

УДК 548.4 : 535.377 : 539.019.3

© 1990

РАЗЛИЧИЕ ДИСЛОКАЦИОННЫХ СОСТОЯНИЙ, ПРОЯВЛЯЮЩИХСЯ В ФОТОПЛАСТИЧЕСКОМ ЭФФЕКТЕ И ДЕФОРМАЦИОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

М. В. Гольдфарб, М. И. Молоцкий, С. З. Шмурак

Положения энергетических уровней дислокаций в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК), определенные различными методами, существенно отличаются друг от друга. Например, дислокационные состояния, проявляющиеся в деформационной люминесценции (ДЛ), лежат почти в три раза глубже состояний, проявляющихся в фотопластическом эффекте (ФПЭ). Предложена модель, позволяющая связать между собой эти состояния. Предполагается, что в ФПЭ проявляются состояния одномерных дислокационных зон, а в ДЛ — состояния, отщепляющиеся от таких зон в поле анионных вакансий. Результаты расчетов для дислокаций в NaCl разумно согласуются с экспериментом.

1. Электронная структура дислокаций в ионных кристаллах изучена очень слабо. Даже для ЩГК, у которых хорошо исследованы как зонный спектр, так и многочисленные свойства дислокаций, о структуре локальных энергетических состояний на дислокациях почти ничего не известно. За последние десять лет выполнены только две теоретические работы [1, 2], авторы которых определяли положение одномерных дислокационных зон в ЩГК. В обеих работах использовалось приближение короткодействующего потенциала. Это справедливо, если радиус действия потенциала значительно меньше радиуса локализованного состояния. Однако радиус состояний, локализованных в ядре дислокации, сравним с размерами самого ядра. Поэтому результаты, полученные в приближении короткодействующего потенциала, не пригодны для количественного описания дислокационных состояний. Следует отметить, что авторы работ [1, 2] не претендовали на объяснение каких-либо конкретных экспериментов.

Существуют два экспериментальных метода определения положения энергетических уровней дислокаций в ЩГК. В опытах по ДЛ наблюдается свечение, возникающее при пластической деформации кристаллов, связанное с рекомбинацией электронов, захваченных с F -центров движущимися дислокациями, с дырочными центрами (см. обзор [3]). Энергия активации ДЛ мала (≤ 0.1 эВ). Она представляет собой энергетическую щель между уровнем F -центра и дислокационным состоянием, в которое захватывается электрон. Поскольку энергетические уровни F -центров расположены примерно на 2 эВ ниже дна зоны проводимости и энергия активации ДЛ мала, то дислокационные состояния, проявляющиеся в ДЛ, расположены почти на той же глубине, что и F -центры.

Состояния, проявляющиеся в ДЛ, иногда интерпретируют как состояния одномерных дислокационных зон, отщепляющихся от зоны проводимости. Такая интерпретация вступает в противоречие с результатами экспериментов [4] по инфракрасному гашению ФПЭ. Согласно [4], энергия оптической ионизации электрона, захваченного на дислокации в NaCl, близка к 0.7 эВ, т. е. состояния, проявляющиеся в ФПЭ и ДЛ, отличаются по энергии почти в три раза. Для объяснения этого различия авторы ра-

боты [4] высказали предположение, что с ядром дислокации в ЩГК связано несколько дислокационных зон с различными энергиями. При этом оставался открытым вопрос о природе различных дислокационных зон.

В данной работе сделана попытка объяснения состояний, проявляющихся в ДЛ и ФПЭ, в рамках единой модели. Предполагается, что в ДЛ и ФПЭ участвуют различные состояния, связанные с одной дислокационной зоной. В то время как в ФПЭ проявляются состояния самой зоны, в ДЛ участвуют состояния, отщепляющиеся от дислокационной зоны под действием возмущения, создаваемого анионной вакансией, возникающей после захвата электрона F -центра на дислокацию.

2. В настоящее время еще не существует адекватного метода расчета электронных состояний в ядре дислокации. Такие состояния сильно локализованы в направлениях, перпендикулярных оси дислокации, и для их расчета следует, вообще говоря, применять молекулярные методы. Однако для применения молекулярных методов необходимо ясное понимание структуры кристаллического поля в области ядра дислокации, которое пока еще отсутствует. Кроме того, молекулярные модели способны дать хорошие результаты только для энергий внутрицентровых переходов, в то время как положение локальных уровней относительно состояний объемных зон описывается плохо [5]. Все это в полной мере относится и к дислокациям. Даже в ковалентных полупроводниках, для которых выполнены десятки расчетов электронной структуры дислокаций, положение локальных уровней ядер дислокации, рассчитанное в молекулярных моделях, отличается от экспериментального в три-четыре раза [6].

В таких условиях единственным методом определения электронной структуры дислокаций в ЩГК является метод эффективной массы, основанный на континуальном приближении. Хотя применение этого метода к центрам малого радиуса трудно обосновать, численные расчеты обычно дают разумные результаты даже в тех случаях, когда энергия связи электрона сравнима с шириной запрещенной зоны, а радиус связанного состояния близок к межатомному (см., например, [7-9]).

Поле ядра дислокации будем описывать модельным потенциалом

$$U_d(\rho) = -U_0 \exp(-\rho^2/b^2), \quad (1)$$

где b — величина вектора Бюргера дислокации. Потенциал (1) был впервые введен Ортенбергом [10] при исследовании электронной структуры дислокаций в магнитном поле и в дальнейшем использовался при расчетах состояний дислокационных поляронов [11] и экситонов [12]. В ЩГК амплитуду потенциала (1) можно представить в виде $U_0 = \delta C_m (e_0^2/r_0)$, где r_0 — расстояние между ионами, δC_m — изменение постоянной Маделунга при переходе из объема кристалла на дислокацию. Расчеты [2] показывают, что в кристаллах с решеткой типа NaCl для краевой и винтовой дислокаций значения δC_m соответственно равны 0.123 и 0.3. Если эффективный заряд ионов z_i отличается от единицы, то $U_0 = z_i \delta C_m (e_0^2/r_0)$.

Электрон, локализованный на дислокации, взаимодействует с наводимой им инерционной поляризацией и превращается в дислокационный полярон. Энергия термической ионизации полярона определяется минимумом функционала [13]

$$J_d[\Psi_d] = \frac{\hbar^2}{2m_e} \int |\text{grad } \Psi_d|^2 dV + \int U_d(\rho) \Psi_d^2 dV - U_p[\Psi_d], \quad (2)$$

где m_e — эффективная масса электрона, Ψ_d — вариационная функция,

$$U_p[\Psi_d] = \frac{e_0^2}{2\epsilon} \iint \frac{\Psi_d^2(\mathbf{r}_1) \Psi_d^2(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} dV_1 dV_2 \quad (3)$$

— энергия взаимодействия электрона с инерционной поляризацией; $\epsilon = (\epsilon_\infty^{-1} - \epsilon_0^{-1})^{-1}$; $\epsilon_0, \epsilon_\infty$ — низко- и высокочастотные значения диэлектрической проницаемости.

Одной из пробных вариационных функций, хорошо описывающих состояние полярона в объеме кристалла, является водородоподобная функция [13]

$$\Psi_v(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_p^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_p}\right). \quad (4)$$

Поле дислокации (1) деформирует сферически-симметричное состояние (4). Поэтому волновую функцию электрона на дислокации выберем в виде водородоподобной орбитали

$$\Psi_d(\rho, z) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_{\parallel} a_{\perp}^2}} \exp\left(-\sqrt{\frac{\rho^2}{a_{\perp}^2} + \frac{z^2}{a_{\parallel}^2}}\right), \quad (5)$$

вытянутой вдоль оси дислокации ($a_{\parallel} > a_{\perp}$). Используя функцию (5), выражения (2), (3) можно представить в виде

$$J_d(a_{\perp}, a_{\parallel}) = \frac{\hbar^2}{3m_e} \left(\frac{1}{a_{\perp}^2} + \frac{1}{2a_{\parallel}^2}\right) - U_0 \frac{b^2}{a_{\perp}^2} \exp\left(\frac{b^2}{2a_{\perp}^2}\right) W_{-1, 1/2}\left(\frac{b^2}{a_{\perp}^2}\right) - U_p(a_{\perp}, a_{\parallel}), \quad (6)$$

$$U_p(a_{\perp}, a_{\parallel}) = 16 \frac{e_0^2}{\epsilon a_{\parallel}} \int_0^{\infty} \frac{dx}{f} \left\{ \frac{x}{f(x^2 - f^2)} + \frac{3}{4f} \left[\frac{2f+x}{(x+f)^2} + \frac{2f-x}{(x-f)^2} \right] + \frac{2f+x}{(x+f)^2} \left[\frac{2f+x}{(x+f)^2} + \frac{2f-x}{(x-f)^2} \right] \right\}. \quad (7)$$

где $f(x) = \sqrt{4 + x^2(a_{\perp}^2/a_{\parallel}^2)}$, $W_{\alpha, \beta}(x)$ — функция Уиттекера.

Определим состояния дислокационного полярона в NaCl, в котором $m_e = 0.54m_0$, $\epsilon_0 = 5.62$, $\epsilon_{\infty} = 2.25$, $r_0 = 2.82 \text{ \AA}$, $b = 3.99 \text{ \AA}$, $Z_i = 0.935$ (по Филлипсу). Минимизация функционала (6) показывает, что энергии термической ионизации поляронов, локализованных на краевой и винтовой дислокациях, соответственно равны $E_T^{(l)} = 0.198$ и $E_T^{(s)} = 0.580$ эВ. Энергии поляризации (7) $U_p^{(l)} = 0.296$, и $U_p^{(s)} = 0.392$ эВ. Поэтому энергии оптической ионизации дислокационных поляронов в состоянии зоны проводимости $E_{0n} = E_T + U_p$ равны $E_{0n}^{(l)} = 0.434$ и $E_{0n}^{(s)} = 0.972$ эВ.

Значение $E_{0n}^{(s)}$ сопоставимо с экспериментальным $E_{0n} = 0.7$ эВ [2]. Можно указать возможные пути дальнейшего улучшения согласия теории с экспериментом. Как известно [5], применение континуального приближения к центрам малого радиуса обычно приводит к преувеличению боли поляризационных эффектов. Поэтому следует ожидать, что учет дискретной структуры ядра дислокации приведет к уменьшению значений $U_p^{(s)}$, $E_{0n}^{(s)}$ и, следовательно, к уменьшению различия между $E_{0n}^{(s)}$ и $E_{0n}^{(l)}$.

С другой стороны, можно предположить, что в условиях опытов [4] дислокационный полярон не сразу возбуждается в состоянии зоны проводимости, а после поглощения света вначале переходит в возбужденное состояние на дислокации, а лишь затем термически активизируется в зону проводимости. Подобные двухступенчатые переходы возникают, например, при возбуждении F - и K -полос F -центров. Возбужденные состояния полярона на дислокации обусловлены его локализацией полем деформационного потенциала. Как показали расчеты [11], на дислокации в KCl возбужденные состояния полярона лежат примерно на 0.2 эВ ниже дна зоны проводимости. Если считать, что в NaCl возбужденные состояния дислокационных поляронов такие же, как и в KCl, то оптические переходы в эти состояния будут происходить при энергиях, близких к наблюдаемым в ФПЭ [4].

3. ДЛ связана с захватом электрона с F -центра на движущиеся дислокации. Кроме поля дислокации (1), на захваченный электрон действует поле анионной вакансии, возникшей после ионизации F -центра. По отношению к F -центру состояния электрона, локализованного на дислокации вблизи анионной вакансии, являются возбужденными. Как показал Фаулер [14], возбужденные состояния F -центров в ЩГК хорошо описываются кулоновским потенциалом

$$U_c(r) = -e_0^2/\epsilon(r)r,$$

в котором диэлектрическая проницаемость ϵ зависит от расстояния до центра вакансии. В наших обозначениях

$$\frac{1}{\epsilon(r)} = \frac{1}{\epsilon_s} + \frac{1}{2\bar{\epsilon}} \left[\exp(-v_l r) + \exp\left(-\frac{2r}{r_0}\right) \right],$$

где $V_l = \sqrt{2m_e \omega_{LO}/\hbar}$ — обратный радиус полярона, ω_{LO} — частота продольных оптических фононов. С учетом заряда ионов z_i поле вакансии равно

$$U_c(r) = -z_i e_0^2/\epsilon(r)r. \quad (8)$$

Энергия термической ионизации дислокационного полярона, находящегося в поле анионной вакансии (8), определяется минимумом функционала

$$\begin{aligned} J_{ca}[\Psi_d] = J_d[\Psi_d] + \int U_c(r) \Psi_d^2 dV = J_d(a_{\perp}, a_{\parallel}) - \frac{8z_i e_0^2}{\epsilon_0 R} \left\{ \int_0^{\infty} \frac{dx J_0(x)}{(4 + (x^2 a_{\parallel}^2/R^2))^{3/2}} \times \right. \\ \times \frac{(x(a_{\parallel}/R) + 2\sqrt{4 + x^2(a_{\parallel}^2/R^2)})}{[x(a_{\parallel}/R) + \sqrt{4 + x^2(a_{\parallel}^2/R^2)}]^2} + \frac{\epsilon_0}{2\pi\bar{\epsilon}} \sum_{k=1}^2 \left[\int_0^{\infty} \frac{dx K_0(\sqrt{x^2 + \delta_k^2} R)}{\sqrt{4 + x^2(a_{\parallel}^2/R^2)}} \times \right. \\ \times \int_0^{R/a_{\perp}} dy y^2 I_0\left(y \frac{a_{\perp}}{R} \sqrt{x^2 + \delta_k^2} R\right) K_1\left(y \sqrt{4 + x^2 \frac{a_{\parallel}^2}{R^2}}\right) + \int_0^{\infty} \frac{dx I_0(\sqrt{x^2 + \delta_k^2} R)}{\sqrt{4 + x^2(a_{\parallel}^2/R^2)}} \times \\ \left. \left. \times \int_{R/a_{\perp}}^{\infty} dy y^2 K_0\left(y \frac{a_{\perp}}{R} \sqrt{x^2 + \delta_k^2} R\right) K_1\left(y \sqrt{4 + x^2 \frac{a_{\parallel}^2}{R^2}}\right) \right] \right\}. \quad (9) \end{aligned}$$

Здесь $J_d(a_{\perp}, a_{\parallel})$ — функционал (6), описывающий состояния полярона на дислокации; $\delta_1 = v_l$; $\delta_2 = 2/r_0$; R — расстояние между вакансией и дислокацией, $J_0(x)$, $I_0(x)$ — функции Бесселя от действительного и мнимого аргументов; $K_0(x)$, $K_1(x)$ — функции Макдональда.

Опыты по ДЛ показывают, что движущиеся дислокации эффективно захватывают электроны с F -центров, расположенных на расстоянии, близком к межионному от оси дислокации [3]. Поэтому будем считать $R = r_0$. Тогда минимизация функционала (9) в NaCl при $\hbar\omega_{LO} = 32.2$ мэВ показывает, что уровень, отщепляемый от дна дислокационной зоны в поле анионной вакансии, имеет потенциал термической ионизации, равный 1.7 эВ. Потенциал термической ионизации F -центра в NaCl равен 1.95 эВ [15], т. е. энергия активации термического захвата электрона с F -центра на дислокацию равна $U_a = 0.25$ эВ. Рассчитанное значение U_a сопоставимо с экспериментальным $U_a^{\text{эсп}} = 0.1$ эВ [3]. Согласие с экспериментом можно улучшить, если учесть, что в упругом поле дислокации уровни F -центра способны сместиться вверх на величину, близкую к 0.1 эВ [16].

Таким образом, предложенная модель позволяет в рамках единого подхода описать дислокационные состояния, проявляющиеся в ФПЭ и ДЛ ЩГК.

Список литературы

- [1] Губанов А. И. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 3. С. 730—732.
- [2] Кусов А. А., Клинггер М. И., Закревский В. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 7. С. 67—69.
- [3] Ossipyan Y. A., Shmurak S. Z. // Defects in Insulating Crystals / Ed. V. M. Tuchkevich, K. K. Shvarts. Proc. Intern. Conf. Riga, 1981. P. 135—160.
- [4] Ермаков Г. А., Надгорный Э. М. // Письма в ЖЭТФ. 1971. Т. 14. № 1. С. 45—49.
- [5] Эварестов Р. А., Котомин Е. А., Ермошкин А. Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Рига, 1983. 288 с.
- [6] Heggie M. I., Jones R., Lister G. M. S., Umerski A. // Proc. 6th Intern. Sympos. on the Structure and Properties of Dislocations in Semiconductors. Oxford, 1989. 4 p.
- [7] Pantelides S. // Rev. Modern Phys. 1978. V. 50. N 4. P. 797—858.

- [8] Niculescu E., Marian P. Popescu I. M. // Rev. Roum. Phys. 1985. V. 30. N 9. P. 779—787.
- [9] Аверкиев Н. С., Белорусец Е. Д., Имамов Э. З., Рсбане Ю. Т. // ФТП. 1989. Т. 23. № 7. С. 1193—1198
- [10] Ortenberg M. // Phys. St. Sol. (b). 1973. V. 60. N 1. P. 273—280.
- [11] Молоцкий М. И. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 5. С. 1204—1206.
- [12] Кленова Т. В., Молоцкий М. И. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 3125—3127; ФТП. 1986. Т. 20. № 3. С. 472—476.
- [13] Пекар С. И. Избранные труды. Киев, 1988. С. 45—139.
- [14] Fowler W. B. // Phys. Rev. 1964. V. 135. N 6A. P. 1725—1732.
- [15] Толыго К. Б., Штаерман Э. Я. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 8. С. 2383—2387.
- [16] Ермаков Г. А., Надгорный Э. М. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 4. С. 1277—1280.

Воронежский государственный университет
им. Ленинского комсомола

Поступило в Редакцию
12 марта 1990 г.