

УДК 535.343.2; 535.548

©1994

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ H^- И Mg^{2+} НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ F -ЦЕНТРОВ ВО ФТОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.Н.Саломатов, Л.И.Щепина, Т.Г.Юрьева

Рассчитаны энергетические параметры F -подобных центров с учетом деформации решеток LiF и NaF , вызываемой примесным ионом H^- , а также магневых центров в кристаллах $LiF:Mg$. Теоретическое исследование этих дефектов не исключает возможную обусловленность экспериментально обнаруженной в LiF 5.05 eV-полосы поглощения $F_H(H^-)$ -центрами и, несмотря на полученное совпадение спектроскопических характеристик водородных и магниевых дефектов в LiF , выявляет наиболее эффективные экспериментальные методы для их разграничения.

Разнообразие практического использования фторидов щелочных металлов, обусловленное, в частности, легированием их различными примесями, стимулирует дальнейшие исследования этих объектов. Так, в щелочно-галоидных кристаллах (ШГК) LiF с большим содержанием H^- (от 10^{16} до 10^{20} см $^{-3}$) были обнаружены [1,2] новая полоса поглощения с максимумом при 5.05 eV и коррелирующий с ней по термическому и оптическому разрушению триплетный сигнал ЭПР, которые приписываются чисто водородным дефектам. Однако близость спектрального положения к полосе поглощения F -спектров прежде всего наводит на мысль о возможности взаимосвязи происхождения данной полосы с возмущением F -центра примесным ионом H^- , которое, кстати сказать, предполагается [1] весьма незначительным и практически неразличимым по спектрам поглощения. В этой связи представляет интерес провести численные оценки такого возмущения.

Вклады в изменение энергетических параметров F -центров в LiF и NaF под влиянием близкорасположенных примесных ионов H^- за счет различия электронного строения ионов F^- и H^- рассчитаны аналогично тому, как это сделано для $F_H(O^-)$ -центров [3], методом Бертрама-Стоунхэма-Гэша [4] в модификации Алига [5] с расчетными формулами, описанными в работе [6]. Используемые в вычислениях псевдопотенциальные коэффициенты A_γ , B_γ для примесного иона H^- определены в [7]. Волновые функции F -центров взяты из работы [8]. В табл. 1 приведены результаты расчетов для наиболее интересных конфигураций дефектов, изображаемых посредством задания значений координат иона H^- (a — ближайшее межионное расстояние кристалла) с началом на F -центре. Обозначения в табл. 1 имеют тот же смысл,

Результаты расчета энергетических параметров $F_H(H^-)$ -центров в LiF и NaF (eV)

		ΔE_{1s}	$\Delta E_{2p}^{\parallel}$	ΔE_{2p}^{\perp}	ΔE^{\parallel}	ΔE^{\perp}
LiF	(a,a,0)	-0.13	-1.22	0.00	-1.09	0.13
	(2a,0,0)	-0.01	-0.55	0.00	-0.54	0.01
NaF	(a,a,0)	-0.07	-0.69	0.00	-0.62	0.07
	(2a,0,0)	-0.01	-0.15	0.00	-0.14	0.01

что и в работе [3], т.е. ΔE_{1s} , ΔE_{2p} — изменения энергии F -центра в $1s$ - и нерелаксированном $2p$ -состояниях. Величина $\Delta E = \Delta E_{2p} - \Delta E_{1s}$ сопоставляется со сдвигом спектра поглощения комплексного центра относительно F -центра. Символы \parallel и \perp соответствуют ориентации «гантели» $2p$ -функции параллельно и перпендикулярно направлению от F -центра к возмущающему дефекту.

При оценке величины и знака смещений максимумов оптических спектров $F_H(H^-)$ -центров относительно F -центров в LiF и NaF вследствие преобладания «размеров» примесного аниона над замещаемым регулярным [7] необходимо также учитывать искажение решетки, создаваемое ионом H^- и проявляющееся в отталкивании им на величину δ шести окружающих его регулярных катионов. Деформационная поправка $\Delta E_i(\delta)$ оценивалась в первом порядке теории возмущений

$$\Delta E_i(\delta) = \langle \psi_i | \Delta U | \psi_i \rangle, \quad (1)$$

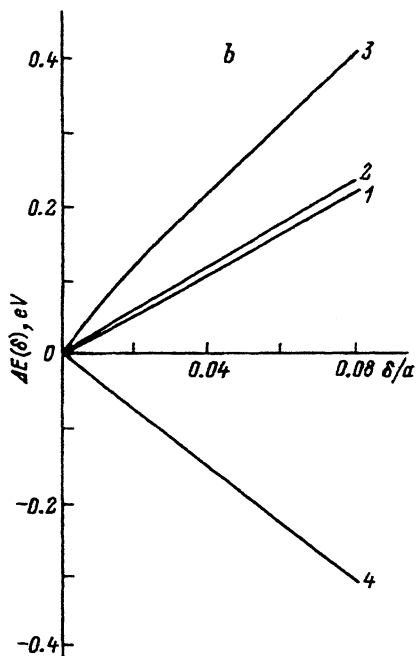
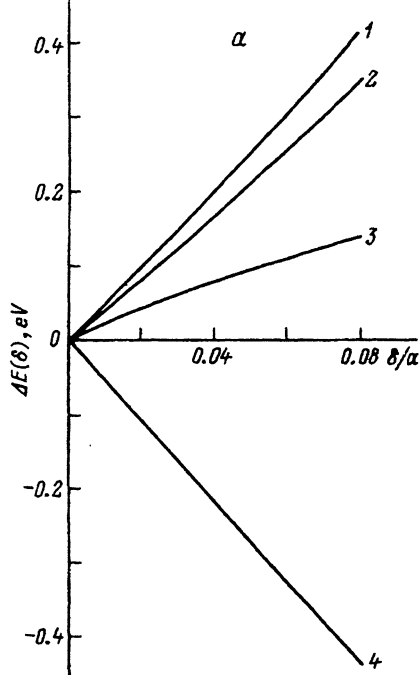
$$\Delta U = \sum_{j=1}^6 \Delta U_j, \quad (2)$$

где для каждого из шести смещенных регулярных катионов имеем ΔU_j , определяемое выражением

$$\Delta U_j = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{0j} - \mathbf{r}|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{dj} - \mathbf{r}|}. \quad (3)$$

Здесь ψ_i — волновая функция F -центра в i -м энергетическом состоянии; e — заряд электрона; \mathbf{r}_{0j} и \mathbf{r}_{dj} — векторы, определяющие положение j -го регулярного катиона в системе координат с началом на F -центре в идеальной и деформированной решетках соответственно. Результаты расчета для кристаллов LiF и NaF иллюстрируются рисунком, a , b .

Аддитивность обоих типов поправок, значения которых приведены в табл. 1 и на рисунке, a , b , в случае $F_H(H^-)$ -центров дает неплохое соответствие с положением наблюдаемой в эксперименте [1,2] 5.05 eV-полосы поглощения в LiF: H^- для значений параметров деформации, перечисленных в табл. 2. Предположение о принадлежности 5.05 eV-полосы поглощения $F_H(H^-)$ -центрам укладывается в рамки наблюдаемых в [1,2] преобразований. Так, с одной стороны, создание



Рассчитанные зависимости $\Delta E(\delta) = \Delta E_{2p}(\delta) - \Delta E_{1s}(\delta)$ для кристаллов LiF:H^- (а) и NaF:H^- (б).

1 — $\Delta E^{\parallel}(2a, 0, 0)$, 2 — $\Delta E^{\perp}(2a, 0, 0)$, 3 — $\Delta E^{\parallel}(a, a, 0)$, 4 — $\Delta E^{\perp}(a, a, 0)$.

F_H -дефектов может сопровождаться разрушением F_2 -центров в температурной области подвижности H_i^0 согласно реакции $F_2 + \text{H}_i^0 \rightarrow F_H(\text{H}^-)$ [1], что соответствует выводам [1] о связи процесса образования 5.05 eV-центров с захватом междоузельного атома водорода H_i^0 , а с другой стороны, при значительном накоплении их становится возможной перекачка парамагнитных дублетных центров в триплетные F -подобные: $F_H(\text{H}^-) + \text{H}_a^- \rightarrow F\text{H}_a^- \text{H}_a^-$. Причем одним из продуктов термического отжига последних $F\text{H}_a^- \text{H}_a^- \rightarrow F + \text{H}_a^- \text{H}_a^-$ как раз и будет парный центр с характерными колебательными модами, регистрируемыми [1] по ИК-поглощению.

Интересно отметить, что оптические переходы с энергиями, соответствующими приведенным в табл. 2, проявляются в полном своем

Таблица 2

Спектральное положение (eV) компонент дублетного $F_H(\text{H}^-)$ -поглощения с соответствующей деформацией решетки LiF

	δ/a	E^{\parallel}	e^{\perp}
$(a, a, 0)$	0.016	3.94	5.05
$(2a, 0, 0)$	0.009	4.50	5.05
	0.113	5.05	5.51

наборе в спектрах возбуждения для красного свечения кристаллов LiF:Mg,OH , наблюдавшихся в [9]. В случае их обусловленности водородными F_H -дефектами одновременное проявление в УФ-спектрах всех рассчитанных энергий (табл. 2) может быть либо случайным совпадением, либо свидетельством реализации двухъямной конфигурации $F_H(\text{H}^-)$ -центра в LiF . Однако на основе экспериментальных исследований, прежде всего измерений концентрационных зависимостей, перечисленные полосы были приписаны [9] магниевым центрам Z -типа. В связи с этим теоретически оценивалось возмущение F -центров примесно-вакансионными $\text{Mg}^{2+}\text{V}_c^-$ -диполями.

Расчеты выполнялись во втором порядке теории возмущений аналогично расчету $F_d(\text{O}^{2-}\text{V}_a^+)$ -центров [3]. Результаты расчетов для всевозможных конфигураций $F_d(\text{Mg}^{2+}\text{V}_c^-)$ -центров в LiF дают поглощение их в спектральной области от 245 до 253 нм, причем длинноволновый сдвиг F -полосы имеет место в случае более близкого расположения к F -центру катионной вакансии примесно-вакансионного диполя, компенсирующей заряд примеси. Подобным образом оценивались энергетические параметры Z_1 -центров в трех общепринятых [10] для них моделях. Результаты вычислений показывают значительное (порядка ~ 4 eV) понижение по сравнению с F -центром соответствующего энергетического подуровня Z_1 -центра, связанного с ориентацией гантелеобразной $2p$ -орбитали F -центра вдоль оси Z , сонаправленной с вектором электрической напряженности результирующего поля, создаваемого $\text{Mg}^{2+}\text{V}_c^-$ -диполем в F -центре. Т.е., строго говоря, методы теории возмущений неприменимы для рассмотрения электронной структуры Z_1 -центров. Тем не менее представляют некоторый интерес грубые, требующие уточнения и обоснования в более строгой теории, результаты оценки поглощения Z_1 -центров. Оно характеризуется для каждой из Z_1 -моделей наличием двух полос, одна из которых, обусловленная направлением $2p$ -орбитали F -центра вдоль осей X и Y введенной системы координат, приходится на область 280–290 нм, а другая при ориентации ее вдоль оси Z — на ИК-область. Отсюда следует, что результаты, полученные в рамках используемого метода расчета, не противоречат выводам работы [9] о возможности образования в кристаллах LiF центров Z -типа лишь в том случае, если дополнительно к $\lambda_{\text{rad}} \sim 630$ нм будет экспериментально обнаружено более интенсивное за счет процессов релаксации и коррелирующее с ним излучение в далекой ИК-области спектра (естественно, при условии, что оно не-сенсублизованного типа), определяемое переходом с самого низкоэнергетического подуровня возбужденного Z_1 -состояния.

Таким образом, результаты расчетов для магниевых к $F_H(\text{H}^-)$ -центров позволяют заключить, что данные дефекты имеют в кристалле LiF:Mg,OH достаточно близкие спектроскопические характеристики. Нами была предпринята предварительная попытка разделить эти центры в LiF:Mg,OH методом ЭПР, однако оказалось, что сравнительно простой сигнал ЭПР, поддающийся интерпретации, можно получить лишь для наиболее термически стабильной полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} \sim 225$ нм. В то же время высокая степень анизотропии и трудно разрешимая сверхтонкая структура этого сигнала существенно усложняют его идентификацию. В отличие от синглетной модели

типа $Z_3(\text{FMg}^{2+})$ -центров [11] с осью симметрии вдоль $\langle 100 \rangle$, дающей в спектре ЭПР от одной до трех резонансных линий, различающихся по g -фактору в зависимости от всевозможных Z_3 ориентаций относительно направления напряженности магнитного поля, в последнее время отдается предпочтение интерпретации структуры наблюдаемого сигнала как дублетной, связанной с водородными дефектами типа ОН-радикалов [12]. Однако такой же структурой могут обладать и $F_H(\text{H}^-)$ -центры с осью вдоль $\langle 100 \rangle$ при деформации решетки $\delta = 0.113a$. Можно ожидать, что подобная неоднозначность результатов ЭПР-измерений выделенной полосы поглощения будет устранена в дальнейшем при использовании метода ДЭЯР.

Более того, проведенное теоретическое исследование выявляет дополнительные резервы поляризационной методики в решении проблемы разграничения особенностей проявления предполагаемых дефектов. Известно [10], что Z_2 -центры, которым приписывается [9] полоса возбуждения с максимумом при 310 nm, ориентированы вдоль $\langle 100 \rangle$ -направления, тогда как, по данным табл. 2, эту же полосу можно связать с $F_H(\text{H}^-)$ -центрами, ориентированными вдоль $\langle 100 \rangle$ -направления. Следовательно, измерение поляризованной люминесценции в области ~ 630 nm для $\lambda_{\text{ex}} \approx 310$ nm, устанавливающее ориентацию центров, ответственных за наблюдаемое свечение, позволило бы отдать предпочтение той или иной модели исследуемого дефекта.

Выражаем благодарность И.А.Горну (МИСиС) и Л.П.Смольской (НИИПФ при ИГУ) за помощь в проведении ЭПР-измерений.

Список литературы

- [1] Егранов А.В., Непомнящих А.И., Отрошок В.В., Черняго Б.П. // Опт. и спектр. 1989. Т. 66. № 6. С. 1319-1323.
- [2] Egranov A.V., Nepomnyachikh I.A., Otroshok V.V., Chernyago B.P. // Phys. Stat. Sol. (b). 1989. V. 155. P. 365-371.
- [3] Лобанов Б.Д., Саломатов В.Н., Юрьева Т.Г. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 7. С. 1791-1796.
- [4] Bartram R., Stoneham A., Gash P. // Phys. Rev. 1968. V. 176. P. 1014-1024.
- [5] Alig R.C. // Phys. Rev. 1981. V. B2. N 6. P. 2108-2114.
- [6] Саломатов В.Н., Юрьева Т.Г. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 6. С. 1801-1804.
- [7] Саломатов В.Н. // Автореф. докт. дис. Свердловск, 1989.
- [8] Renn W. // Phys. Condens. Matter. 1974. V. 17. P. 233-248.
- [9] Щепина Л.И., Юрьева Т.Г. // Опт. и спектр. 1988. Т. 64. № 3. С. 676-678.
- [10] Парфианович И.А., Пензина Э.Э. Электронные центры окраски в ионных кристаллах. Иркутск, 1977.
- [11] Соболевская С.В. // Автореф. канд. дис. Тбилиси, 1975.
- [12] Watterich A., Foldvary I., Voszka P. // J. de Phys. Colloque C6. Supplement N 7. 1980. V. 41. N 7. P. C6-159-C6-162.

Научно-исследовательский институт
прикладной физики при Иркутском
государственном университете

Поступило в Редакцию
15 октября 1993 г.