

УДК 537.226:539.16.04

©1995

О ПРИРОДЕ ПРЕКОЛЛОИДАЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛАХ LiF КАК МЕТАЛЛИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ F- И F-АГРЕГАТНЫХ ЦЕНТРОВ

*Б.Д.Лобанов, В.М.Костюков, Н.Т.Максимова, В.Н.Саломатов,
Л.И.Щепина, Т.Г.Юрьева*

Научно-исследовательский институт прикладной физики
при Иркутском государственном университете,
664003, Иркутск, Россия
(Поступила в Редакцию 28 июня 1994 г.)

Для кристаллов LiF рассчитаны энергетические параметры зародышей коллоидальных центров в $F_L(\text{Li})$ -модели, представляющей собой F-центр, в анионной вакансии которого находится атом лития. Имеет место совпадение результатов расчета со спектральным положением наблюдаемой для них в LiF полосы поглощения 270 нм.

В облученных кристаллах LiF в процессе термической обработки наводятся полосы поглощения в области 270–600 нм, которые в зависимости от своего спектрального положения приписываются $[1^{-10}]$ поглощению предколлоидальных и коллоидальных частиц лития разных размеров. Несмотря на значительную продолжительность экспериментальных и теоретических исследований коллоидальных центров (КЦ) в щелочно-галогидных кристаллах (ШГК) $[1^{-20}]$ и обилие накопленного в результате этого материала, природа зародышей коллоидообразования (для них принято обозначение X-центры, или $W_1 [1^{-4}]$ в LiF), характеризующихся самой коротковолновой полосой поглощения, а также механизм коагуляции их в более крупные скопления остаются до сих пор неопределенными.

В этой связи хотелось бы обратить внимание на проявляющуюся закономерность в расположении полос поглощения для кристаллов LiF с КЦ, согласно которой их максимумы регистрируются около энергетических переходов F-, M-, R- и т. д. центров окраски (ЦО) $[21]$. Накопленный экспериментальный материал по спектрам оптического поглощения и люминесценции ШГК, данные по изменению электропроводности кристаллов под действием ионизирующего излучения, доказательств генерации катионных вакансий в процессе облучения кристаллов, факты образования квазиметаллических и КЦ дают основание высказать предположение о возможности образования в ШГК F- и

F-агрегатных центров, в вакансиях которых находятся атомы щелочного металла. Условимся различать их посредством нижнего индекса L типа F_L , M_L , R_L , или по-другому L_1 , L_2 , L_3 и т. д.

В соответствии с высказанным предположением возникновение простейшего из перечисленных центров будет происходить в результате преобразования $F \rightarrow X$ согласно реакции



и должно сопровождаться появлением в спектрах поглощения кристаллов LiF наиболее коротковолновой полосы, т. е. полосы с максимумом при 270 nm [1-6]. Данный процесс характеризуется определенной энергией активации. Отсюда представляются естественными существование критической температуры облучения, ниже которой коллоидообразование в ШГК не идет, а также необходимость последующей термической или оптической обработки кристалла. Привлекательность $F_L(Li)$ -модели обусловлена, в частности, и тем, что при упрощенном подходе к ней как к Li^- в анионном узле прослеживается полная аналогия начальных стадий собственного и примесного [5,12,21-23] коллоидообразования. В случае же последнего установлено [5,21,23] формирование зародышей в виде В-центров, характеризующихся отрицательным зарядовым состоянием примесного иона, расположенного в анионном узле решетки (например, Ag^- , Tl^- , Cu^- , Pb^- , Mn^- в KCl).

Несмотря на неплохое качественное описание L_N -моделью свойств предколлоидальных ЦО в ШГК, необходимо более веское обоснование возможности существования центров данного типа. Таким критерием, по нашему мнению, могло бы служить совпадение рассчитанных энергетических параметров, прежде всего, самого простейшего $F_L(Li)$ -центра со спектральным положением наблюдаемой в кристалле LiF полосы поглощения 270 nm.

Для этого сначала уточним своеобразие предлагаемой $F_L(Li)$ -модели, отождествление которой с Li^- -центром является достаточно грубым, так как предварительные оценки, проведенные нами аналогично оценкам для примесных ионов инертных газов [24], показали, что поглощение иона Li^- в анионном узле решетки должно регистрироваться в ИК-области спектра. Особенность $F_L(Li)$ -модели заключается в том, что F-центр и атом лития в ней сохраняют свою относительную «независимость». Поэтому если условимся обозначать принадлежность каждой электронной оболочки одной из двух составных $F_L(Li)$ -компонент соответствующим нижним индексом, то основное состояние $F_L(Li)$ -центра должно характеризоваться $(1s_{Li})^2 2s_{Li} 1s_F$ -электронной конфигурацией, а возбужденное состояние — $(1s_{Li})^2 2s_{Li} 2p_F$ -конфигурацией. Иными словами, в отличие от Li^- -модели в предлагаемой модели электрон F-центра не встраивается в 2s-оболочку лития, а сохраняет свои «F-оболочки», которые несколько деформируются под влиянием атома Li.

Необходимые в вычислениях 1s-, 2s-функции атома Li [25] и 1s-, 2p-функции F-центра [26] ортогонализировались друг к другу методом Шмидта. Расчет энергии электронного $(1s_{Li})^2 2s_{Li} 1s_F \rightarrow (1s_{Li})^2 2s_{Li} 2p_F$ перехода комплексного центра выполнялся посредством нахождения поправки ΔE к энергии наблюдаемого в эксперименте перехода

$1s \rightarrow 2p$ F-центра, обусловленной возмущающим воздействием на него атома Li. При оценке использовалось наиболее предпочтительное для расчета атомных структур приближение центрального поля [27,28].

Исключая из рассмотрения основные $1s$ -электроны атома Li, образующие замкнутую оболочку и практически не влияющие на энергию перехода F-центра, получаем, что основное и возбужденное состояния $F_L(\text{Li})$ -дефекта в конфигурациях из незаполненных слоев ($2s_{\text{Li}}1s_{\text{F}}$ и $2s_{\text{Li}}2p_{\text{F}}$) характеризуются синглетным и триплетным термами для каждого в отдельности, т.е. $^1S, ^3S$ и $^1P, ^3P$ соответственно. Следовательно, при формировании $F_L(\text{Li})$ -центра должно происходить преобразование $1s$ -уровня F-дефекта в 1S - и 3S -термы, а $2p$ -уровня — в 1P - и 3P -термы. При этом синглетный переход $1s \rightarrow 2p$, свойственный F-центру, согласно правилу запрета интеркомбинаций, будет преобразовываться без учета спин-орбитального взаимодействия в дублетный с энергиями

$$\begin{aligned} E^s &= E_{\text{F,ex}} + \Delta E^s & ({}^1S \rightarrow {}^1P), \\ E^t &= E_{\text{F,ex}} + \Delta E^t & ({}^3S \rightarrow {}^3P). \end{aligned} \quad (2)$$

Зная из эксперимента величину энергии поглощения F-центра ($E_{\text{F,ex}}$), равную 5.00 eV, достаточно было оценить лишь поправки к ней

$$\begin{aligned} \Delta E^s &= [F_0(2s_{\text{Li}}, 2p_{\text{F}}) - F_0(2s_{\text{Li}}, 1s_{\text{F}})] + \left[\frac{1}{3} G_1(2s_{\text{Li}}, 2p_{\text{F}}) - G_0(2s_{\text{Li}}, 1s_{\text{F}}) \right], \\ \Delta E^t &= [F_0(2s_{\text{Li}}, 2p_{\text{F}}) - F_0(2s_{\text{Li}}, 1s_{\text{F}})] - \left[\frac{1}{3} G_1(2s_{\text{Li}}, 2p_{\text{F}}) - G_0(2s_{\text{Li}}, 1s_{\text{F}}) \right]. \end{aligned} \quad (3)$$

Рассчитав численно на ЭВМ интегралы кулоновского (F) и обменного (G) типов [28] для пар волновых функций соответствующих электронов, полученные значения которых приведены в таблице, имеем следующие результаты

$$\begin{aligned} \Delta E^s &= +0.81 \text{ eV}, & E^s &= 5.81 \text{ eV} (213 \text{ nm}), \\ \Delta E^t &= -0.47 \text{ eV}, & E^t &= 4.53 \text{ eV} (274 \text{ nm}). \end{aligned} \quad (4)$$

Отсюда видно, что для $F_L(\text{Li})$ -центров в LiF, действительно, существует электронный переход, происходящий без учета спин-орбитального взаимодействия между вырожденными триплетными уровнями (${}^3S \rightarrow {}^3P$), энергия которого приходится на интересующую нас спектральную область $\sim 270 \text{ nm}$.

Вычисленные значения (в eV) кулоновской и обменной энергий взаимодействия электронов F-центра и атома Li для основного и возбужденного состояний $F_L(\text{Li})$ -центра

Интегралы	Конфигурация	
	$2s_{\text{Li}}1s_{\text{F}}$	$2s_{\text{Li}}2p_{\text{F}}$
F_0	-3.71	-3.54
G_0	-1.49	
G_1		-2.56

Таким образом, как показывают результаты расчетов, учет обменного взаимодействия F-электрона с 2s-электроном атома Li приводит к дублетному $F_L(\text{Li})$ -поглощению. При этом одна из его компонент ($^1S \rightarrow ^1P$) должна наблюдаться с высокоэнергетической стороны F-полосы при $\lambda_{\max} = 213 \text{ nm}$, а другая, трехкратно вырожденная ($^3S \rightarrow ^3P$), — с низкоэнергетической при $\lambda_{\max} = 274 \text{ nm}$. И та и другая, как оказалось, попадают в спектральные области экспериментально наблюдаемых в кристалле LiF с КЦ полос поглощения с максимумами при 218 [6] и 270 nm [1-4,6]. Первая из них, трудно поддающаяся практическому исследованию из-за наложения коротковолнового край интенсивного F-поглощения, никак не была интерпретирована [6]. Другая же полоса, регистрируемая в зависимости от условий термообработки в интервале длин волн 270–295 nm [1-4] (или 265–285 nm [6]), достаточно хорошо известна в качестве поглощения зародыша КЦ в LiF. Однако предпочтение до сих пор отдавалось его модели в виде атомарного лития, расположенного в анионном узле решетки (W_1 -центр с $\lambda_a = 270\text{--}275 \text{ nm}$) [3,4]. Заметим, что реализация последней не подтвердилась результатами ЭПР-измерений [29], которые показали отсутствие характерного для W_1 изотропного квартета ($I = 3/2$), состоящего из четырех линий одинаковой интенсивности.

Относительный характер результатов выполненных нами расчетов, не дающих абсолютных значений энергий подуровней основного состояния (1S и 3S) данного центра, не позволяет ответить на вопросы о степени их заселенности, условиях ее перераспределения, а значит, и о соотношении вероятностей наблюдения полученных двух переходов, их стабильности. Для этого необходим дополнительный комплекс экспериментальных и теоретических исследований. В то же время эксперимент не противоречит возможности существования дублетной энергетической структуры у зародышей КЦ в LiF. В частности, ее наличие позволяет понять разрушение полосы поглощения 270–275 nm в LiF под действием коротковолнового УФ-излучения [1-4,6], которое, попадая в область поглощения одного из переходов $F_L(\text{Li})$ -центра, разрушает его, вызывая тем самым падение оптической плотности при $\lambda_a \sim 275 \text{ nm}$.

Исходя из F-модели, можно предположить, что тенденция к коагуляции зародышей КЦ в крупные скопления заложена в самой энергетической структуре первичного дефекта. Способность к коагуляции, возможно, приобретает им при нахождении в триплетном основном состоянии ($\lambda_a = 274 \text{ nm}$) по аналогии с поведением частиц, характеризующихся равенством целому числу их спина.

В заключение резюмируем, что результаты выполненных расчетов показывают хорошее соответствие полученных энергетических параметров в $F_L(\text{Li})$ -модели зародышей КЦ с наблюдаемой [1-4,6] для них полосой поглощения 270–275 nm в кристаллах LiF. Очевидный интерес представляет определение работоспособности обсуждаемой модели не только для других ШГК с первичными собственными КЦ, но и для простейших примесных КЦ, установленный [5,21,23] В-тип которых, вероятно, есть не что иное, как упрощенный вариант F_L -модели.

- [1] Ворожейкина Л.Ф. В сб.: Электронные и ионные процессы в твердых телах. Тбилиси (1968). В. 3. С. 16-26.
- [2] Ворожейкина Л.Ф., Политов Н.Г. ФТТ 12, 1, 124 (1970).
- [3] Политов Н.Г., Ворожейкина Л.Ф. ФТТ 12, 2, 343 (1970).
- [4] Ворожейкина Л.Ф., Политов Н.Г. В сб.: Электронные и ионные процессы в твердых телах. Тбилиси (1971). В. 4. С. 36-87.
- [5] Готлиб В.И., Кристасон Я.Ж., Шварц К.К., Экманис Ю.А. В кн.: Радиационная физика. Рига (1973). Т. 7. С. 143-188.
- [6] Kubo K. J. Phys. Soc. Jap. 16, 11, 2294 (1961).
- [7] Радченко И.С. ФТТ 11, 7, 1829 (1969).
- [8] Alekseeva L.I., Titov Yu.M., Urusovskaya A.A., Knab G.G., Guseva M.I., Gordeeva G.V. Phys. Stat. Sol. (b) 178, 71 (1993).
- [9] Экманис Ю.А., Радченко И.С. Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ.-техн. наук, 2, 3 (1990).
- [10] Алексеева Е.П. Изв. АН СССР. Сер. физ. 31, 12, 1958 (1967).
- [11] Барда Н.Г., Глауберман А.Е., Нечаева Т.А. ФТТ 11, 9, 2706 (1969).
- [12] Глауберман А.Е., Лай-Ким-Тьен, Гольденберг А.Б., Голуб С.И. ФТТ 10, 9, 2816 (1968).
- [13] Глауберман А.Е., Паль Н.А. ФТТ 10, 3, 935 (1968).
- [14] Ицкович З.С. Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ.-техн. наук, 4, 36 (1975).
- [15] Калнинь Ю.Х., Озерский В.Я. Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ.-техн. наук, 2, 39 (1979).
- [16] Пирогов Ф.В., Экманис Ю.А. Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ.-техн. наук, 2, 7 (1981).
- [17] Паль Н.А., Поликовский М.В., Дидык Р.И. ФТТ 9, 1, 237 (1967).
- [18] Голубцов В.В., Хлопков Б.Н. ФТТ 14, 1, 281 (1972).
- [19] Shvarts K.K., Ekmanis Yu.A. In: Proc. Intern. Conf. «Defects in Insulating Crystals». Riga (1981). P. 363-365.
- [20] Экманис Ю.А., Чадаев В.А., Шварц К.К. Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ.-техн. наук, 3, 66 (1974).
- [21] Лобанов Б.Д. Докт. дис. Иркутск (1988). 305 с.
- [22] Радченко И.С., Соловьев А.Н., Фонкич М.Е. ЖПС 40, 3, 446 (1984).
- [23] Кристасон Я.Ж. Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ.-техн. наук, 1, 34 (1970).
- [24] Smith D.Y. Phys. Rev. 166, 3, 848 (1968).
- [25] Clementi E., Roetti C. Atom. Data and Nucl. Data Tabl. 14, 3-4, 185 (1974).
- [26] Renn W. Phys. Condens. Matter. 17, 233 (1974).
- [27] Кондон Е., Шортли Г. Теория атомных спектров. М. (1949). 440 с.
- [28] Хартри Д. Расчеты атомных структур. М. (1960). 272 с.
- [29] Соболевская С.В. Автореф. канд. дис. Тбилиси (1975).