почти совпадает с приближенной оценкой C_p в работе [2].

Коротко рассмотрим отношение C_p/C_v . Представляется интересным оценить изменение C_v в зависимости от изменения температуры. В работе [1] в рамках вариационного метода получено, что C_v линейно уменьшается с температурой. В настоящей работе имеет место такой же результат, однако этот результат трудно объяснить в рамках выбранной модели: тогда $\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_V \neq 0$, а это значит, что $\beta = \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 u}{\partial r^4}\right)_0 \neq 0$.

Согласно работе [4] в силе общее отношение

$$C_v = C_p + T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}. \quad (14)$$

Использованием формул (14) и (3) имеем

$$C_v = C_p - \kappa N \frac{\kappa T (n+2)^2}{\kappa T (n+2) + 2 \left(\frac{n}{3} + 1\right) \frac{\lambda n}{a^n} - \frac{4}{3} \frac{e^2 \alpha}{a}} \approx$$

$$\approx C_p - \kappa N \frac{3\kappa T (n+2)^2}{6 \left(\frac{n}{3} + 1\right) \frac{\lambda n}{a^n} - \frac{4}{3} \frac{e^2 \alpha}{a}}.$$

Использованием вышеперечисленных приближений знаменатель представляется в виде

$$6 \left(\frac{n}{3} + 1\right) \frac{\lambda n}{a^n} - \frac{4}{3} \frac{e^2 \alpha}{a} \approx \frac{3\kappa (n+2)}{\alpha_v};$$

тогда

$$C_v = C_p - \kappa N T \alpha_v (n+2) \approx \quad (15)$$

$$\approx \kappa N \left[6 - \frac{(n+2)}{(n-1)} T \alpha_v \right].$$

Из-за того, что $n \gg 1$, из выражения (15) можно получить приближенное соотношение, которое больше не содержит предположений о конкретном виде модельного потенциала:

$$C_v \approx 6\kappa N \left[1 - \frac{1}{6} T \alpha_v \right].$$

Видно, что результат качественно совпадает с результатом, приведенным в работе [1]: C_v для ШГК линейно уменьшается с температурой по сравнению с $6\kappa N$.

Рассмотрим отношение C_p/C_v . Из полученных соотношений (13) и (15) имеем

$$\frac{C_p}{C_v} \approx 1 + T \alpha_v \frac{(n+2)}{6} \left[1 + \frac{T \alpha_v}{6} \left(\frac{(n-2)(n+2)}{(n-1)^2} \right) \right]. \quad (16)$$

Сравнивая (16) и термодинамическое соотношение из работы [9]

$$C_p = C_v (1 + T \alpha_v \gamma),$$

видно, что в (16) вместо параметра Грюнайзена γ , в рамках данной модели равно $\frac{n+2}{6}$, расположена несколько отличающаяся величина, что вызвано многократными приближениями при выводе (13) и (15).

Подстановка в (16) численных значений для NaCl при 300 К ($n = 10$, $\alpha_v = 1,20 \cdot 10^{-4}$) дает $C_p/C_v = 1,066$, в то время как экспериментальное значение равно 1,056 [7].

Рассмотрим постоянную Грюнрайзена γ . Данная величина не является термодинамической, хотя в случае, когда уравнение состояния кристалла может быть приведено к уравнению состояния Ми - Грюнрайзена [10], для γ можно написать выражение через термодинамические величины α_v , C_v , κ_T .

Из модели, рассматриваемой в настоящей работе, следует уравнение состояния (4), имеющее вид уравнения Ми - Грюнрайзена. В квазигармоническом приближении частоты колебания ионов зависят от объема. Поскольку одно из соотношений для постоянной Грюнрайзена [8,10] имеет вид

$$\gamma = - \frac{d \ln \omega}{d \ln V}, \quad (17)$$

то γ в какой-то степени характеризует агармоничность. Хотя формула (17) только одна из множества выражений γ , применение ее в настоящей работе оправдано. В рассматриваемой модели коллективные колебания (фононы) не учитываются. В противном случае (к тому же, только тогда, когда для твердого тела можно получить уравнение состояния типа Ми - Грюнрайзена) в (17) необходимо заменить ω на некоторое среднее $\bar{\omega}$. Если считать (17) определением частных постоянных Грюнрайзена γ_i (для каждой частоты ω_i , нормальной моды колебаний), непонятно, как установить связь термодинамического значения γ с частными γ_i , а также способ их оценок.

Коротко рассмотрим уравнение состояния Ми - Грюнрайзена. Уравнение состояния Ми - Грюнрайзена имеет вид [10]:

$$P = P_n(V) + \gamma \frac{\bar{E}}{V}, \quad (18)$$

где $P_n(V)$ - независящее от температуры ("потенциальное") давление, а второй член $\gamma \frac{\bar{E}}{V}$ - "термическое" давление; \bar{E} - полная, зависящая от температуры энергия колебаний частиц кристалла. В зависимости от выбранной модели, а в рамках модели - также интервала температур, для $\bar{E} = \bar{E}(T)$ получаются разные выражения.

Из соотношения для полной свободной энергии кристалла, содержащего $N = \frac{N_0}{2}$ условных молекул, согласно формуле (10) из работы [2] имеем калорическое уравнение состояния

$$E = E(V, T) = 6NkT - N \frac{(kT)^2}{D} \left(\frac{\partial D}{\partial kT} \right)_V + Nu_0. \quad (19)$$

Из (19) видно, что $C_v \neq 6Nk$ только тогда, если входящая во второй член производная не равна нулю. В рамках рассматриваемой модели этот результат оказывается неожиданным: это означает, что частоты колебаний частиц кристалла должны изменяться при условии $V = \text{const}$ и при изменении температуры, но такие колебания негармонические.

Если отбросить второй член, для которого достаточно четкой интерпретации нет, имеем $E(T) = 3NkT$, что для C_v дает закон Дюлонга и Пти.

Из термодинамического выражения для внутренней энергии

$$E(T) = \int_0^T C_v(T') dT' \quad (20)$$

подстановкой ее в уравнение (18) и дифференцированием обеих сторон по температуре при постоянном объеме имеем

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\gamma}{V} C_v,$$

что преобразованием левой части дает равенство

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(-V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right) = \frac{\gamma}{V} C_v,$$

или для термодинамического значения постоянной Грнайзена известно соотношение [9,10]

$$\gamma = \frac{\alpha_V k_T}{C_V} V. \quad (21)$$

Важно, что (21) в силе только тогда, когда уравнение состояния твердого тела имеет вид (18). Легко убедиться, что в рассматриваемом случае это так — "термический" член $\frac{kT(n+2)}{V}$ из уравнения (3) формально можно приравнять

$(\gamma \frac{\bar{E}}{V})$ в формуле (18).

Тогда с учетом, что $\nu = \frac{V}{N} = \frac{2V}{N_1}$, где N_1 — общее число монов кристалла, имеем

$$\begin{aligned} \frac{kT(n+2)}{V} &= \frac{3kT(n+2)N_1}{6V} = \\ &= \frac{3kT N_1}{V} \frac{n+2}{6} = \frac{n+2}{6} \frac{\bar{E}}{V}. \end{aligned}$$

Из сравнения результата с уравнением (18) видно, что $\gamma = \frac{n+2}{6}$; для NaCl это дает $\gamma = 2$.

Нетрудно убедиться, что то же значение γ дает формула (17), если учесть, что при движении частицы в потенциале

$$u(r) = u_0 + \alpha^2 r^2 = u_0 + \frac{1}{2} (D)^{1/2} r^2 \quad (22)$$

частота колебаний частицы с массой m выражается в виде

$$\omega = m^{-1/2} (D)^{1/4}. \quad (23)$$

Выражение $\gamma = \frac{n+2}{6}$ получается также использованием термодинамического соотношения (21) при подстановке в него α_V и k_T согласно формулам (8) и (9) и при приближении $C_V \approx 6kN$. Необходимо отметить, что соотношение (15) для C_V получено с использованием (14), которое в силе при любой модели. В действительности параметр Грнайзена не является постоянным [11-12], что приводит к заключению о весьма приближенном представлении формулой (5) некуло-

новской части межчастичного взаимодействия. При использовании модельного потенциала Борна-Майера

$$\Phi(a_k) = B e^{-\alpha_k/\rho_0} + (-1)^k \frac{e^2}{a_k}$$

в работе [2] получено уравнение состояния щелочно-галогидных кристаллов со структурой NaCl:

$$P = \frac{1}{6a^3} \left[3kT \left(\frac{a}{\rho_0} - \frac{2\rho_0}{a-2\rho_0} \right) + 6B e^{-2/\rho_0} \frac{a}{\rho_0} - \frac{e^2}{a} \alpha \right], \quad (24)$$

которое имеет вид уравнения состояния (18) только тогда, если в (18) допускается зависимость параметра γ от объема (или расстояния между ближайшими соседями a).

В этом случае из уравнений (24) и (18) формально следует

$$\gamma = \gamma(a) = \frac{1}{6} \left(\frac{a}{\rho_0} - \frac{2\rho_0}{a-2\rho_0} \right).$$

З а к л ю ч е н и е

Исследованием содержания квазигармонического приближения в рамках метода равновесного самосогласованного поля [1] установлено, что при определенных ограничениях относительно модельного потенциала взаимодействия структурных единиц кристалла существует принципиальная возможность решения обратной задачи — восстановления этого потенциала по экспериментальным данным.

При этом оказывается, что необходимы экспериментальные данные о зависимости параметра Грюнайзена от объема (или постоянной решетки). Приводится пример решения обратной задачи при предположении, что параметр Грюнайзена является постоянным; в этом случае модельный потенциал имеет вид модельного потенциала Борна.

Основные ангармонические эффекты в классической области (термическое расширение кристалла, зависимость теп-

емкостей C_p и C_v от температуры) удовлетворительно объясняются в рамках несложной теории, использующей квазигармоническое приближение для свободной энергии кристалла. Полученные выражения в отличие от результатов общей теории ангармонических эффектов [5] просты и позволяют выполнить вычисления до конца. В этом немалая заслуга простого двухпараметрового модельного потенциала Борна.

В то же время можно предполагать, что при приближении к температуре плавления ангармонические поправки к свободной энергии, совершенно не рассматриваемые в настоящей работе, придется учитывать. На это указывает результат работы [2]: предельная температура устойчивости решетки в квазигармоническом приближении значительно превышает температуру плавления.

В рамках рассматриваемой модели основное предположение квазигармонического приближения — зависимость частот колебания ионов от объема — связывается со сложной формой некулоновской части модельного потенциала.

В заключение выражаем благодарность А.А.Яунбергу за ценные дискуссии и полезные замечания.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Базаров И.П. Статистическая теория кристаллического состояния. М., Изд-во Московского ун-та, 1972. 118 с.
2. Гайлитис А.А. Уравнения состояния ионных кристаллов в квазигармоническом приближении и приближенная теория кривой плавления. — "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, 208, с. 133-157.
3. Воробьев А.А. Механические и тепловые свойства щелочно-галогидных монокристаллов. М., "Высшая школа", 1968. 272 с.
4. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика. М., "Наука", 1964. 567 с.
5. Лейбфрид Г., Людвиг В. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М., ИЛ, 1963. 231 с.

6. Mario P. Tosi Cohesion of Ionic Solids in the Born Model. New York and London, Academic Press, 1964, 16, p. 1-120.

7. Bartels R.A., Schuele D.E. Pressure derivatives of the elastic Constants of NaCl and KCl at 195 K. - "J.Phys.Chem.Solids", 1965, 26, p. 537-549.

8. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М., Гос.изд-во технико-теоретической литературы, 1957. 523 с.

9. Grüneisen E. Zusammenhang zwischen Kompressibilität, thermischer Ausdehnung, Atomvolumen und Atomwärme der Metalle. - "Ann.der Phys.", 1908, 26, S. 393-402.

10. Марков В.Н., Калинин В.А. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М., "Наука", 1968. 311 с.

11. Srivastava K.K., Merchant H.D. Thermal Expansion of Alkali Halides above 300 K. - "J.Phys.Chem.Solids", 1973, 24, p. 2069-2073.

12. Rapp J.E., Merchant H.D. Thermal Expansion of Alkali Halides from 70 to 570 K. - "J.Appl.Phys.", 1973, 44, p. 3919-3923.

СОДЕРЖАНИЕ

I.	ГУНБЕРГ А.А. Применение метода многократного рассеяния в теории локальных состояний электрона в кристалле с точечным дефектом	3
2.	ГАЙЛИТИС А.А. Вероятность спонтанного излучательно-го перехода электрона между пространственно — разделенными локализованными состояниями	26
3.	ГАЙЛИТИС А.А. Кинетика туннельной рекомбинации в ионных кристаллах: две модели	42
4.	КАНДЕРС У.К., БОГАНС Я.Р. Фракционная фотостимулированная туннельная люминесценция и ее применение для определения пространственного распределения дефектов в щелочно-галогидных кристаллах	59
5.	МИЛЛЕРС Д.К., АБОЛИНЫ Я.Я., БАУМАНИС Э.А. Образование F_2 -центров в KCl при низких температурах	76
6.	АЛЕКСЕЕВ П.Д., АЛЕКСЕЕВА Л.М., ИВАХНЕНКО П.С., ПУРАЛЕВА Б.И. Температурная зависимость кинетики рентгенолюминесценции KCl — Eu	82
7.	ЗИТАРС И.Р. Использование свойств симметрии в задаче о колебаниях квазимолекулы в кристалле	95
8.	ЗАКИС Ю.Р., ШИТЕ И.К. Взаимодействие примесных сульфат-ионов с катионами в кристаллах KBr	129
9.	ЗАКИС Ю.Р., ЗЕЙКАТС В.П. Кинетика процесса захвата анионных вакансий примесными сульфат-ионами в кристаллах KBr	138
10.	ЗАКИС Ю.Р., РОДИОНОВ А.Н. Возможность существования комплексов сульфат-ион-анионная вакансия при высоких температурах	144
II.	ГАЙЛИТИС А.А. Оценка некоторых ангармонических эффектов в щелочно-галогидных кристаллах со структурой NaCl в квазигармоническом приближении	148

Учебные записки, том 234

**ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ**
Выпуск 3

Редактор А. Жилинь
Технический редактор В. Полмане
Корректор В. Полмане

Латвийский государственный университет
Рига 1975

Подписано к печати 21.05.1975. ЯТ 06194. Зак. № 2043
Ф/б 60x84/16. Бумага №1. Физ. п. л. 10,5. Уч.-н. л. 8,0
Тираж 600 экз. Цена 80 к.

Отпечатано на ротационной бланочной типографии
Госкомитета СМ ЛатвССР по делам издательств, поли-
графии и книжной торговли, Рига, ул. Горького, 6

LU bibliotēka



200024669

PT-75

234

80 к.