

УДК 548. 4:539.219.1

©1993

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В-ЦЕНТРА НА ДИСЛОКАЦИИ В AgBr

*М.В.Гольдфарб, М.И.Молоцкий*

Методом эффективной массы в континуальном приближении рассчитаны электронные состояния В-центра (отрицательного иона серебра, расположенного в анионном узле решетки) в регулярном кристалле AgBr и на дислокации. Показано, что В<sup>+</sup>- и В-центры термически неустойчивы в объеме кристалла. Их устойчивость резко возрастает при переходе в область ядра дислокации. Предсказано образование на дислокациях трехэлектронных В<sup>-</sup>-центров, не существующих в объеме кристалла. Обсуждается возможность участия В-центров на дислокациях в образовании внутреннего скрытого фотографического изображения (СФИ).

1. В 1969 г. в работе [1] было высказано предположение о возможной роли В-центров в образовании скрытого фотографического изображения (СФИ) в галогенидах серебра. После перехода иона Ag<sup>-</sup> в галоидный узел возникает кластер, состоящий из семи ионов серебра, в то время как известно, что для образования стабильного центра СФИ достаточно трех-четырех атомов [2]. Поэтому следует ожидать, что последующий захват фотоэлектронов В-центром способен превратить его в стабильный центр СФИ.

Оригинальная идея [1] не получила дальнейшего развития, поскольку электронная структура В-центров в галогенидах серебра до сих пор не изучалась. В настоящей работе исследовано поведение В-центров в кристалле AgBr, который является самым распространенным фотографическим материалом. Рассмотрена электронная структура В-центров в объеме кристалла и на дислокациях, на которых возможно образование внутреннего СФИ [2,3]. Все состояния имеют энергию связи, значительно превышающую энергию продольных оптических колебаний  $\hbar\omega_{lo} = 17.3$  мэВ. Для описания таких состояний применимо приближение сильной связи электронов с оптическими фононами [4] в отличие от состояний свободных поляронов и F-центров в AgBr, для которых необходимо использовать приближение сильной связи [5].

2. Рассмотрим электронную структуру В-центра на дислокации. В настоящее время не существует точного выражения, описывающего потенциал дислокационного ядра. Известно лишь, что это мощное короткодействующее возмущение, быстро спадающее на расстояниях, больших вектора Бюргерса  $b$ . Поэтому притягивающий потенциал ядра будем

аппроксимировать выражением вида

$$U_d(\rho) = -U_0 \exp\left(-\frac{\rho^2}{b^2}\right). \quad (1)$$

В ионных кристаллах амплитуда потенциала

$$U_0 = \delta C_m z_i e_0^2 / r_0. \quad (2)$$

Здесь  $r_0$  — расстояние между ближайшими ионами,  $z_i$  — эффективный заряд положительных ионов решетки,  $\delta C_m$  — изменение постоянной Маделунга в ядре дислокации. Расчет [6] показывает, что для дислокаций с системой скольжения  $\{110\} [1\bar{1}0]$ , наиболее распространенных в кристаллах с решеткой типа NaCl,  $\delta C_m = 0.3$ .

Потенциал (1) с полуэмпирическим подбором амплитуды успешно использовался в работе [7] при расчете резонансных состояний примесей на дислокациях в полупроводниках. Этот же потенциал с амплитудой (2) применялся для определения состояний дислокационных поляронов [8], положение которых разумно согласуется с результатами опытов по деформационной люминесценции щелочных галоидов [9]. Применение потенциала (1) позволило объяснить наблюдаемую стабилизацию серебряных частиц на дислокациях в AgBr [10,11]. Поэтому следует ожидать, что его можно применять в расчетах электронной структуры В-центров на дислокациях в AgBr.

Кулоновское поле ядра В-центра складывается из поля иона  $\text{Ag}^+$  с зарядом  $e_0$  и поля анионной вакансии с зарядом  $z_i e_0$ . Потенциал ядра

$$U_c(r) = -\frac{(1 + z_i)e_0^2}{\epsilon_0(r)r} \quad (3)$$

включает в себя локальное значение статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0(r)$ , которое, вообще говоря, зависит от расстояния до примеси. Вид функции  $\epsilon_0(r)$  в кристалле AgBr рассчитан в работе [12] численными методами. Полученные значения  $\epsilon_0(r)$  использовались в [12] для определения энергии  $1s \rightarrow 2p$  перехода. Результаты расчета находятся в очень хорошем согласии с экспериментом. Поэтому используем функцию  $\epsilon_0(r)$  из [12] для определения состояний В-центров. Диэлектрическую функцию [12] будем аппроксимировать выражением

$$\frac{1}{\epsilon_0(r)} = \frac{1}{\epsilon_0} + \left( \frac{1}{\epsilon_0(0)} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \exp\left(-\frac{r}{r_a}\right),$$

где  $\epsilon_0 = 10.6$  — макроскопическое значение диэлектрической проницаемости,  $\epsilon_0(0) = 2$ ,  $r_a = 0.387 \text{ \AA}$ .

Кроме кулоновского поля (3), вблизи примеси существует короткодействующее возмущение, обусловленное различием атомных потенциалов примеси и матрицы. Величина возмущения пропорциональна локальной плотности блоховских амплитуд в месте расположения примеси [13]. Как показывают расчеты [14,15] зонной структуры AgBr, состояния

нижней зоны проводимости генетически связаны с  $5S$ -состояниями атомов серебра, в то время как состояния вершины валентной зоны связаны с  $4p$ -состояниями ионов брома. Поскольку  $V$ -центр находится в галлоидном узле решетки, то короткодействующее возмущение способно оказать влияние только на примесные состояния, связанные с валентной зоной, но не на состояния, отщепляемые от зоны проводимости. В последнем случае состояния, локализованные вблизи примеси, практически полностью формируются из электронных состояний матрицы (hostlike по терминологии [16]). Для описания таких состояний применим метод эффективной массы.

3. В приближении сильной связи энергия термической ионизации локализованного полярона определяется минимумом функционала [4]

$$J[\psi] = \frac{\hbar^2}{2m_e} \int |\nabla\psi|^2 dV + \int (U_d + U_c)\psi^2 dV - U_p[\psi], \quad (4)$$

где  $m_e$  — эффективная масса электрона,  $\psi$  — вариационная функция,

$$U_p[\psi] = \frac{e_0^2}{2\bar{\epsilon}} \iint \frac{\psi^2(\mathbf{r}_1)\psi^2(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} dV_1 dV_2.$$

— энергия взаимодействия электрона с инерционной частью наводимой им поляризации кристалла,  $\bar{\epsilon} = (\epsilon_\infty^{-1} - \epsilon_0^{-1})^{-1}$ ,  $\epsilon_\infty$  — высокочастотное значение диэлектрической проницаемости.

Волновую функцию электрона, локализованного на кулоновском центре на дислокации, выберем в виде водородоподобной орбитали

$$\psi(\rho, z) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_\perp^2 a_\parallel}} \exp\left(-\sqrt{\frac{\rho^2}{a_\perp^2} + \frac{z^2}{a_\parallel^2}}\right),$$

вытянутой вдоль оси дислокации ( $a_\parallel > a_\perp$ ). Тогда функционал (4) примет вид

$$J[\psi] = K[\psi] + U_d[\psi] + U_c[\psi] - U_p[\psi], \quad (5)$$

где

$$K[\psi] = \frac{\hbar^2}{3m_e} \left( \frac{1}{a_\perp^2 + \frac{1}{2a_\parallel^2}} \right),$$

$$U_d[\psi] = -U \frac{b^2}{a_\perp^2} \exp\left(\frac{b^2}{2a_\perp^2}\right) W_{-1, \frac{1}{2}}\left(\frac{b^2}{2a_\perp^2}\right),$$

$$U_c[\psi] = -\frac{(1+z_i)e_0^2}{\epsilon_0 a_\parallel} \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{a_\perp^2}{a_\parallel^2}}} \operatorname{Arsh} \sqrt{\frac{a_\parallel^2}{a_\perp^2}} - 1 + \left( \frac{\epsilon_0}{\epsilon_0(0)} - 1 \right) f_1 \left( \sqrt{1 - \frac{a_\perp^2}{a_\parallel^2}}, \frac{a_\perp}{2r_a} \right) \right\},$$

$$U_p[\psi] = \frac{e_0^2}{\tilde{\epsilon} a_{\parallel}} f_2 \left( \frac{a_{\perp}}{a_{\parallel}} \right), \quad (6)$$

$$f_1(\xi, \eta) = \int_0^1 \frac{dx}{(\sqrt{1 - \xi^2 x^2 + \eta})^2},$$

$$f_2(\xi) = 16 \int_0^{\infty} \frac{dx}{g} \left\{ \frac{x}{g(x^2 - g^2)} + \frac{3}{4g} \left[ \frac{2g + x}{(x + g)^2} - \frac{2g - x}{(x - g)^2} \right] + \frac{2g + x}{(x + g)^2} \left[ \frac{2g + x}{(x + g)^2} + \frac{2g - x}{(x - g)^2} \right] \right\},$$

$g(\xi, x) = \sqrt{4 + \xi^2 x^2}$ ,  $W_{-1, \frac{1}{2}}(x)$  — функция Уиттекера.

При  $U_0 = 0$  минимум функционала (5) определяет состояния  $V^+$ -центра (однократно ионизованного  $B$ -центра) в регулярном кристалле. Расчет электронных состояний проводился при тех же значениях параметров, что и в работах [10,11]:  $m_e = 0.221 m_0$ ,  $z_i = 0.85$ ,  $r_0 = 2.88 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.07 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon_{\infty} = 4.68$ . В объеме кристалла  $AgVg$   $V^+$ -центр имеет уровень, расположенный на 0.16 эВ ниже дна зоны проводимости  $E_c$ . Радиус связанного состояния  $a_{\perp} = a_{\parallel} = 9.2 \text{ \AA}$ . Термическая устойчивость центров определяется энергией, необходимой для возбуждения локализованного полярона в свободное состояние. В  $AgVg$  свободный полярон имеет уровень энергии  $E_c = -0.03 \text{ эВ}$  [5]. Поэтому энергия термической ионизации  $V^+$ -центра в объеме равна 0.13 эВ.

На дислокации минимум функционала (5)  $J_{\min} = -0.48 \text{ эВ}$  достигается при  $a_{\perp} = 4.53$  и  $a_{\parallel} = 6.09 \text{ \AA}$ . Термический распад примесных центров на дислокации происходит в результате возбуждения локализованного полярона в дислокационные состояния. Дно зоны дислокационных поляронов в  $AgVg$  расположено при  $E_c - 0.10 \text{ эВ}$  [10,11]. Следовательно, энергия активации термической ионизации  $V^+$ -центра на дислокации равна 0.38 эВ, что почти в три раза превышает объемное значение.

4.  $V^+$ -центр способен захватить второй электрон и образовать  $B$ -центр. Теория  $B$ -центров в  $AgVg$  может быть построена аналогично континуальной теории двухэлектронных  $F$ -центров [4]. Основное синглетное состояние  $B$ -центра определяется минимумом функционала, включающего в себя два функционала вида (5) и энергию кулоновского отталкивания локализованных электронов

$$U_{12}[\phi] = \frac{e_0^2}{\epsilon_{\infty}} \iint \frac{\phi^2(\mathbf{r}_1) \phi^2(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} dV_1 dV_2. \quad (7)$$

Явный вид выражения (7) совпадает с (6) после замены  $\tilde{\epsilon}$  на  $\epsilon_{\infty}/2$ . Поскольку оба локализованных электрона описываются одинаковыми волновыми функциями, то поляризационный член, входящий в двухэлектронный функционал, в четыре раза больше, чем (6) [4].

Уровень энергии второго электрона определяется разностью полных энергий одно- и двухэлектронных центров. В объеме кристалла  $B$ -центр

имеет уровень  $E_c - 0.08$  эВ при  $a_{\perp} = a_{\parallel} = 10.82 \text{ \AA}$ , на дислокации уровень  $E_c - 0.32$  эВ при  $a_{\perp} = 4.80$  и  $a_{\perp} = 6.72 \text{ \AA}$ . Соответствующие значения энергии термической ионизации равны 0.05 и 0.22 эВ, т.е. переход В-центра из объема регулярного кристалла на дислокацию увеличивает его энергию ионизации почти в пять раз.

5. Вблизи центрального иона  $\text{Ag}^+$  основной вклад в потенциал В-центра вносит положительный заряд  $(1 + z_i)e_0$ . Вдали от В-центра его кулоновское поле определяется нескомпенсированным отрицательным зарядом  $-(1 - z_i)e_0$ . Поэтому на малых расстояниях от иона  $\text{Ag}^+$  третий электрон притягивается в В-центру, а на больших — отталкивается от него. Численными методами был построен потенциал В-центра, включающий в себя поле ядра, поле двух валентных электронов и поле поляризационной ямы, создаваемой валентными электронами. Расчеты показали, что В-центр на дислокации способен локализовать третий электрон, в то время как объемный В-центр не создает связанного состояния. Этот результат согласуется с общей теорией связанных состояний. Как известно (см., например, [13,17,18]), в одномерном случае локализация возможна при наличии любого сколь угодно слабого возмущения, однако в случае трех измерений величина возмущения должна превышать критическое значение. Уровень В-центра на дислокации расположен примерно на 0.07 эВ ниже дна дислокационной зоны, а радиус связанного состояния близок к  $14.3 \text{ \AA}$ .

6. Только устойчивые атомы серебра способны принимать участие в образовании СФИ. Согласно Траутвейлеру [19], энергия термической ионизации атомов должна быть не меньше, чем 0.2 эВ. Проведенный расчет показывает, что  $V^+$ - и В-центры в объеме регулярного кристалла  $\text{AgBr}$  не удовлетворяют этому критерию и, следовательно, не участвуют в образовании СФИ. Устойчивость центров резко возрастает при переходе центра в область ядра дислокации.

Критерий [19] выполняется не только для  $V^+$ -центров, но и для В-центров. Потенциалы ионизации атома (0.38 эВ) и отрицательного иона серебра (0.22 эВ), расположенных в галоидном узле на дислокации, значительно превышают соответствующие значения для междоузлия (0.15 и 0.04 эВ) [11]. Поэтому следует ожидать, что на дислокациях в кристаллах  $\text{AgBr}$ , подвергнутых сернистой сенсibilизации и имеющих высокую плотность галоидных вакансий [20], не междоузельные атомы серебра, а именно В-центры будут играть роль основной структурной единицы, из которой образуются центры СФИ. Интересно отметить, что В-центр на дислокации способен локализовать только три электрона — ровно столько, сколько необходимо для возникновения центра СФИ минимальной величины [2,3].

#### Список литературы

- [1] Мурадов С.М., Мурадова М.Х., Эланго М.А. // ФТТ. 1969. Т. 11. № 11. С. 3148-3153.
- [2] Джеймс Т.Х. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. 672 с.
- [3] Hamilton J.F. // Adv. Phys. 1988. V. 37. N 4. P. 359-441.
- [4] Пекар С.И. Избранные труды. Киев.: Наукова думка, 1988. С. 45-139.
- [5] Буймистров В.М. // ФТТ. 1963. Т. 5. № 11. С. 3264-3272.
- [6] Кусов А.А., Клиндер М.И., Закревский В.А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 7. С. 67-69.

- [7] Гольдфарб М.В., Молоцкий М.И. // ФТП. 1990. Т. 24. № 11. С. 1948–1952.
- [8] Гольдфарб М.В., Молоцкий М.И., Шмурак С.З. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 8. С. 2398–2402.
- [9] Molotskii M.I., Shmurak S.Z. // Phys. Lett. 1992. V. A166. N 3,4. P. 286–291.
- [10] Гольдфарб М.В., Молоцкий М.И. // Журн. научной и прикладной фотографии и кинематографии. 1991. Т. 36. № 5. С. 397–403.
- [11] Goldfarb M.V., Latyshev A.N., Molotskii M.I. // J. Imag. Sci. and Technol. 1992. V. 36. N 5.
- [12] Grinberg M., Legovski S., Meczynska H. // Phys. Stat. Sol.(b). 1985. V. 30. N 1. P. 325–331.
- [13] Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах. М.: Мир, 1978. Т. 1. 575 с.
- [14] Scop P.M. // Phys. Rev. 1965. V. A139. N 3. P. 934–940.
- [15] Kunz A.B. // Phys. Rev. 1982. V. B26. N 4. P. 2070–2075.
- [16] Hjalmarsen H.P., Vogl P., Wolford D.J., Dow J.D. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 44. N 12. P. 810–813.
- [17] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1989. 768 с.
- [18] Кристофель Н.Н. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. М.: Наука, 1974. 314 с.
- [19] Trautweiler F. // Photogr. Sci. and Eng. 1974. V. 12. N 3. P. 138–142.
- [20] Урусовская А.А. // УФН. 1968. Т. 96. N 1. С. 39–60.

Воронежский государственный  
университет

Поступило в Редакцию  
23 февраля 1993 г.  
В окончательной редакции  
2 июня 1993 г.